

N° d'ordre : 42505

Université Lille 1 - Sciences et Technologies
Laboratoire Unité Matériaux Et Transformations
École 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

Étude expérimentale et in situ du mécanisme de transformation perovskite / post-perovskite et de sa cinétique dans le manteau terrestre.

par

Langrand Christopher

A soutenir le 20 décembre 2017 devant la commission d'examen composée :

AGNÈS DEWAELE	CEA-DAM, Arpajon	(Rapporteur)
NATHALIE BOLFAN-CASANOVA	CNRS, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand	(Rapporteur)
JANNICK INGRIN	CNRS, Université de Lille	
JONATHAN WRIGHT	ESRF, Grenoble	
JEAN-PHILIPPE PERRILLAT	Université de Lyon	
NADÈGE HILAIRET	CNRS, Université de Lille	(Co-encadrante)
SÉBASTIEN MERKEL	Université de Lille	(Directeur de Thèse)

N° d'ordre : 42505

Université Lille 1 - Sciences et Technologies
Laboratoire Unité Matériaux Et Transformations
École 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

**Étude expérimentale et in situ du mécanisme de
transformation perovskite / post-perovskite et de sa
cinétique dans le manteau terrestre.**

par

Langrand Christopher

A soutenir le 20 décembre 2017 devant la commission d'examen composée :

AGNÈS DEWAELE	CEA-DAM, Arpajon	(Rapporteur)
NATHALIE BOLFAN-CASANOVA	CNRS, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand	(Rapporteur)
JANNICK INGRIN	CNRS, Université de Lille	
JONATHAN WRIGHT	ESRF, Grenoble	
JEAN-PHILIPPE PERRILLAT	Université de Lyon	
NADÈGE HILAIRET	CNRS, Université de Lille	(Co-encadrante)
SÉBASTIEN MERKEL	Université de Lille	(Directeur de Thèse)



Résumé

Aux conditions de pression et température de la couche D'', située à 2700 km de profondeur sous la surface terrestre, la Bridgmanite (Pv), le minéral le plus abondant dans le manteau profond, se transforme en sa phase de haute pression, (Mg,Fe)SiO₃ post-perovskite (pPv). Cette transformation de phase est souvent évoquée pour expliquer les différentes anomalies et discontinuités des ondes sismiques au sein de la couche D''. Toutefois, nous manquons d'information sur les détails de cette transformation. L'objectif de cette thèse fut d'améliorer notre compréhension du mécanisme de transformation Pv / pPv et d'en étudier la cinétique.

Pour cela, j'ai utilisé la cristallographie multigrains, une méthode qui permet de caractériser des centaines de cristaux in situ dans un matériau polycristallin. Le manuscrit commence par une démonstration de la fiabilité de cette méthode pour des expériences aux conditions extrêmes de pression.

Je décris ensuite l'étude expérimentale du mécanisme de transformation Pv/pPv avec l'analogue structural NaCoF₃. Je trouve que ce mécanisme est martensitique pour le sens Pv vers pPv et reconstructif au retour. Je discute également leurs impacts sur la microstructure au sein de la couche D''. Par la suite, je présente l'étude cinétique de cette transformation dans la composition (Mg_{0,86},Fe_{0,14})SiO₃ et j'extrapole nos données afin de contraindre la dynamique et la cinétique de cette transformation aux conditions P/T de la couche D'', en tenant compte de la pression, de la température, et de la taille de grains.



Abstract

The radial seismic structure of the earth is marked by a sharp transition about 200 km above the core-mantle boundary. This defines the top of the region called the D'' layer. Moreover, at these P/T conditions, Bridgmanite (Pv), the main lower mantle mineral, transforms into its high-pressure phase, (Mg,Fe)SiO₃ post-perovskite (pPv). This phase transition has received considerable interest due to its thermodynamic properties, the induced textures and microstructures that seem to explain many of the seismic anomalies of the D'' layer. However, its thermodynamic properties and transformation mechanisms are not very well known. The main purpose of this thesis was to investigate the Pv/pPv phase transition and its kinetics.

To do so, we used a novel method, called Multigrain Crystallography, to characterize in-situ hundreds of crystals in a polycrystalline material. The reliability of the method for experiments under extreme conditions is tested in the first part of this manuscript.

I then focus on the Pv/pPv phase transition mechanism on a structural analog of composition NaCoF₃. I determine that the Pv to pPv transformation is martensitic and that the reverse transformation is reconstructive. Their impacts on the D'' layer microstructure are also discussed.

Finally, I explore the kinetics of the (Mg_{0,86},Fe_{0,14})SiO₃ Pv to pPv transition by time-series experiments. Moreover, based on our data, I present two possible kinetic models that include the effect of pressure, temperature, and grain size. These models have important implications to constrain the dynamics and kinetics of the Bridgmanite to pPv transition at the D'' layer P/T conditions.



Remerciements

Tout d’abord, je voudrais remercier mon jury de thèse : Agnès Dewaele et Nathalie Bolfan-Casanova d’avoir accepté d’être rapporteurs ainsi que Jonathan Wright et Jean-Philippe Perrillat pour avoir été examinateurs de ces travaux. Enfin, merci à Jannick Ingrin d’avoir aimablement accepté de présider mon jury de thèse. Les commentaires, que j’ai reçu pendant et après ma soutenance, ont été très constructifs.

Je tiens à remercier particulièrement mes encadrants de thèse : Sébastien Merkel et Nadège Hilaret. Cette thèse n’aurait pas pu aboutir sans vos suggestions. Vous avez su me re-cadrer quand il le fallait tout en me faisant confiance sur d’autres points.

Nadège, je tiens à te remercier pour nos discussions, ton écoute ainsi que tes conseils scientifiques et humains qui ont su, au moment opportun, m’aider et me remettre d’aplomb. Tu as su être patiente avec moi lors de l’écriture de la thèse mais aussi me rassurer sur mes talents d’écrivain. Merci aussi pour tout ces bons moments, notamment au synchrotron.

Ce travail n’aurait jamais pu aboutir sans toi, Seb. Quand c’était nécessaire, tu as su m’indiquer la bonne route à prendre tout en calmant ma curiosité et ma grande volonté à me disperser. Le succès de cette thèse n’aurait pu avoir lieu sans ta grande disponibilité, ta réactivité avec une certaine efficacité ainsi que la confiance que tu as su placé en moi. J’ai énormément grandi grâce à toi. Je n’oublierai pas, non plus, nos moments passés aux synchrotrons. Ces moments, apéro, discussion et travail, avec Denis, que je tiens aussi à remercier, ont été humainement d’une grande valeur.

Encore un grand Merci!!! C'est grâce à toi que je suis ce que je suis maintenant !

Je remercie aussi Jette Oddershede et Joel Bernier pour nos discussions constructives sur la Cristallographie multigrains. Je tiens également à remercier Carmen Sanchez-Valle pour nos discussions scientifiques mais aussi artistiques ainsi que pour ma correction du Blogpost au synchrotron. Ce Blogpost m'a permis de recevoir le prix Jamieson à l'AGU.

Je tiens à remercier Alexandre Legris (Directeur de l'UMET au moment de mon inscription en thèse) de m'avoir accueilli au Laboratoire. Merci aussi à la région et l'Université de Lille d'avoir financé ces travaux de thèse.

Un énorme merci au membre du Bureau 210 : Maroua, Marine, Adélina, Huan, Ahmad, Boris, François, Nils, Antoine (que l'on peut considérer comme un 210 i et guillaume. Nos moments que l'on a passé ensemble ont été pour moi très salvateur et très amusant. Pour les ex-210, vous avez su me guider au début et surtout me former aux fléchettes et autres jeux... Pour le reste, je vous souhaite plein de courage pour la suite puisqu'il en faut !! Si vous recherchez des moments de détente, je vous conseille "cielmondoctort". Merci aussi aux métallurgistes et surtout Jérôme et Marc-Antoine pour m'avoir accueilli au sein de votre salle café, sans oublier, nos discussions que j'ai particulièrement apprécié!! Je vous souhaite une très bonne continuation.

Merci à Ahmed pour nos discussions très constructives et nos parties de fléchettes. Il te reste pas mal de choses à apprendre. Aussi, je laisse Pierre Marie le soin de continuer ta formation.

Un remerciement tout spécial à Pierre-Marie qui a égayé mes journées aux travers de nombreuses, nombreuses... nombreuses parties de fléchettes. Je pense que l'ensemble de l'étage peut l'attester. J'ai réussi ma mission de formation et je peux enfin te transmettre le flambeau. En plus de ça, tu as été très disponible, toujours partant pour aller boire un verre et profiter du monde extérieur. Merci MEC!!!! Tu es un mec en OR massif. Je te souhaite aussi beaucoup de bonheur et de réussite pour la suite. Je sais que tu ira loin !!

CHAPITRE 0. REMERCIEMENTS

Docteur Clément!!! Je tiens à te remercier car tu as su m'accompagner depuis le master jusqu'au Doctorat. Nous avons pu avoir notre diplôme la même année et c'était avec une grande joie que l'on a pu passé des moments inoubliables. J'ai amélioré mes connaissances sur les vins comme il se doit grâce à toi. Ta maison a été un super lieu de réconfort, de soirée, de joie, de licorne et autres. Aussi, je tiens à remercier ton choix judicieux de cette maison à Marbrerie. Encore Félicitation, Merci et Bon courage pour l'Allemagne!!!

Je ne peux remercier tout le monde sans faire un paragraphe spécial pour toi, Audrey!! Tu as été là depuis le tout début! (même si on s'est perdu de vue, un peu, au milieu) Depuis ce début, tu es particulière pour moi! Notre amitié s'est préservée et tu as toujours été là pour moi! J'espère l'avoir été tout autant pour toi. Nos discussions, nos regards subtils où on se comprend sans se parler et nos moments passés ensemble ont rendu encore plus agréable nos moments au labo et en dehors. C'est bon on peut le dire : Nous sommes Docteur!!!! On peut maintenant voler de nos propres ailes et tourner la page. Par contre, une page qui ne se tournera pas et qui ne cessera pas de se remplir c'est celle de notre amitié!!! Merciii Audrey!!

Je tiens aussi à remercier ma tendre amour pour ses moments de bonheur et de soutiens tout au long de cette thèse. Tu as su être patiente lorsque ça n'allait pas et que je râlais. Tu étais aussi toujours compréhensive. Je n'ai, certes, pas assez de mots pour te remercier comme il se doit mais je vais rester simple ici. Merci!

Je remercie ma famille d'accueil qui ont su me donner des bases solides afin de réussir dans la vie! Je suis heureux de vous avoir connu! Merci d'avoir cru en moi dès le début.

Je n'ai clairement pas assez d'une thèse pour remercier tout le monde comme il se doit. Aussi, si je vous ai oublié, sachez que je remercie énormément toutes les personnes qui ont de près ou de loin participé à cette thèse et à mon bien être au laboratoire. MERCI!!!

Table des matières

Résumé	iii
Remerciements	vii
Remerciements	vii
Introduction Générale	1
1 La transformation perovskite / post-perovskite	5
1.1 La Terre profonde	5
1.1.1 Structure interne de la Terre	5
1.1.2 Minéralogie de la Terre profonde	8
1.1.3 Anisotropie sismique	9
1.1.4 La couche D''	12
1.2 La transformation perovskite / post-perovskite	14
1.2.1 Structure cristalline de la bridgmanite et de la post-perovskite	14
1.2.2 Diagramme de phase	15
1.2.3 Frontière d'existence des phases	18
1.3 Analogues structuraux	19

1.3.1	Facteur de tolérance	20
1.3.2	Inclinaison des octaèdres	22
1.3.3	Rapport axiaux	24
1.3.4	Les analogues fluorés	24
1.4	Mécanismes de transformation de phase	25
1.4.1	Mécanisme restructif	26
1.4.2	Mécanismes displacifs	26
1.4.3	Comparaison entre les mécanismes proposés	30
1.5	Cinétique de transformation de phase	30
1.5.1	Cinétiques des transformations restructives	33
1.5.2	Cinétiques des transformations martensitiques	35
1.5.3	Comparaison entre les modèles	38
2	Méthodes Expérimentales	39
2.1	Cellule à enclumes de diamant	41
2.1.1	Description	41
2.1.2	Indentation	42
2.2	Confinement de l'échantillon	43
2.3	Mesure de la pression	45
2.3.1	Le rubis	45
2.3.2	Les équations d'état	46
2.4	Chauffage en cellule diamant	48
2.4.1	Manchon chauffant	49
2.4.2	Chauffage interne	49
2.4.3	Chauffage laser	51

2.5	Mesure de température	53
2.5.1	Le thermocouple	53
2.5.2	Spectro-radiométrie	54
2.6	Origines de nos échantillons	55
2.6.1	Enstatite naturelle	55
2.6.2	NaCoF ₃	57
2.7	La diffraction des rayons X	58
2.7.1	Présentation	58
2.7.2	Diffraction d'un monocristal	60
2.7.3	Diffraction d'une poudre	61
2.7.4	Cas intermédiaire : la diffraction multigrains	65
3	Diffraction multigrains en cellules à enclumes de diamant	67
3.1	Principe et Géométrie	69
3.1.1	Principe	69
3.1.2	Géométrie	70
3.2	Illustration : MgSiO ₃ à 135 GPa	73
3.2.1	Échantillon	73
3.2.2	Collecte sur synchrotron	73
3.2.3	Filtrage des données	74
3.2.4	Extraction des taches de diffraction	76
3.2.5	Assignment des vecteurs de diffraction	77
3.3	Test de la capacité d'indexation	79
3.3.1	Introduction	79
3.3.2	Simulation des données de cristallographie à haute pression	79

3.3.3	Extraction des taches et assignation des vecteurs de diffractions	81
3.3.4	Indexation de grains	82
3.4	Résultats des simulations	85
3.4.1	Nombre de vecteurs de diffractions	86
3.4.2	Efficacité d'indexation des grains	87
3.4.3	Erreurs d'orientation	89
3.4.4	Erreurs de position	91
3.4.5	Impact du domaine de rotation angulaire	92
3.5	Application aux données expérimentales	93
3.5.1	Nouvelle Procédure d'indexation	93
3.5.2	Analyse des résultats expérimentaux	95
3.6	Extraction de microstructure	97
3.6.1	Microstructure d'un échantillon en cellule diamants	97
3.6.2	Séparation de la contribution des grains et de la matrice fine	98
3.6.3	Extraction des volumes de grains	102
3.7	Discussion	106
3.7.1	Capacité d'indexation	106
3.7.2	Erreur angulaire	107
3.7.3	Erreur de position	108
3.7.4	Effet de l'ouverture et du pas angulaire	109
3.7.5	Capacité d'extraction des volumes des grains	110
3.8	Conclusion	111
4	Le mécanisme de transformation perovskite/post-perovskite	113
4.1	Méthodes expérimentales	115

TABLE DES MATIÈRES

4.1.1	Montage expérimental	115
4.1.2	Extraction des données	116
4.1.3	Évolution de la proportion en grains et en matrice fine	119
4.1.4	Sélection des données pour l'étude du mécanisme de transformation	121
4.2	La transition perovskite vers post-perovskite dans NaCoF_3	122
4.2.1	Microstructures	122
4.2.2	Orientations des grains	124
4.2.3	Mécanisme de transformation	125
4.2.4	Distribution des volumes de grain	128
4.3	La transition post-perovskite vers perovskite dans NaCoF_3	130
4.3.1	Microstructures	130
4.3.2	Orientations des grains	131
4.3.3	Mécanisme de transformation inverse	133
4.3.4	Distribution des volumes de grain	134
4.4	Discussion	136
4.4.1	Mécanismes de transformation	136
4.4.2	Transformation directe	137
4.4.3	Transformation inverse	137
4.5	Mise en contexte : application à la couche D''	139
4.5.1	À l'approche de la couche D''	140
4.5.2	Au sein de la couche D''	141
4.5.3	Après la couche D''	142
4.6	Conclusion	143

5	Cinétique de Transformation dans $(\text{Mg}_{0,86}, \text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$	145
5.1	Introduction	145
5.2	Méthodes expérimentales	146
5.2.1	Montage expérimental	146
5.2.2	Mesure et analyse de diffraction des rayons X	148
5.3	Résultats	149
5.3.1	Proportions en phases en fonction du temps	150
5.3.2	Construction des diagrammes d'avancement $\xi(t)$	153
5.3.3	Correction du mouvement de l'échantillon	155
5.3.4	Diagramme P/T	158
5.3.5	Extraction de l'énergie d'activation apparente	160
5.4	Analyse cinétique	161
5.4.1	Frontière de coexistence de phases	161
5.4.2	Suppression	162
5.4.3	Cas du mécanisme de nucléation-croissance	163
5.4.4	Cas du mécanisme martensitique	165
5.5	Discussion	167
5.5.1	Effet de la frontière d'existence des phases	167
5.5.2	Limites du modèle d'Avrami	168
5.5.3	Pertinence de nos modèles	171
5.5.4	Effet de la taille de grains	174
5.5.5	Atténuation sismique	175
5.6	Conclusion	177
	Conclusion Générale	179

TABLE DES MATIÈRES

Liste des figures	194
Article	195
Bibliographie	207

Introduction Générale

La dynamique du manteau terrestre est à l'origine des grands processus géologiques qui affectent la surface de la Terre, comme les mouvements de la tectonique des plaques, les séismes et de la plupart des volcans. Ces événements sont la conséquence d'un flux de chaleur terrestre créant des mouvements de convection afin de dissiper son énergie thermique. Ces mouvements convectifs pourraient avoir leurs origines dans la couche limite à l'interface noyau-manteau de la Terre dont la structure est tout aussi complexe que la croûte terrestre. Cette couche limite, appelée couche D'', est située autour de 2700 km de profondeur. Il y règne des conditions extrêmes de pression et de température. Des méthodes indirectes telles que la sismologie, les simulations ou encore la pétrologie expérimentale nous permettent d'étudier plus en détails la structure et la composition de cette couche inaccessible.

En 2004, la pétrologie expérimentale ainsi que les simulations ont découvert que la Bridgmanite, le minéral le plus abondant dans le manteau profond terrestre, de structure perovskite, se transforme en une phase de plus haute pression, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ post-perovskite. Cette transformation de phase serait alors responsable des différentes anomalies observées au sein de la couche D'' par les études sismiques, telle que des discontinuités et anisotropies de vitesses de propagation des ondes. L'origine exacte de cette anisotropie n'est pas encore bien comprise. En effet, celle-ci pourrait être induite par un héritage de texture due à cette transformation de phase ou des déformations potentiellement importantes dans cette couche limite, créant des orientations préférentielles.

Il semble donc indispensable de déterminer les propriétés thermodynamiques, les propriétés rhéologiques, les mécanismes et les cinétiques de transformation de phase perovskite / post-perovskite. Les conditions de pression et de température de cette transformation étant extrêmes, la détermination de ces propriétés se heurte à des difficultés techniques importantes, d'autant plus que la phase post-perovskite est instable aux conditions ambiantes. L'objectif principal de cette thèse est d'améliorer notre compréhension du mécanisme de transformation perovskite / post-perovskite et d'en étudier la cinétique par des méthodes expérimentales.

Le premier chapitre du manuscrit est consacré à la description de la terre profonde, plus particulièrement la minéralogie, l'anisotropie sismique et la couche D". Sont aussi introduits l'état actuel de nos connaissances sur la transformation bridgmanite / post-perovskite, les mécanismes de transformation perovskite / post-perovskite et les cinétiques de ces différents mécanismes. Nous présenterons au cours du Chapitre 2 les techniques expérimentales employées. Toutefois, ces techniques étant insuffisantes pour la détermination des propriétés étudiées, nous avons utilisé une nouvelle technique qui a émergé depuis quelques années, appelée cristallographie multigrains. Cette technique rend possible la caractérisation de la position, la morphologie, l'orientation et le champ de déformation de grains au sein d'un échantillon polycristallin. Étant une technique généralement réalisée sous des conditions ambiantes et n'étant adaptée que depuis peu aux conditions extrêmes, nous avons réalisé une étude approfondie de la fiabilité de cette technique lors de cette thèse. Nous avons aussi développé celle-ci afin d'extraire plus d'informations concernant la microstructure de nos échantillons. Cette démarche sera développée dans le Chapitre 3.

Par la suite, nous avons appliqué cette technique à un analogue structural, NaCoF_3 facilitant l'étude du mécanisme de transformation perovskite / post-perovskite. En effet, l'analogie structural réalise le même type de transformation de phase que $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ au sein de la couche D", mais à plus basse pression et plus basse température, rendant son étude plus accessible (Chapitre 4).

Finalement, au Chapitre 5, nous réaliserons une étude cinétique de cette transformation de phase avec $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ par diffraction des rayons X. Nous discuterons les implications de nos résultats pour la couche D”.

Chapitre 1

La transformation perovskite / post-perovskite

1.1 La Terre profonde

1.1.1 Structure interne de la Terre

La Terre est une planète en mouvement perpétuel générant des activités comme les séismes, les tsunamis ou encore le volcanisme. Ces événements sont la conséquence d'un flux de chaleur terrestre créant des mouvements de convection afin de dissiper son énergie thermique. Pour déterminer et comprendre les processus géologiques qui nous affectent, nous utilisons plusieurs sources d'information. Parmi celles-ci, la sismologie et la pétrologie nous permettent d'étudier plus en détails la structure et la composition de la Terre interne.

Dans une version simplifiée, nous savons que la Terre est semblable à une sphère organisée en plusieurs couches concentriques superposées interagissant entre elles. Parmi ces couches, la croûte et une partie du manteau sont accessibles aux géologues qui, grâce à de nombreuses manifestations géologiques comme les éruptions volcaniques, peuvent étudier directement la dynamique de la partie supérieure de la Terre. En effet, ces manifestations permettent la remontée à la surface d'échantillons provenant du manteau supérieur qui peuvent être analysés par la suite. Toutefois,

au-delà de 300 km de profondeur, nous ne disposons pratiquement pas d'information directe sur la composition de la Terre.

La compréhension de la géodynamique de l'intérieur de la Terre doit donc se faire par des moyens détournés. Un de ces moyens employés est la sismologie qui est un outil de visualisation et de caractérisation. En effet, grâce à l'étude des vitesses de propagation des ondes sismiques qui parcourent l'ensemble de la planète, on peut obtenir de nombreuses informations telles que la densité ou encore des propriétés élastiques.

La sismologie a permis de déterminer que la Terre se subdivise en deux parties distinctes : le manteau et le noyau. Le manteau comprend plusieurs couches, le manteau supérieur de 20 à 410 km de profondeur, une zone de transition jusqu'à 610 km, et le manteau inférieur jusque ≈ 2900 km profondeur. Le noyau se subdivise aussi en deux parties, une partie externe liquide jusqu'à 5100 km de profondeur et une partie interne solide d'un rayon de 1220 km.

La figure 1.1 représente le modèle simplifié de notre vision actuelle de la Terre dont les conditions de pression et de température varient sur plusieurs ordres de grandeur entre la surface (10^5 Pa et 14°C) et le centre (365 GPa et $\approx 5000^\circ\text{C}$). Ce modèle repose sur l'étude des ondes de volumes qui sont de deux types : les ondes de compression aussi appelées longitudinales et les ondes de cisaillement. Les ondes de compression sont appelées "ondes P" comme "primary" puisqu'elles sont les plus rapides, possèdent une polarisation parallèle à la direction de propagation et peuvent se propager dans tout les milieux. Les ondes de cisaillement, ondes "S" comme "secondary" ne se propagent que dans les solides et ont une polarisation orthogonale à la direction de compression. Les ondes P, S et leurs vitesses respectives V_p et V_s dépendent des propriétés élastiques des matériaux, à savoir K_s le module d'incompressibilité adiabatique, μ le module de cisaillement, mais aussi ρ leur masse volumique, de la manière suivante :

$$V_P = \sqrt{\frac{4\mu/3 + K_s}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (1.1)$$

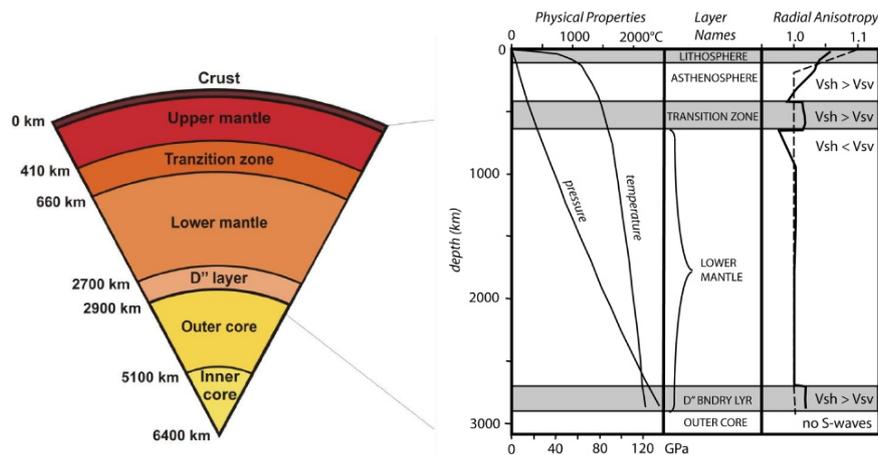


FIGURE 1.1 – Illustration représentant la structure simplifiée de la Terre interne avec ses différentes couches. Le schéma de droite a été extrait de l'article de (Mainprice et al., 2000) et le profil sismique radial correspond au modèle SP6-F de Montagner and Kennett (1996).

L'un des premiers et principal modèle sismologique complet, le modèle PREM (Preliminary Reference Earth Model) a été développé au début des années 1980 (Dziewonski and Anderson, 1981). Le modèle PREM donne un profil moyen, radial, des vitesses de propagation des ondes P et S. Les interfaces entre les différentes couches de la Terre sont alors mises en évidence par des sauts de vitesses sismiques qui correspondent à des changements de propriétés élastiques ou encore de densité. Les phases minéralogiques susceptibles d'être rencontrées peuvent alors avoir une évolution de structure, de chimie, d'arrangement ou de stabilité selon les conditions de pression et température auxquelles elle sont soumises. En plus des couches bien distinctes de la Terre, il existe aussi des zones où les vitesses de propagation des ondes sismiques sont plus lentes ou plus rapides que dans le modèle PREM, ce qui peut être annonciateur d'hétérogénéités thermiques et/ou compositionnelles.

Bien que l'on puisse extraire la pression, la gravité ou encore le profil radial de masse volumique à partir du profil radial de propagation des ondes P et S, le modèle PREM ne fournit pas le profil de température, appelé géotherme. Les estimations du géotherme reposent sur notre connaissance des moyens de transport de la chaleur et sur l'estimation de la température en des points précis, comme la température de solidification du fer à la pression correspondante à l'interface noyau liquide / noyau solide (Anzellini et al., 2013) .

1.1.2 Minéralogie de la Terre profonde

À travers les profils des ondes sismiques P et S, nous pouvons contraindre la nature des matériaux grâce aux propriétés physiques comme la masse volumique ou encore les propriétés élastiques. Toutefois, nous ne sommes pas en mesure d'apporter une réponse unique concernant la composition chimique et minéralogique. Il a donc fallu rechercher d'autres informations pouvant correspondre aux données issues des modèles sismiques.

Seule une partie du manteau et de la croûte sont accessibles au géologue et donnent partiellement accès à la nature minéralogique du manteau supérieur. Ces observations, essentiellement représentatives des 300 premiers kilomètres du manteau, sont principalement issues d'une famille de roche appelée peridotites et composées d'olivines $(\text{Mg,Fe})\text{Si}_2\text{O}_4$, de pyroxènes $(\text{Mg,Fe,Ca})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ et de grenats de formule structurale $(\text{Mg,Fe,Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (McDonough and Rudnick, 1998).

Il existe, toutefois, un autre type d'information concernant la minéralogie de la Terre profonde. Ce sont les inclusions minérales trouvées dans certains diamants (Sautter and Gillet, 1994; Gillet et al., 2002). Certains de ces assemblages minéralogiques contiennent de la magnésio-wüstite et du pyroxène et sont stables dans les conditions de la zone de transition (Harris et al., 1997). S'appuyant sur les compositions des nombreuses roches naturelles remontées du manteau supérieur, Green and Ringwood (1963) ont proposé un modèle de composition moyenne pour le manteau supérieur. Ce modèle s'appelle 'modèle pyrolitique'.

L'expérimentation sous hautes pressions et hautes températures a, en plus, permis d'élaborer un modèle minéralogique de la Terre interne. Ces expériences ont eu pour principe d'amener des assemblages minéralogiques représentatifs du manteau supérieur aux conditions extrêmes du manteau profond. C'est ainsi qu'ont été reliés, par exemple, les réflecteurs sismiques observés à 410, 520 et 670 km aux transformations de phase successives de l'olivine et de ses polymorphes aux plus hautes pressions et températures (Ringwood, 1956; Akimoto and Fujisawa, 1966).

D'autres modèles, par exemple basés sur des méthodes *ab initio* (Karato and

Karki, 2001), de physique statistique (Kieffer, 1979) et de thermodynamique (Ita and Stixrude, 1992; Ricard et al., 2005) ont également été proposés mais ne seront pas développés ici.

Concernant la minéralogie du manteau profond, l'hypothèse la plus probable serait que sa composition moyenne soit identique à celle du manteau supérieur. Aussi, vers 670 km de profondeur, les phases majeures de la zone de transition se transforment en un assemblage constitué de $(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})\text{O}_3$ de structure perovskite, de magnésio-wüstite et d'une perovskite calcique. Récemment, des expériences et des simulations ont montré une nouvelle transformation de phase pour la perovskite qui se transforme alors en post-perovskite aux conditions de pression et de température proche de l'interface noyau-manteau (Murakami et al., 2004; Oganov and Ono, 2004). un modèle du manteau complet pour une composition pyrolitique, représenté sur la figure 1.2, a été suggéré par Ono and Oganov (2005b).

Toutefois, il existe aussi des zones d'hétérogénéité compositionnelle comme les plaques en subduction qui ont une composition chimique différente du modèle pyrolitique, proche d'un basalte (MORB pour Mid Ocean Ridge Basalt), et portent également un 'vernis' de sédiments. L'évolution de leur minéralogie avec la profondeur est donc différente. À partir d'un échantillon naturel de basalte, un autre modèle a alors été extrait de l'article de Perrillat et al. (2006) et confirmé par les expériences de Ricolleau et al. (2010). Aux conditions extrêmes de pression et de température du manteau profond, un assemblage basaltique est constitué de perovskite, perovskite calcique et de stishovite (voir figure 1.2). De même, un modèle similaire a été proposé par Poli and Schmidt (2002) pour les sédiments jusqu'aux conditions de pression et température de la zone de transition (voir figure 1.2).

1.1.3 Anisotropie sismique

En plus des variations de composition, les observations sismologiques ont aussi mis en évidence des propriétés anisotropes de la Terre profonde vis à vis de la propagation des ondes sismiques. Deux types d'anisotropie existent : des variations azimutales de vitesses de propagation et des effets de polarisation d'ondes.

Manteau & Noyau : Pétrologie & anisotropie sismique

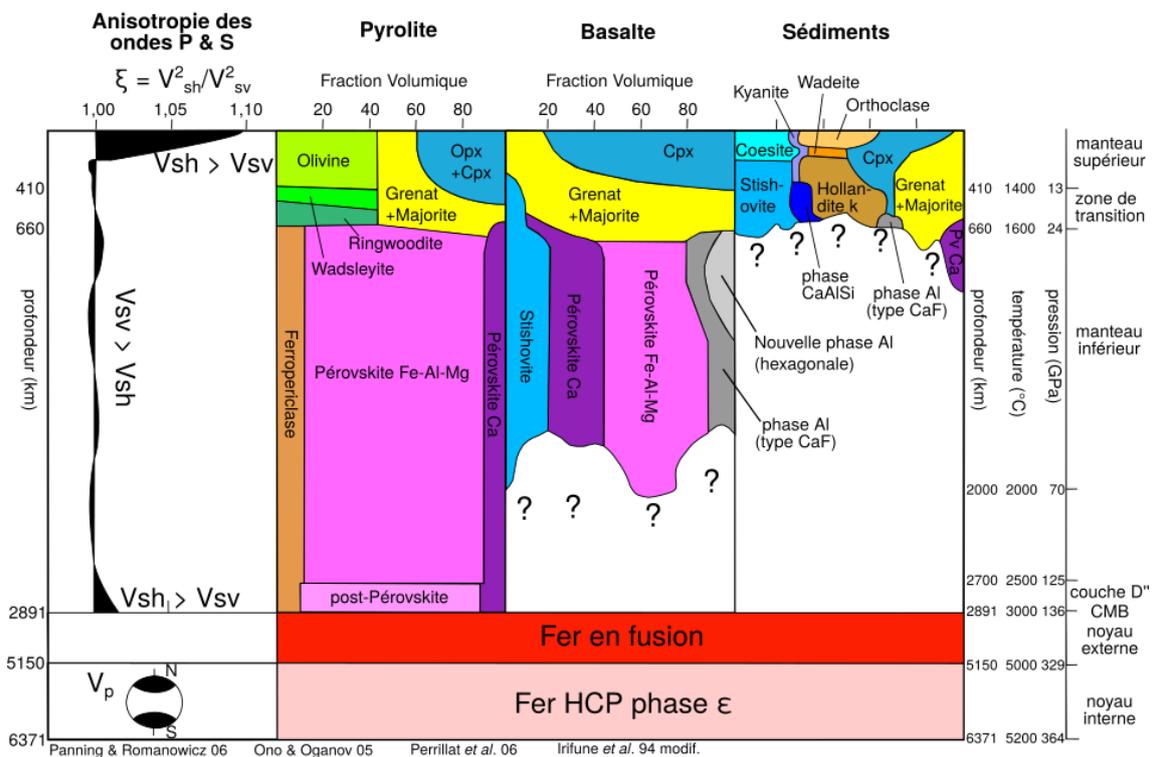


FIGURE 1.2 – Modèle simplifié de pétrologie et d’anisotropie sismiques du manteau et noyau de la Terre extrait de Mainprice (2010). De droite à gauche, nous avons le modèle anisotrope radial des ondes P et S du manteau terrestre extrait de l’article de Panning and Romanowicz (2006). Le schéma au niveau du noyau interne représente la vitesse rapide de propagation des ondes P parallèle à l’axe de rotation de la Terre. La pétrologie du manteau a été extraite de l’article de Ono and Oganov (2005b) pour le modèle pyrolitique, Perrillat et al. (2006) pour le modèle basaltique et Poli and Schmidt (2002) pour le modèle des sédiments argileux.

Les causes de cette anisotropie peuvent être multiples. Elles peuvent résulter de la présence de fluides, de la structure du cristal (l'anisotropie du cristal), de formes particulières de grains ou encore d'une texturation des grains (orientation dans une direction particulière, par exemple résultant d'une déformation). Les caractéristiques plastiques des minéraux, qui leurs sont spécifiques, sont susceptibles de produire une anisotropie sismique particulière. Par exemple, lorsque des ondes S sont en interaction avec un matériau anisotrope, celles-ci peuvent se diviser en deux composantes perpendiculaires entre elles. La première se propagera avec une polarisation dans le plan rapide et la deuxième avec une polarisation inclinée dans la direction lente. Elles posséderont alors leurs vitesses propres dont la différence rendra compte de l'anisotropie de polarisation du matériau. Si l'anisotropie locale résulte d'une déformation, l'anisotropie sismique rend alors compte de la plasticité des minéraux.

La figure 1.3 montre des cartes d'anisotropie sismique observées dans le manteau terrestre (Panning and Romanowicz, 2006). Sur ces cartes, la variation de l'amplitude de l'anisotropie azimutale moyenne en fonction de la profondeur est représentée par les gradients de couleurs. Nous remarquons que l'amplitude d'anisotropie, proche de la surface, est de l'ordre de 3 %. Elle devient ensuite nulle de 1000 à 2500 km de profondeur et redevient, après, globalement positive à 2800 km de profondeur ($\approx 1,5$ %).

Les observations réalisées par Panning and Romanowicz (2006) confirment la variation radiale de la polarisation des ondes de cisaillement en fonction de la profondeur illustrée sur la figure 1.2 et détaillée par Mainprice et al. (2000); Montagner (2002); Mainprice (2010); Thomas et al. (2011); Romanowicz and Wenk (2017). Il existe, par exemple, une zone dont les ondes polarisées horizontalement se propagent beaucoup plus vite que celles polarisées verticalement dans le manteau profond : c'est la couche D''.

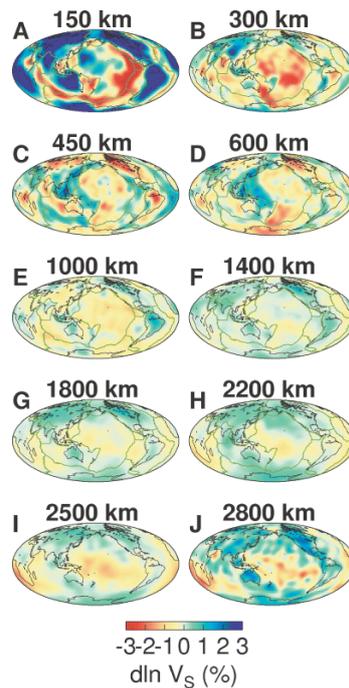


FIGURE 1.3 – Anisotropie sismique observée de l'onde azimutale "S", de vitesse de propagation V_s en fonction de la profondeur. La variation de cette amplitude est représentée par les gradients de couleur.

1.1.4 La couche D''

La nature de cette couche D'', située juste au-dessus de l'interface noyau-manteau (CMB, Core Mantle Boundary), reste un sujet très controversé dans la littérature. Étant située à l'interface entre le noyau externe et le manteau profond où les alliages de fer liquide rencontre des solides silicatés, cette région représente une des couches les plus complexes sur Terre. Cette couche pourrait avoir un rôle important sur la dynamique de la Terre profonde (Walker et al., 2017).

Historiquement, les quelques centaines de kilomètres au-dessus de l'interface noyau-manteau étaient considérées comme une couche thermique homogène caractérisée par des sauts de vitesse sismique. Ce n'est qu'à partir des années 80, grâce aux multiples observations sismologiques, que cette couche D'' s'est révélée être une structure variée, complexe et hétérogène vis à vis du reste du manteau profond où aucune discontinuité majeure n'est détectée (Weber, 1993; Garnero and Helmberger, 1995; Thomas et al., 2004; Lay et al., 2008; Cobden and Thomas, 2013; Cobden et al., 2015). La couche D'' se distingue donc par une anisotropie, une densité et des

hétérogénéités radiales et latérales importantes.

En effet, dans cette couche, nous pouvons dénombrer trois structures bien distinctes : les méga-panaches (plus connues sous le nom de LLVSP, Large Low Shear Velocity Provinces), des zones de réduction de vitesse de compression très importante appelées ULVZ (Ultra Low Velocity Zone) et des zones de changement brusques des vitesses de propagation des ondes sismiques P et S (Fig. 1.4).

Ces méga-panaches (LLSVPs) couvrent environ 20 % de la couche D'' et sont fortement corrélés aux positions des points "chauds" et sont donc à la base des panaches (Davies et al., 2015) (Fig. 1.4). Ces zones sont caractérisées par une diminution des vitesses de propagation des ondes de cisaillement de l'ordre de 2 à 5 %. La nature thermique et compositionnelle exacte de ces zones thermiques ainsi que leurs rôles dans la dynamique de la Terre ne sont pas encore bien compris. On peut trouver de telles structures sous l'Afrique et le centre du Pacifique.

Le deuxième type de structure (ULVZ) rassemble des zones de plus faible étendue géographique (Fig. 1.4). Ces zones sont caractérisées par des réductions de vitesse de compression très importante, supérieures à 10 % (Garnero and Helmberger, 1995). Ces zones sont généralement observées aux abords des LLSVPs et sont probablement, soit des poches de fusion partielle, soit une zone d'enrichissement en fer sous forme d'un alliage métallique (Williams and Garnero, 1996; Rost et al., 2005).

Plusieurs interprétations sismiques reportent l'existence d'un troisième type de structure, correspondant à des zones en dehors des LLSVPs, qui sont la cause d'une discontinuité franche des vitesses de propagation des ondes S ($\approx 3\%$) et P ($\approx 1\%$) sur une distance verticale de moins de 70 km (Cobden et al., 2015) (Fig. 1.4). Ces structures présentent une anisotropie importante (Romanowicz and Wenk, 2017). L'origine générale de l'anisotropie sismique au sein de la couche D'' et plus particulièrement de cette troisième structure est complexe et liée aux travaux de cette thèse.

De même que pour la zone de transition entre le manteau inférieur et supérieur, Sidorin et al. (1999) ont suggéré que les observations sismiques de la discontinuité de la couche D'' peuvent être expliquées par une transition de phase possédant une

penne de Clapeyron de l'ordre de $\approx 7 \text{ MPa.K}^{-1}$.

Toutefois, en 1999, aucune transition de phase susceptible de se produire à ces conditions extrêmes de pression et de température n'était connue. Plusieurs hypothèses ont été suggérées afin d'expliquer cette anisotropie sismique. Parmi celles-ci, Karato and Karki (2001) ont suggéré que la cause serait des orientations préférentielles cristallographiques de minéraux comme (Mg,Fe)O. Cette hypothèse, bien que validée par des études de déformation de (Mg,Fe)O (Yamazaki and Karato, 2002) et par des modélisations numériques de convection (McNamara et al., 2002, 2003; Cottar et al., 2014), a été remise en question à cause de la découverte d'une nouvelle transition de phase en 2004.

En effet, la phase la plus abondante du manteau profond, appelée bridgmanite (Tschauner et al., 2014), se transforme en une phase haute pression de structure post-perovskite aux conditions de pression et de température proches de la couche D'' (Murakami et al., 2004; Oganov and Ono, 2004). Cette phase, possédant des propriétés élastiques et une structure très anisotropes, peut potentiellement expliquer l'anisotropie relevée au sein de la couche D'' (Oganov and Ono, 2004; Iitaka et al., 2004; Tsuchiya et al., 2004; Stackhouse, 2005; Shieh et al., 2006; Guignot et al., 2007; Thomas et al., 2011).

1.2 La transformation perovskite / post-perovskite

1.2.1 Structure cristalline de la bridgmanite et de la post-perovskite

Nous allons au cours de cette thèse étudier la transformation perovskite / post-perovskite. Celle-ci a été mise en évidence par plusieurs équipes indépendantes en 2004 (Murakami et al., 2004; Oganov and Ono, 2004). Elle concerne la bridgmanite (Tschauner et al., 2014), de structure perovskite, le composant majeur du manteau profond, qui se transforme en sa phase haute pression : la post-perovskite.

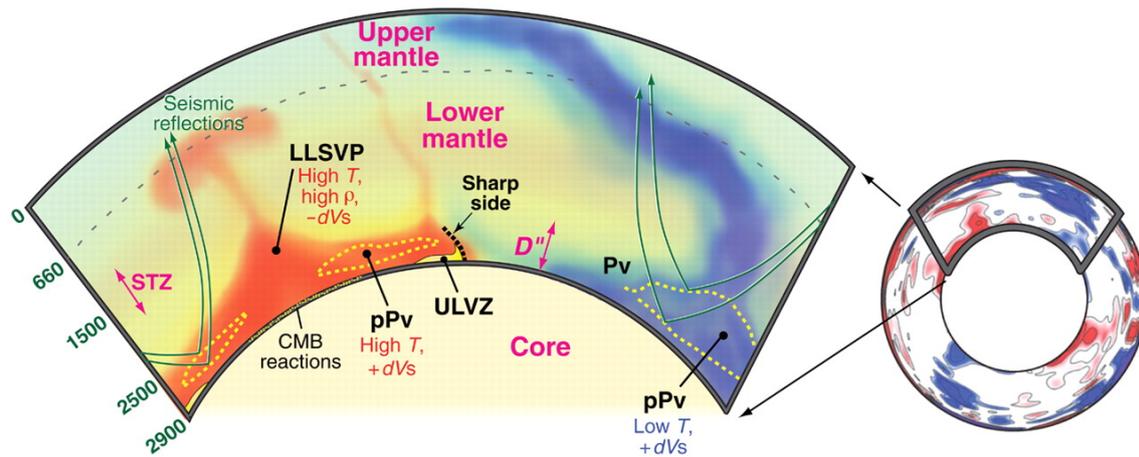


FIGURE 1.4 – Illustration simplifiée de la couche D'' avec une coupe équatoriale (droite) dont une partie a été agrandie (gauche). On remarque alors les trois structures bien distinctes : LLSVPs, ULVZ et les réflecteurs sismiques. Les couleurs bleues et rouges sont respectivement les vitesses rapides et lentes de propagation des ondes de cisaillement. Cette illustration a été extraite de l'article de Garnero and McNamara (2008).

MgSiO_3 sous sa forme perovskite, de symétrie orthorhombique, de groupe d'espace Pbnm et de paramètres de maille [$a = 4,775 \text{ \AA}$, $b = 4,929 \text{ \AA}$, $c = 6,897 \text{ \AA}$] (Wolf et al., 2015), est représenté dans la figure 1.5 gauche. La perovskite se transforme en post-perovskite de même composition chimique, et de groupe d'espace CmCm possédant des paramètres de maille très anisotropes, à savoir [$a = 2,456 \text{ \AA}$, $b = 8,042 \text{ \AA}$, $c = 6.093 \text{ \AA}$] à 121 GPa (Murakami et al., 2004). Cette structure post-perovskite est donc plus dense et est composée de feuilletts d'octaèdre SiO_6 reliées par leurs arêtes et orientées parallèlement au plan (010).

Des expériences et des simulations numériques montrent que, contrairement à la bridgmanite, la post-perovskite présente une forte anisotropie élastique (Oganov and Ono, 2004; Tsuchiya et al., 2004; Stackhouse, 2005), et qu'elle possède un axe b beaucoup plus compressible que les axes a et c (Murakami et al., 2004; Shieh et al., 2006; Guignot et al., 2007).

1.2.2 Diagramme de phase

La première expérience sur la transformation de phase perovskite / post-perovskite a été effectuée sur un composé simple : MgSiO_3 grâce à une cellule diamants

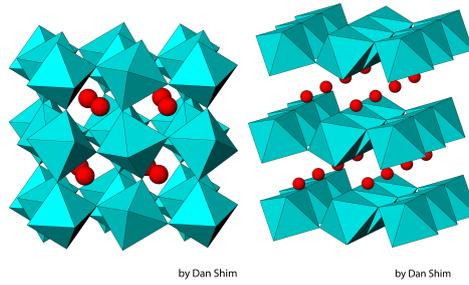


FIGURE 1.5 – Structure cristallographique de MgSiO_3 perovskite (gauche) et post-perovskite (droite). Les atomes Mg sont de couleur orange, O rouge et Si centré dans les octaèdres bleus.

couplée avec des lasers de puissance pour produire les température nécessaires (Murakami et al., 2004). Grâce à ce dispositif, ils ont pu atteindre les conditions de pression et de température de l'ordre de 125 GPa et 2500 K. Les pressions ont été obtenues avec le platine comme calibrant de pression associé à l'équation d'état déterminée par Jamieson et al. (1982). Ils ont aussi montré la réversibilité de cette transition de phase avec un point expérimental de transformation de phase inverse à 101 GPa et 2200 K. Cependant, la pente de Clapeyron de cette transformation de phase n'a pu être déterminée à ce moment là puisqu'il n'y avait pas assez de données expérimentales.

Par la suite, d'autres études ont eu lieu sur la composition MgSiO_3 pure avec des calibrants de pression différents (Ono and Oganov, 2005b; Hirose et al., 2006) : avec du platine, MgO et l'or (Fig.1.6). On remarque que les pressions de transformation déterminées pour la transition MgSiO_3 perovskite / post-perovskite varient de ± 10 GPa. De plus, pour un même calibrant, la pression de transformation varie suivant l'équation d'état utilisée (voir Fig. 1.6).

On remarque que les pressions de transformation déterminées avec l'or, comme calibrant de pression, sont globalement plus faibles que celles déterminées avec le platine. Les pentes de Clapeyron déterminées sont similaires et d'une valeur de 6 à 7 MPa.K^{-1} . Cette valeur est étonnement proche de celle déterminée par Sidorin et al. (1999) dans l'hypothèse qu'une transformation de phase solide-solide serait responsable de la discontinuité des ondes sismiques au sein de la couche D'. Cependant, en utilisant un autre calibrant de pression comme MgO, la pente de Clapeyron

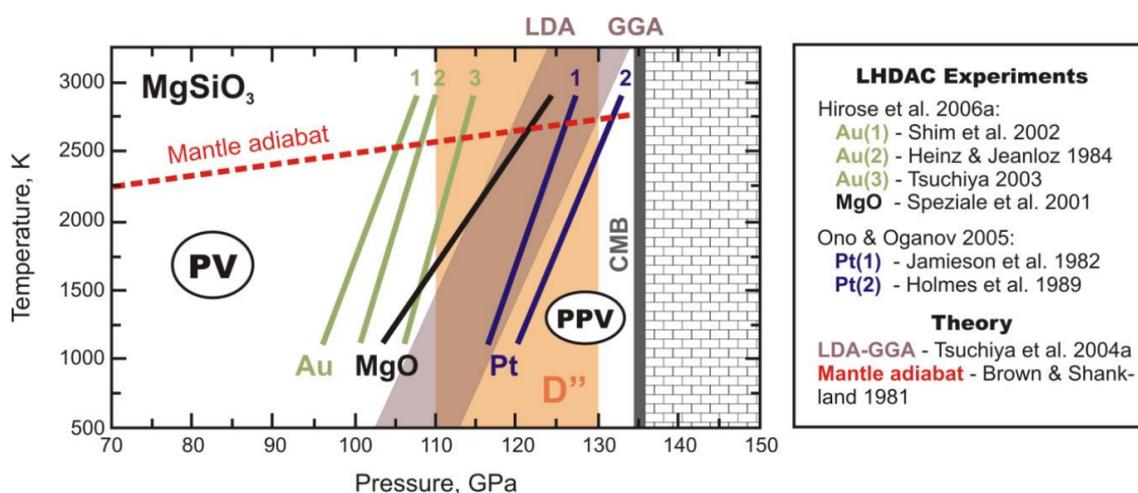


FIGURE 1.6 – Droites de Clapeyron de la transformation de phase MgSiO_3 perovskite \rightarrow post-perovskite observées expérimentalement avec différents calibrants de pression (Oganov et al., 2005; Hirose et al., 2006) et simulées (Tsuchiya et al., 2004). La taille de la couche D'' a été extraite de Cobden et al. (2015). Figure extraite de la thèse de Goryaeva (2016).

est nettement supérieure $\approx 11,5 \text{ MPa.K}^{-1}$ (Hirose et al., 2006).

En complément des expériences hautes pressions et hautes températures, une pente de Clapeyron théorique a été déterminée grâce aux simulations par Tsuchiya et al. (2004). Elle est égale à $7,5 \text{ MPa.K}^{-1}$. On remarque la correspondance de cette valeur avec celle déterminée expérimentalement avec les calibrants de pression or et platine. Bien que les incertitudes des pressions de transition pour la transformation MgSiO_3 perovskite/post-perovskite sont assez larges, en les superposant et en ajoutant la variation de température le long du profil adiabatique dans un manteau silicaté, on trouve que les pression et température de transformation associées à la discontinuité sismique de la couche D'' sont $\approx 120 \text{ GPa}$ et $\approx 2500 \text{ K}$.

Le manteau n'étant pas composé d'une phase MgSiO_3 pure, des expériences avec des compositions contenant du fer et de l'aluminium ont été réalisées afin d'estimer l'effet de ces variations de composition sur la transformation de phase perovskite post-perovskite. Les pressions de transformation pour différentes compositions sont représentées par la figure 1.7. La substitution du magnésium par le fer a pour conséquence de diminuer considérablement la pression de transition (Mao et al., 2004, 2005; Caracas, 2005; Zhang et al., 2016). Pour une composition ferrique proche de

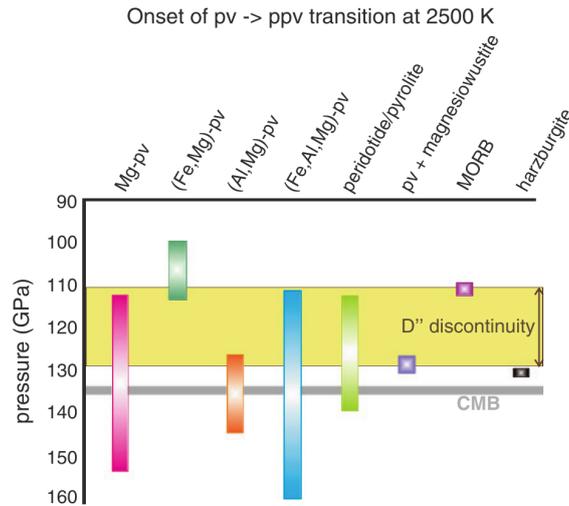


FIGURE 1.7 – Illustration représentant les différentes pressions de transition pour la transformation perovskite/ post-perovskite pour différentes compositions pour $T = 2500$ K. Le rectangle jaune correspond à l'épaisseur présumée de la couche D". La ligne grise représente l'interface noyau manteau de la Terre. Ce diagramme a été extrait de l'article de Cobden et al. (2015).

celle supposée sur Terre (≈ 10 % de fer), la pression et la température de transition est proche de 111 GPa et 2500 K (Shieh et al., 2006; Catalli et al., 2009; Metsue and Tsuchiya, 2012). La plupart des études théoriques (Caracas, 2005; Akber-Knutson et al., 2005; Zhang and Oganov, 2006) et expérimentales (Tateno et al., 2005) ont indiqué que l'effet de l'aluminium sur la transformation de phase est l'inverse de celui induit par le fer. L'aluminium aura donc pour conséquence d'augmenter la pression de transition, augmentant ainsi le domaine de stabilité de la perovskite.

1.2.3 Frontière d'existence des phases

Les compositions contenant du Fer et de l'Aluminium ont été étudiées par Nishio-Hamane et al. (2007); Catalli et al. (2009); Andrault et al. (2010) et Shieh et al. (2011). Dans ce système ternaire $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)\text{O}_3$, la zone de transition est élargie de $\approx \pm 20$ GPa. Le domaine de coexistence des deux phases a été calculé par Andrault et al. (2010) et représenté sur la figure 1.8. On remarque que la présence de fer et d'aluminium influe grandement sur ce domaine mixte. Si nous nous restreignons à la composition pyrolitique, ≈ 10 % de fer, on remarque que nous

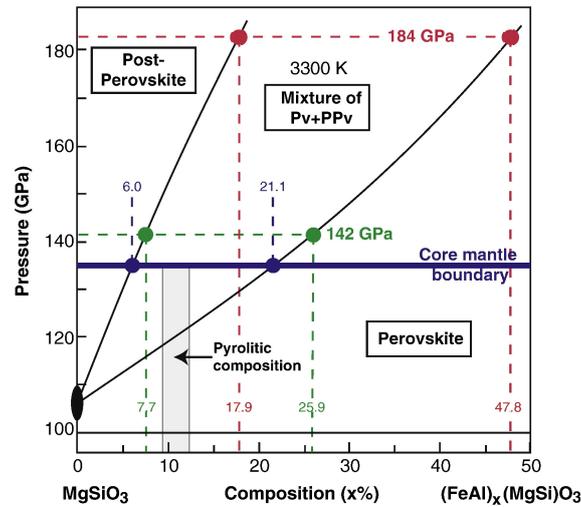


FIGURE 1.8 – Domaine de coexistence mixte de la perovskite et de la post-perovskite pour le système $(\text{FeAl})_x(\text{MgSi})_{1-x}\text{O}_3$ à $T = 3300 \text{ K}$. L'ellipse noire représente la pression de transition pour MgSiO_3 obtenue expérimentalement par Murakami et al. (2004). Les informations signalées de couleur verte et rouge correspondent aux compositions de perovskite et post-perovskite obtenues, respectivement, à 142 GPa et 184 GPa. Figure extraite de l'article de Andrault et al. (2010).

sommes dans le domaine de coexistence des deux phases à la pression de l'interface noyau-manteau terrestre.

Finalement, les données expérimentales, illustrées ici, montrent clairement que les conditions de pression et température ainsi que l'épaisseur de la transition de phase perovskite / post-perovskite sont fortement corrélées à la composition de l'échantillon et des calibrants de pression choisis.

1.3 Analogues structuraux

Nous venons de voir, lors des sections précédentes, l'importance de la transformation de phase perovskite post-perovskite pour MgSiO_3 dans la compréhension de la couche D". C'est pourquoi, déterminer les propriétés thermodynamiques, les mécanismes de transformation perovskite / post-perovskite ou encore les cinétiques de transformation, nous aidera à mieux interpréter les observations sismiques de la Terre profonde et permettra la compréhension des flux de chaleur dans cette région. Toutefois, les conditions de pression et de température de la couche D" sont difficile-

ment atteignables expérimentalement. De plus, MgSiO_3 post-perovskite est instable aux conditions ambiantes, ce qui exclue son étude post-mortem. Une solution à cette problématique est l'utilisation des analogues structuraux.

Un analogue structural de MgSiO_3 perovskite est un composé possédant une structure cristallographique similaire à celui-ci. C'est donc un composé ABX_3 de structure perovskite dont les propriétés thermoélastiques et rhéologiques à basse pression et température (idéalement < 20 GPa), comme l'effet de la pression et de la température sur la structure, l'expansion thermique, la viscosité ou encore le module d'incompressibilité, sont similaires à ceux de MgSiO_3 soumis aux conditions proches de la couche D". Idéalement, de tels analogues devraient aussi subir une transformation perovskite post-perovskite et être stable à pression et température ambiante afin de pouvoir effectuer des analyses ex-situ.

Depuis la découverte de la post-perovskite en 2004, les analogues structuraux de cette transition de phase ont été fortement étudiés. Le tableau suivant 1.1 résume une partie des analogues structuraux ainsi que ceux qui les ont étudiés.

Puisqu'il existe un grand nombre d'analogues structuraux, plusieurs critères émergent pour choisir le composé idéal. Ces critères sont le facteur de tolérance, l'évolution de l'inclinaison des octaèdres, la pression de transition, et les rapports entre les différents paramètres de maille.

1.3.1 Facteur de tolérance

Martin and Parise (2008) ont pu mettre en relation la pression de transition et le rapport des volumes des cations A et B, respectivement V_a et V_B pour un composé ABX_3 de structure perovskite en concluant que la transition de phase perovskite post-perovskite devrait se produire lorsque le rapport V_a/V_B descend en dessous de 3,8. Fujino et al. (2009) et Tateno et al. (2010) ont suggéré qu'un analogue structural ABX_3 réalise la transformation de phase perovskite / post-perovskite lorsque le facteur de tolérance t se situe entre 0,835 et 0,900. Ce facteur de tolérance se définit par :

Analogue structural	Références
CaGeO ₃	Fang and Ahuja (2006); Manthilake et al. (2011)
CaIrO ₃	Hirose (2005); Cheng et al. (2010); Xiao et al. (2013); Ono and Oganov (2005b); Yoshino and Yamazaki (2007) Niwa et al. (2007, 2011, 2012)
CaSnO ₃	Tateno et al. (2010)
CdGeO ₃	Fang and Ahuja (2006)
CaPtO ₃	Matar et al. (2008)
CdTiO ₃	Fang and Ahuja (2006)
MgGeO ₃	Hirose (2005); Merkel et al. (2006); Kubo et al. (2008)
MnGeO ₃	Shim et al. (2007); Shukla et al. (2015); Nisir et al. (2012); Nisir (2011) Tateno et al. (2006); Yamazaki (2006); Yamazaki et al. (2011)
NaCoF ₃	Dobson et al. (2011, 2012, 2013); Lindsay-Scott et al. (2014); Yusa et al. (2012)
NaNiF ₃	Dobson et al. (2011, 2012, 2013); Lindsay-Scott et al. (2014); Yusa et al. (2012)
SrRuO ₃	Cai et al. (2011); Zhermenkov et al. (2013)

TABLE 1.1 – Récapitulatif d’une partie des analogues structuraux. Les articles référencés regroupent une partie des études de la transitions perovskite / post-perovskite, des études cristallographiques et des mécanismes de transformation.

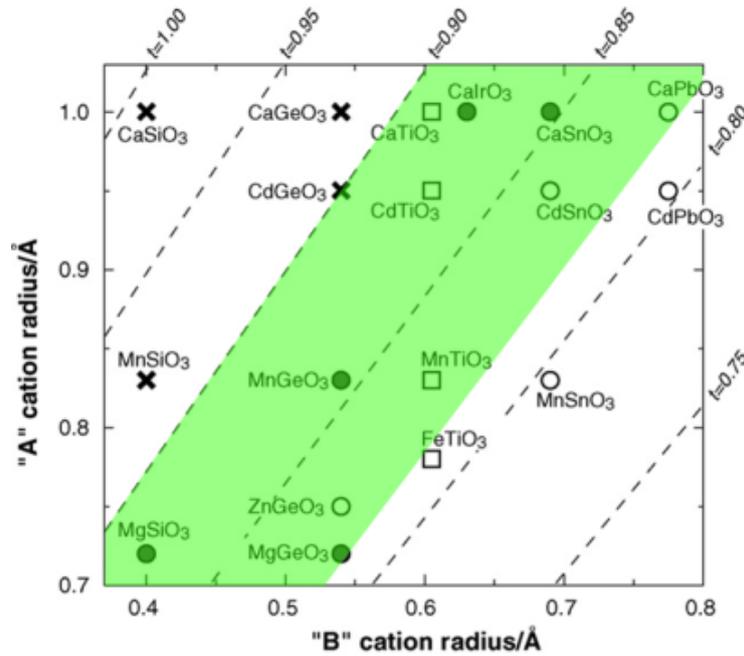


FIGURE 1.9 – Facteur de tolérance pour les analogues structuraux ABO_3 . La zone verte délimite les conditions pour lesquelles la transition de phase s’effectue. Figure extraite de Tateno et al. (2010).

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} * (r_B + r_X)} \quad (1.2)$$

où r_A , r_B et r_X sont, respectivement, le rayon de A, B et X. Par exemple, l’analogue structural $CaSiO_3$, dont le facteur de tolérance est de 0,99, ne réalisera pas la transformation de phase vers la structure post-perovskite. Fujino et al. (2009) et Tateno et al. (2010) précisent aussi que la déformation de la structure orthorhombique doit augmenter lors de la compression.

1.3.2 Inclinaison des octaèdres

Un autre critère de sélection est l’inclinaison des octaèdres. Celui-ci a longuement été discuté dans la littérature (Kojitani et al., 2007; Martin and Parise, 2008; Tateno et al., 2010; Yusa et al., 2012; Lindsay-Scott et al., 2014). L’inclinaison des octaèdres peut être calculé simplement à l’aide des paramètres de maille (Kojitani et al., 2007) comme suit :

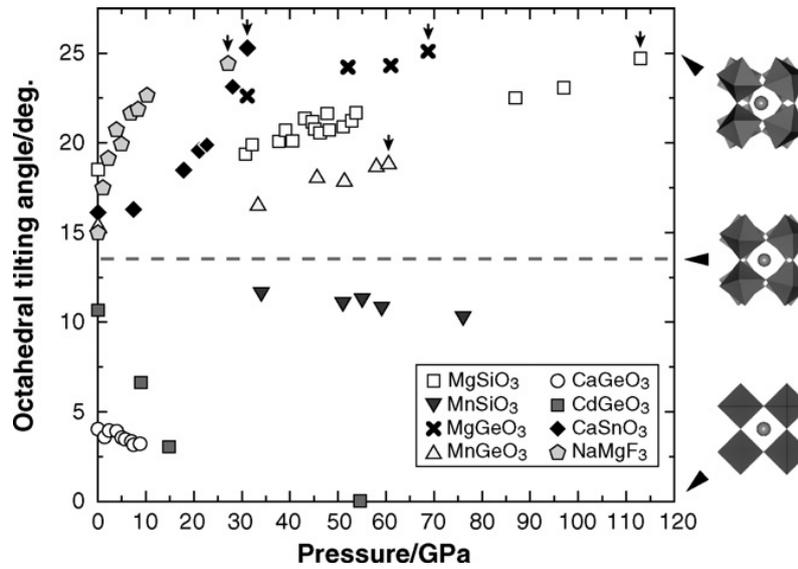


FIGURE 1.10 – Évolution de l'angle d'inclinaison des octaèdres en fonction de la pression pour différents analogues structuraux de structure perovskite. Le trait en pointillés représente la valeur limite en dessous de laquelle aucun analogue structural ne peut se transformer vers la structure post-perovskite. Figure extraite de Tateno et al. (2010).

$$\Phi = \cos^{-1} \left(\frac{\sqrt{2}a^2}{bc} \right) \quad (1.3)$$

où Φ est l'angle d'inclinaison des octaèdres par rapport à la direction $[111]$, a , b et c sont les paramètres de maille de la structure perovskite dans la configuration $Pbnm$.

Cette équation se vérifie seulement en prenant l'hypothèse que les octaèdres ne se déforment pas sous la pression. Bien que l'hypothèse ne soit pas totalement vraie, celle-ci se révèle suffisante pour les observations suivantes.

Les résultats obtenus par Tateno et al. (2010) et représentés sur la figure 1.10 montrent que la transformation perovskite vers post-perovskite peut se réaliser si l'angle d'inclinaison des octaèdres respecte deux critères. Le premier est qu'il doit être supérieur à $13-15^\circ$ aux conditions de pression et de température ambiante. De plus, l'angle d'inclinaison doit augmenter avec la pression. Inversement, si l'angle de inclinaison des octaèdres est inférieur à 13° , la compression réduira cet angle et cette transformation de phase n'aura pas lieu.

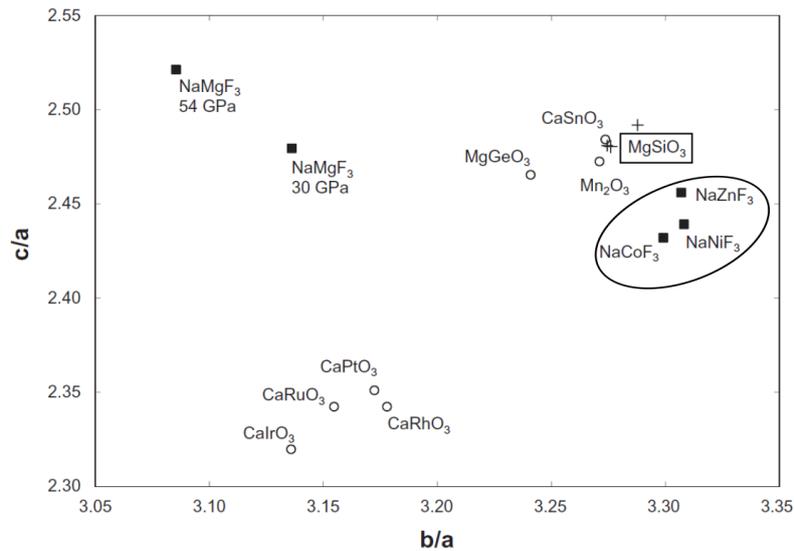


FIGURE 1.11 – Rapport axiaux des différents analogues structuraux et de MgSiO_3 . Figure extraite de Tatenò et al. (2010).

1.3.3 Rapport axiaux

Le troisième critère de sélection concerne les rapports axiaux. Ce critère permet de distinguer si la structure cristallographique est similaire à MgSiO_3 . La figure 1.11 représente les différents analogues structuraux pour lesquels les rapports axiaux ont été spécifiés. Contrairement à ce que l'on peut penser en constatant l'existence de nombreux articles sur l'analogue structural CaIrO_3 , celui-ci a une structure cristallographique assez éloignée. Par contre, certains oxydes et fluorures (cercle noir) sont structurellement très proches de MgSiO_3 .

1.3.4 Les analogues fluorés

Pour résumer, les critères de sélection d'un bon analogue sont d'avoir un analogue de structure similaire (rapports axiaux similaires), avec un angle d'inclinaison des octaèdres supérieur à $13\text{-}15^\circ$, un facteur de tolérance compris entre 0,835 et 0,900 et enfin, avoir une pression de transformation idéalement inférieure à 20 GPa. Les analogues répondant à ces critères sont les analogues structuraux fluorés de type NaBF_3 avec $B = [\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}]$. Nous avons vu, essentiellement au cours de cette thèse, NaCoF_3 . Il correspond bien à ces critères puisque la pression de transformation est

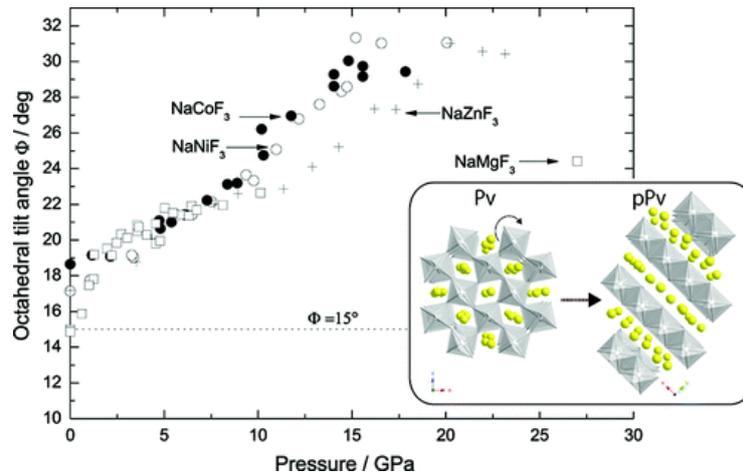


FIGURE 1.12 – Évolution de l'angle d'inclinaison des octaèdres en fonction de la pression pour différents analogues structuraux fluorés de structure perovskite. Le trait en pointillés représente la valeur limite en dessous de laquelle aucun analogue structural ne peut se transformer vers la structure post-perovskite. Figure extraite de Yusa et al. (2012).

inférieure à 20 GPa (Dobson et al., 2011; Yusa et al., 2012), l'angle d'inclinaison des octaèdres aux conditions ambiantes est de $17,7^\circ$ (Fig. 1.12) et le facteur de tolérance est égal à 0,855.

1.4 Mécanismes de transformation de phase

En raison de l'importance de la transformation de phase perovskite vers post-perovskite pour la compréhension de la couche D'', la littérature s'est beaucoup intéressée au mécanisme de cette transformation. En effet, la compréhension de ce mécanisme permettrait d'acquies beaucoup plus d'informations concernant l'évolution de la microstructure au sein du manteau profond comme la taille de grains. Cela nous aiderait aussi à comprendre la provenance de l'anisotropie sismique au sein de la couche D'' ainsi que l'origine de la réflexion sismique à son sommet (Cobden and Thomas, 2013; Walker et al., 2017).

Les transformations de phase à l'état solide peuvent être classées d'après des critères structuraux (Buerger, 1951; Gérard, 1987). Cette classification est basée sur l'hypothèse qu'il peut y avoir des relations d'orientations entre la phase parente et

la phase produite. On distingue alors deux types de transformations : les transformations reconstructives et displacives.

1.4.1 Mécanisme restructif

Les transformations reconstructives ne présentent pas de relation cristallographique simple entre la phase parente et la phase produite. Le processus s'effectue en brisant, dans un premier temps, les liaisons atomiques les plus fragiles. Ensuite, la structure est détruite puis réarrangée pour aboutir à la phase finale grâce à un processus de germination et de croissance. Le moteur de ces transformations est la diffusion qui peut être facilitée par la présence de défauts. Le processus de nucléation-croissance a été étudié dans le cadre de la transformation de phase perovskite post-perovskite avec MgSiO_3 grâce à des simulations réalisées par Zahn (2013). Les résultats de ses simulations ont montré que le processus de nucléation est un événement rare mais qu'une fois les nuclei formés, la croissance de la phase est rapide.

1.4.2 Mécanismes displacifs

Contrairement aux transitions reconstructives (nucléation-croissance), les transformations displacives ne nécessitent que des modifications structurales mineures permettant l'émergence de relations cristallographiques entre la phase parente (phase initiale) et la phase produite (phase finale). Ces transitions sont basées sur des déplacements limités d'atomes, généralement inférieurs à une distance interatomique. Il ne s'agit donc pas de diffusion. D'un point de vue énergétique, la transformation displacive est plus facile à réaliser qu'une transformation reconstructive et plus rapide. Un cas particulier de transformation displacive, que nous verrons ici, est la transformation martensitique. Cette transformation se réalise par une déformation homogène du réseau cristallin principalement par un cisaillement.

La transformation de phase perovskite / post-perovskite a été étudiée à l'aide de simulations dans l'hypothèse d'un tel mécanisme displacif. Tsuchiya et al. (2004) ont

suggéré une relation de structure entre la phase perovskite et post-perovskite dans MgSiO_3 , illustré par les figures 1.13a et 1.16. Les angles entre les octaèdres dans la phase perovskite divisés en deux par le plan (110), soumis à une compression, diminuent beaucoup plus que les autres angles similaires (Tsuchiya et al., 2004). Si la contrainte est élevée, ces angles vont disparaître et donner lieu à la structure post-perovskite.

Cependant, les simulations réalisées par Oganov et al. (2005) et par Zahn (2013), montrent que le mécanisme proposé par Tsuchiya et al. (2004) n'est pas favorable d'un point de vue énergétique. En effet, un autre mécanisme de transformation, utilisant les défauts d'empilement $[101](010)$ successifs lors de la transition de la perovskite vers la post-perovskite, serait, énergétiquement, beaucoup plus favorable (Fig. 1.14). Au cours de cette transformation, les contraintes de cisaillement, diminuant les angles entre les octaèdres sont susceptibles d'amorcer la transformation de phase. La transformation inverse post-perovskite vers la perovskite se produirait grâce à l'accumulation des défauts d'empilement $\langle 110 \rangle 110$ dans la post-perovskite (Oganov et al., 2005). Ce mécanisme est illustré sur la figure 1.13b). Toutefois, hormis la correspondance des axes $[001]$ des phases perovskite et post-perovskite lors de la transformation, l'article de Oganov et al. (2005) ne propose pas de relation d'orientation précise entre les phases perovskite et post-perovskite.

Des relations d'orientation ont pu, pour la première fois, être observées expérimentalement dans NaNiF_3 par Dobson et al. (2013). Ces auteurs ont observé en microscopie en transmission à haute résolution, la présence de lamelles de post-perovskite entremêlées à celles de perovskite. Ils ont déterminé des relations d'orientation entre les deux phases (Fig. 1.15) suggérant un mécanisme martensitique pour la transformation de phase perovskite / post-perovskite.

La relation trouvée par Dobson et al. (2013) est la suivante : l'axe c de la perovskite est parallèle à l'axe c de la post-perovskite, l'axe b de la perovskite est perpendiculaire à la famille de plan $\langle 110 \rangle$ de la post-perovskite. Les relations topotactiques entre les deux réseaux cristallins peuvent alors être décrites comme une rotation autour de leur axe c commun d'une valeur de 36° après inversion des axes

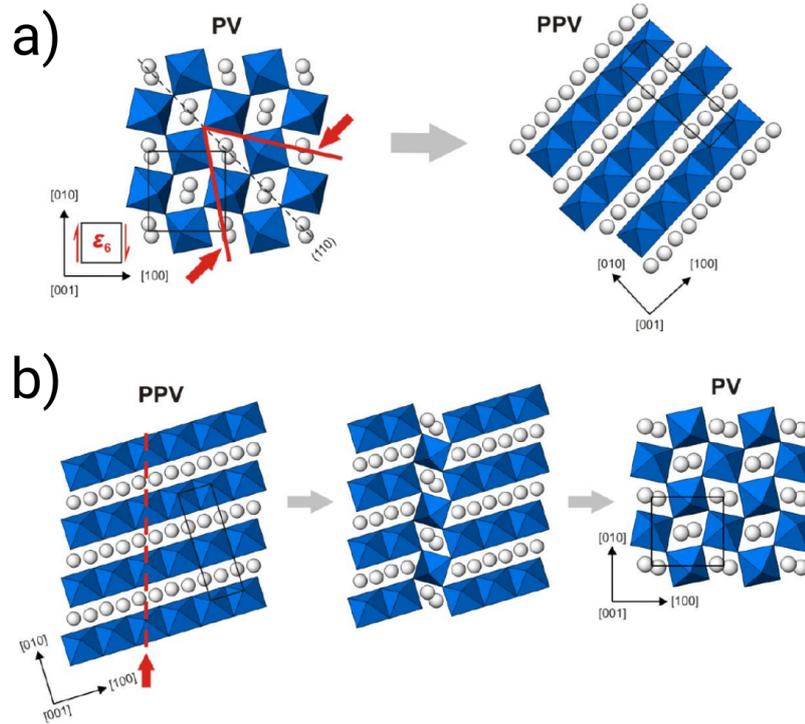


FIGURE 1.13 – Relation de structure entre les phase perovskite (PV) et la phase post-perovskite (PPV). Le mécanisme de transformation proposé par Tsuchiya et al. (2004) est représenté en a). Celui proposé par Oganov et al. (2005) est représenté en b). Figure extraite de la thèse de Goryaeva (2016).

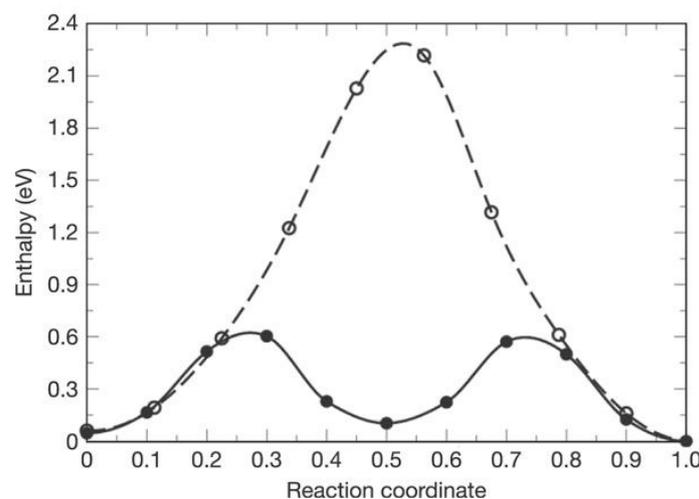


FIGURE 1.14 – La ligne en pointillés et la ligne continue représentent le coût énergétique des mécanismes de transformations suggérés respectivement par Tsuchiya et al. (2004) et Oganov et al. (2005). Figure extraite de Oganov et al. (2005).

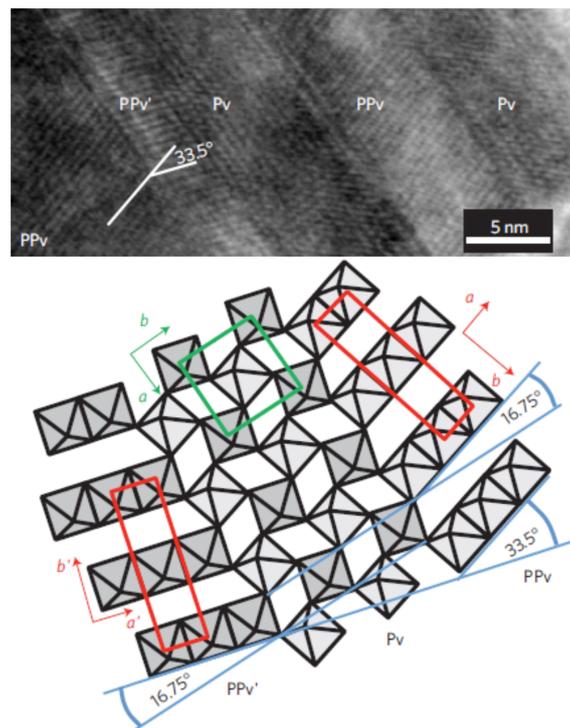


FIGURE 1.15 – (Haut) Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'un échantillon de NaNiF_3 perovskite partiellement transformé. Figure extraite de Dobson et al. (2013). On y trouve des domaines de perovskite (Pv) et post-perovskite (pPv). L'angle 33° entre les domaines de post-perovskite correspond à l'angle calculé pour des macles selon la direction (110) en utilisant les paramètres de maille mesurés par diffraction X. (Bas) Schéma représentant les octaèdres NiF_6 montrant les relations topotactiques entre la perovskite et la post-perovskite.

a et b (voir Fig. 1.15).

1.4.3 Comparaison entre les mécanismes proposés

Nous pouvons illustrer les différences entre les mécanismes suggérés par une approche simple. Pour cela, nous avons choisi et représenté sur la figure 1.16 une orientation donnée d'un grain de perovskite (0,0,0) dans l'espace d'Euler (bleu foncé). On lui applique alors les trois mécanismes displacifs, vus précédemment, celui suggéré par Oganov et al. (2005) (bleu ciel), par Tsuchiya et al. (2004) (en vert) et par Dobson et al. (2013) (en bleu). Le mécanisme suggéré par Oganov et al. (2005), ne montre qu'une conservation de l'axe [001]. Les deux autres mécanismes suggèrent la présence de deux variants cristallographiques et conservent aussi la direction [001]. Toutefois, pour le mécanisme de Tsuchiya et al. (2004), il ne s'agit que d'une rotation des axes de 45° alors que pour (Dobson et al., 2013), il y a une permutation entre ces axes suivi d'une rotation de 36° .

Ces relations topotactiques, suggérées par Dobson et al. (2013), ont été observées à une échelle nanométrique, celle du microscope électronique, sur des échantillons ramenés aux conditions ambiantes de pression et de température et sur un analogue structural. On peut donc légitimement se demander si celles-ci sont toujours valides à plus grande échelle dans un échantillon micrométrique constitué de plusieurs centaines de grains, *in situ* ou encore pour une composition $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)\text{O}_3$.

1.5 Cinétique de transformation de phase

En plus de la détermination du mécanisme de transformation, une autre donnée importante à extraire est la cinétique de transformation. Celle-ci joue un rôle crucial dans la dynamique d'un système géologique complexe comme la couche D'' (voir fig. 1.4).

Nous avons associé précédemment la variation brutale de vitesse des ondes sismiques à la transformation de phase $(\text{Mg}_{0.86}, \text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_3$ perovskite (bridgmanite)

Figures de pôle des différents mécanismes de transformation

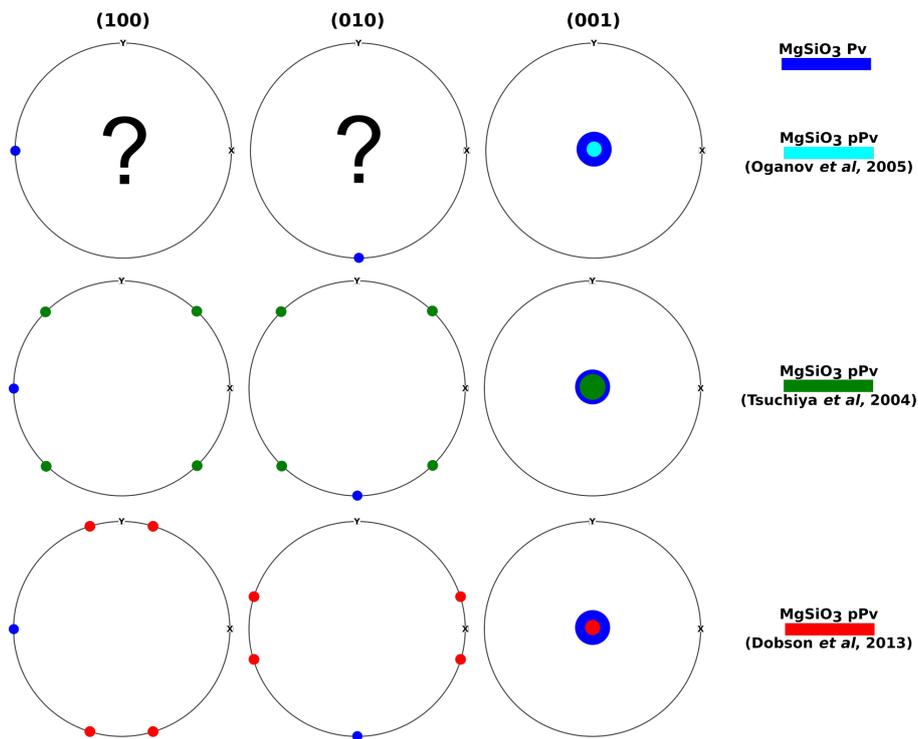


FIGURE 1.16 – Figures de pôles des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$, présentant l'orientation d'un grain de perovskite (bleu) avant transformation et d'un grain de post-perovskite après transformation en utilisant soit le mécanisme de transformation proposé par Tsuchiya et al. (2004) (vert), soit celui suggéré par Dobson et al. (2013) (rouge). Le mécanisme proposé par Oganov et al. (2005) conserve l'axe $[001]$ mais n'indique pas clairement les relations d'orientations pour les autres axes. Il n'est donc pas représenté complètement.

/ post-perovskite. Aussi, connaître la cinétique de cette transformation de phase est nécessaire pour la relier aux observations sismiques et notamment l'atténuation sismique. En effet, les mécanismes physiques pour l'atténuation comprennent le mouvement des dislocations, le glissement des limites des grains, le réarrangement des défauts ponctuels ou encore, les transformations de phase qui peuvent avoir une contribution significative (voir la review Jackson (2007)). En effet, lorsqu'une onde sismique se propage dans une zone où coexistent deux phases ou plus, les oscillations de contraintes associées perturbent localement l'équilibre thermodynamique. Puisque le changement de phase n'est pas instantané, la rééquilibration est retardée après la perturbation induite par l'onde. Par conséquent, l'onde sismique subit une atténuation et une dispersion (Perrillat et al., 2016).

Aucune étude cinétique de la transformation de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite (bridgmanite)/ post-perovskite n'étant disponible, nous avons rassemblé les informations présentes dans la littérature sur la transformation elle-même (Murakami et al., 2004; Oganov and Ono, 2004; Shim et al., 2004; Tatenno et al., 2009, 2005; Nishio-Hamane et al., 2007; Catalli et al., 2009; Ohta et al., 2008; Grocholski et al., 2012). Nous avons représenté ces données sur un diagramme temps / température en fonction des différentes compositions (Fig.1.17). On remarque que les temps de transformation sont incohérents pouvant aller d'une transformation instantanée à une transformation de phase durant 3300 s avec $(\text{Mg}_{0,91},\text{Fe}_{0,09})\text{SiO}_3$ à une pression de ≈ 139 GPa et une température supérieure à 2500 K (Catalli et al., 2009).

Cette transformation de phase est connue, dans la littérature, comme étant une transformation difficilement réalisable et rarement complète. Le procédé le plus efficace et le plus rapide semble être d'utiliser un verre de composition chimique adéquate, de le comprimer à froid jusqu'à une pression suffisamment élevée et enfin de chauffer pour convertir ce verre totalement en post-perovskite.

Nous avons au cours de cette thèse réalisé pour la première fois une étude cinétique de cette transformation (Chapitre 5). Selon le mécanisme de transformation, différents types de lois cinétiques sont applicables. On a vu que le mécanisme pouvait être de deux types : un mécanisme de nucléation-croissance (reconstructif) et un

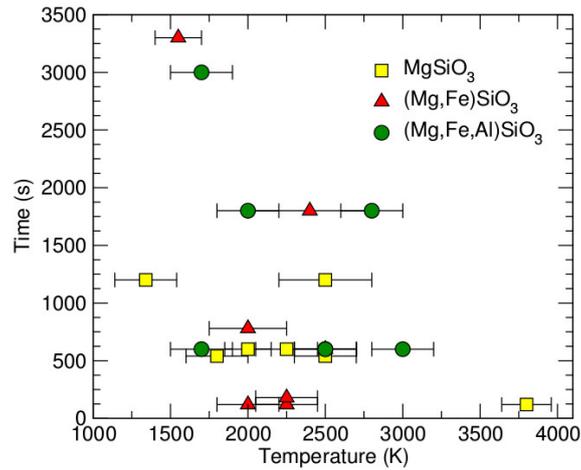


FIGURE 1.17 – Diagramme temps / température de la transformation de phase $(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)\text{O}_3$ perovskite vers post-perovskite avec les données indiquées dans la littérature (Murakami et al., 2004; Oganov and Ono, 2004; Shim et al., 2004; Tateno et al., 2009, 2005; Nishio-Hamane et al., 2007; Ohta et al., 2008; Grocholski et al., 2012).

mécanisme martensitique (displacif). Les paragraphes suivants expliquent comment sont obtenues les lois cinétiques associées à ces deux mécanismes.

1.5.1 Cinétiques des transformations reconstructives

Nous avons vu qu'une transformation reconstructives comporte deux étapes : la germination ou encore nucléation et la croissance. Ainsi, en associant deux modèles théoriques, l'un de nucléation et l'autre de croissance, nous obtenons alors le modèle d'Avrami (Avrami, 1939, 1940, 1941) qui est classiquement utilisée pour l'interprétation des données d'avancement de réaction. On peut alors extraire le taux de transformation $\xi(t)$ dépendant du temps t grâce à l'équation suivante :

$$\xi(t) = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1.4)$$

où k et n sont deux constantes dont la valeur dépend du mécanisme (modèle de nucléation-croissance) et de la géométrie (i.e. dimension) de la réaction. Les valeurs théoriques des paramètres k et n de cette équation, ont été discutées en détail par Christian (1965).

	Croissance contrôlée par des processus de surface	Croissance contrôlée par la diffusion
Nucléation homogène Instantanée	3	1,5
Nucléation homogène Instantanée	3	1,5
Nucléation homogène Taux de nucléation constant	4	2,5
Nucléation homogène Augmentation du taux de nucléation au cours du temps	> 4	> 2,5
Nucléation homogène Décroissance du taux de nucléation au cours du temps	3 – 4	1,5-2,5
Nucléation instantanée aux arêtes de grains	2	1(= 2/2)
Nucléation instantanée aux surfaces de grains	1	0,5

TABLE 1.2 – Valeur des constantes k et n de l'équation d'Avrami pour différents modèles de mécanismes nucléation-croissance (Christian, 1975; Perrillat, 2005).

La valeur de l'exposant n , généralement comprise entre 0,5 et 4, pour différents mécanismes de nucléation-croissance, est reportée dans le Tableau 1.2. n sera un entier lorsque la croissance est contrôlée par des mécanismes de surface, et un multiple de $\frac{1}{2}$ lorsqu'elle est contrôlée par la diffusion.

Par exemple, pour la transition coésite-quartz dont les données de cinétiques ont été obtenues à 2,5 GPa et 800° C, une valeur de $n = 1,0$ a été obtenue par Perrillat et al. (2003).

Après l'extraction de l'exposant d'Avrami, nous pouvons extrapoler les données cinétiques en nous basant sur l'hypothèse que le mécanisme de transformation reste identique pour toutes les conditions de pression et de température. Pour cela, en reportant les taux de croissance dans un diagramme d'Arrhénius, $\ln(G) = f(1/T)$, nous pouvons déterminer la dépendance en température des vitesses de transformation.

Si une relation linéaire est obtenue, alors les taux de croissance ont une dépendance exponentielle avec la température, et la pente de la droite est égale à l'énergie d'activation thermique Q du processus de croissance. Cette énergie thermique représente la barrière énergétique que les atomes doivent franchir pour atteindre la phase stable. Les vitesses de transformation possèdent aussi une dépendance à la pression, représentée par le changement d'énergie libre ΔG_r de la réaction, et au volume d'activation qui représente l'excès de volume de l'état transitoire par rapport à celui des réactifs et des produits.

Connaissant la dépendance en température et pression des taux de croissance, nous pouvons alors calculer une vitesse de transformation pour toutes conditions de pression et de température en utilisant l'expression de (Turnbull, 1956; Carlson and Rosenfeld, 1981) :

$$G = k_0 T \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right)\right] \quad (1.5)$$

où k_0 est une constante, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. Les valeurs ΔG_r sont calculées à partir des bases de données thermodynamiques.

Ce modèle cinétique est fréquemment utilisé lors des transformations de phases dans les minéraux comme la cinétique de transformation olivine-ringwoodite (Perrillat et al., 2016), olivine San Carlos α - β (Kubo et al., 2004; Perrillat et al., 2013), coesite-quartz (Perrillat et al., 2003) et Ni_2SiO_4 olivine-spinel (Rubie, 1990).

1.5.2 Cinétiques des transformations martensitiques

Les mécanismes de transformation displacifs et plus particulièrement ceux martensitiques sont la conséquence d'un cisaillement de la maille cristalline. Ces transitions par cisaillement obéissent aussi à une loi de type Avrami (Avrami, 1939, 1940, 1941) :

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1.6)$$

où n est l'exposant d'Avrami, $K = \frac{v}{d}$ la constante de réaction avec v la vitesse de propagation des dislocations partielles et d la taille moyenne du grain (Poirier, 1981). Les transformations par cisaillement sont généralement du premier ordre ce qui impose $n = 1$ (Poirier, 1976, 1981; Gérard, 1987). Toutefois, la littérature montre que des petites variations de pression et de température induisent de grandes variations pour l'exposant d'Avrami (Madon and Gillet, 1984; Rubie and Thompson, 1985; Sotin and Madon, 1988) . Nous ne fixerons donc pas l'exposant d'Avrami à une valeur de 1 pour le traitement cinétique réalisé au Chapitre 5.

L'expression de la constante de réaction K est associée à celle de la vitesse de propagation des dislocations partielles responsables du cisaillement. Celle-ci tient son origine de l'analyse réalisée par Eyring sur les écoulements visqueux thermiquement activés à l'aide de la théorie des vitesses absolues de réaction (Eyring, 1936). Cette analyse, rendant compte de la viscosité des fluides moléculaires, peut aussi être appliquée au mouvement d'un segment de dislocations contrôlé par la contrainte appliquée et par l'agitation thermique (Kauzmann, 1941; Basinski, 1957, 1959). Aussi, en suivant le développement théorique réalisé par (Poirier, 1976) aux pages 91 à 109, nous pouvons alors exprimer la vitesse de propagation des dislocations partielles v par l'équation :

$$v = N_m \frac{\Delta A}{V} b \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \sinh\left(\frac{V^* \sigma_{eff}}{RT}\right) \quad (1.7)$$

où N_m est le nombre de sites d'activation, $\frac{\Delta A}{V}$ l'aire balayée par la dislocation par unité de volume, b la norme du vecteur de Burger, $\frac{\Delta A}{V} b$ la déformation élémentaire qui se produit lorsque le segment de dislocation a franchi la barrière de potentiel, ν_0 la fréquence d'attaque de l'obstacle, Q l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température, σ_{eff} la contrainte effective et V^* le volume d'activation. Cette équation exprimant la vitesse de propagation des dislocations partielles v a été reprise par Sotin and Madon (1988) à l'équation (14).

Cette vitesse de propagation des dislocations partielles sera alors dépendante de la contrainte effective agissant sur le matériau. Celle-ci peut être exprimée comme la somme de trois contraintes : la contrainte mécanique ou contrainte déviatorique σ_m ,

la contrainte de friction σ_f liée aux forces de Peierls qui s'oppose au déplacement des dislocations et la contrainte chimique σ_c liée à l'énergie motrice de la transformation. On obtient alors :

$$\sigma_{eff} = \sigma_m + \sigma_f + \sigma_c \quad (1.8)$$

$$\sigma_{eff} = \sigma_m + \sigma_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) - \frac{h}{b} \Delta V (P - \alpha T - \beta) \quad (1.9)$$

où Q l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température, $\sigma_0 \exp\left\{\frac{Q}{RT}\right\}$ représente la contrainte de friction activé thermiquement, h est l'épaisseur d'un défaut d'empilement, b la longueur du vecteur de Burger de la première dislocation partielle, ΔV le changement de volume relatif à la transformation, α la pente de Clapeyron et β la pression d'équilibre à $T = 0$ K.

Parmi ces trois contraintes, la contrainte de friction est la plus importante pour les mécanismes martensitiques. Elle diminue toutefois lorsque la température augmente ce qui facilite alors la propagation des dislocations. De plus, la contrainte chimique, contrairement à la contrainte déviatorique, dépend des conditions de pression et de température et son signe s'inverse suivant le sens de la réaction.

Finalement, en suivant le raisonnement suggéré par Sotin and Madon (1988), s'appuyant sur les articles de Poirier (1981) et Madon and Gillet (1984), la constante de réaction du mécanisme martensitique peut alors s'exprimer par l'équation :

$$K = \frac{K_0}{d} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \sinh\left(\frac{V^*}{RT} \left[\sigma_m - \frac{h}{b} \Delta V (P - \alpha T - \beta)\right]\right) \quad (1.10)$$

où K_0 est une constante, d la taille moyenne du grain, h l'épaisseur des défauts d'empilement. Q , V^* , R , T , σ_m , b , α et β sont définis avec l'équation précédente. Cette équation définit alors la constante de réaction et donc la cinétique de transformation pour un mécanisme martensitique. Elle permet d'extrapoler les données expérimentales de cinétique pour toutes les conditions de pression et température. Ce modèle cinétique a notamment été utilisé pour des transformations de phases comme la cinétique de transformation calcite-aragonite (Sotin and Madon, 1988; Madon and Gillet, 1984) et olivine-spinel (Poirier, 1981).

1.5.3 Comparaison entre les modèles

Il faut noter que l'obtention des lois de cinétique provenant de la dérivation des lois de croissance théorique est difficile et mal contrainte. En effet, avec la transformation calcite-aragonite, par exemple, Sotin and Madon (1988) montrent que plusieurs lois de cinétique peuvent très bien s'ajuster correctement aux données expérimentales, avec des résultats d'extrapolation similaires bien que la physique sous-jacente soit très différente. Les différents modèles produisent des résultats proches et ne sont pas exclusifs. Face à cette difficulté, la littérature de physique des minéraux s'est plutôt employée à n'utiliser que la formulation suggérée par Turnbull (1956) et Carlson and Rosenfeld (1981) pour des mécanismes de type nucléation croissance aux interfaces et ce quel que soit le type de transformation.

Finalement, nous verrons au chapitre 5 l'application précise de ces lois qui seront légèrement modifiées pour s'adapter à nos données.

Méthodes Expérimentales

Durant ces cinquante dernières années, les techniques d'études des minéraux et des roches de l'intérieur de la terre ont grandement évolué. Dans un premier temps, il n'a été possible d'étudier que les quelques centaines de kilomètres de profondeur à l'aide d'échantillons naturels. Plusieurs techniques, comme la pétrochimie, la pétrologie et la géologie structurale, ont alors pu être employées afin de mieux comprendre la dynamique terrestre pour les couches supérieures. Cependant, se restreindre à l'étude d'échantillons naturels ne suffit pas à appréhender dans son ensemble le fonctionnement global de l'intérieur terrestre, notamment en raison de l'absence d'échantillons représentatifs des couches inférieures. Il a donc fallu se reposer sur d'autres techniques comme la sismologie, ou encore la pétrologie expérimentale. Cette dernière permet de soumettre des échantillons aux conditions extrêmes de pression et de température du manteau et du noyau terrestre mais aussi de les déformer afin de reproduire les conditions réelles auxquelles ils peuvent être soumis. Pour ce faire, il a fallu créer de multiples presses et différentes techniques de chauffe afin de générer de hautes pressions statiques et hautes températures. Un bref aperçu des domaines de pression et de température des dispositifs créés est représentés sur la figure 2.1.

De ce fait, avec les différents dispositifs, nous pouvons alors caractériser nos échantillons aux conditions voulues et réaliser des rapprochement entre nos observations expérimentales et la sismologies. Ainsi, grâce à la pétrologie et la sismologie, les découvertes ont été nombreuses. L'une des plus importantes découvertes en lien

avec la thèse concerne, bien entendu, la post-perovskite (Murakami et al., 2004; Ono and Oganov, 2005a).

En effet, avant sa découverte, l'ensemble de la communauté s'accordait à dire que la Bridgmanite de structure perovskite était sous sa forme la plus compacte dans le manteau profond terrestre. Les interprétations des observations sismologiques de la couche D'' étaient alors très différentes de celles présentées actuellement. Or, contre toute attente, la post-perovskite a ensuite été découverte expérimentalement aux conditions de pressions et températures existantes au sein de la couche D''. Bouleversant ainsi nos précédentes explications, cette découverte a redonné un élan à la pétrologie expérimentale.

Nous allons présenter, dans ce chapitre, les méthodes expérimentales employées pour étudier la transformation de phase perovskite/post-perovskite. Ainsi, nous commencerons par présenter brièvement la cellule à enclumes de diamant et son utilisation. Nous décrirons ensuite les différents types de chauffage utilisés lors de cette thèse. Nous continuerons par la caractérisation chimique des échantillons de départ. Nous terminerons par décrire la diffraction X ainsi que les méthodes de traitement de données.

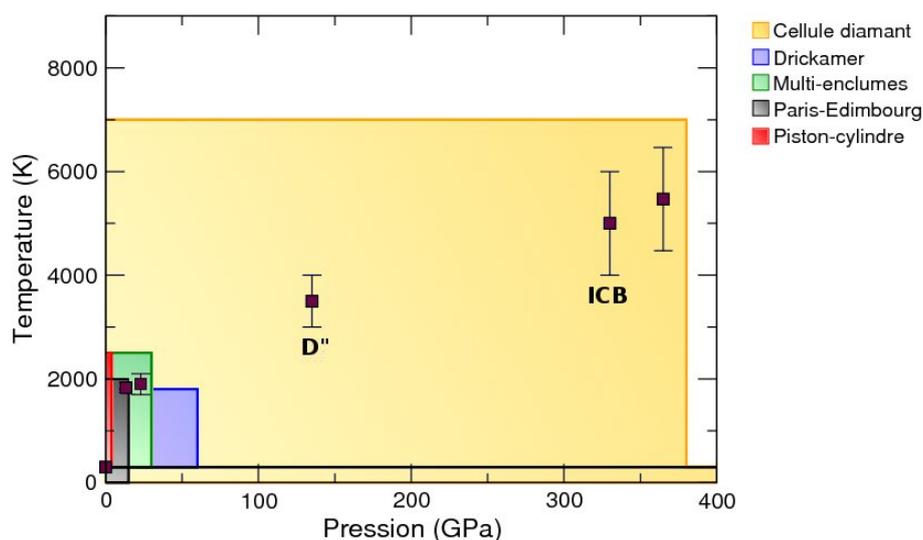


FIGURE 2.1 – Domaine de pression et température accessible dans les expériences à haute pression @ S. Merkel

2.1 Cellule à enclumes de diamant

2.1.1 Description

La cellule diamants est un dispositif expérimental pouvant comprimer des échantillons sur l'ensemble du domaine de pression de l'intérieur de la Terre, à savoir plus de 365 GPa (3,65 millions d'atmosphères) (Fig. 2.1). La génération de hautes pressions repose sur un principe physique simple : $P = F/S$. Pour atteindre des pressions élevées (P), il faut donc appliquer une force importante (F) sur une surface très petite (S). De plus, l'utilisation du diamant repose sur ses bonnes propriétés mécaniques en compression et sur la transparence du diamant de l'infrarouge aux rayons X et gamma. Cela permet donc de mesurer in-situ les propriétés des matériaux soumis à de très fortes pressions.

Le montage, l'utilisation et les propriétés de la cellule diamants ont été plusieurs fois décrits par le passé (Jayaraman, 1983; Merkel et al., 1999, 2000). Je ne donnerai donc ici qu'une description succincte.

Une cellule diamants comporte deux diamants, sans défaut, dont les pointes sont rectifiées ("culasses"). Le taillage, à savoir l'angle de rectification et la surface, sont déterminés en fonction du type d'expérience et des conditions voulues. Les sièges

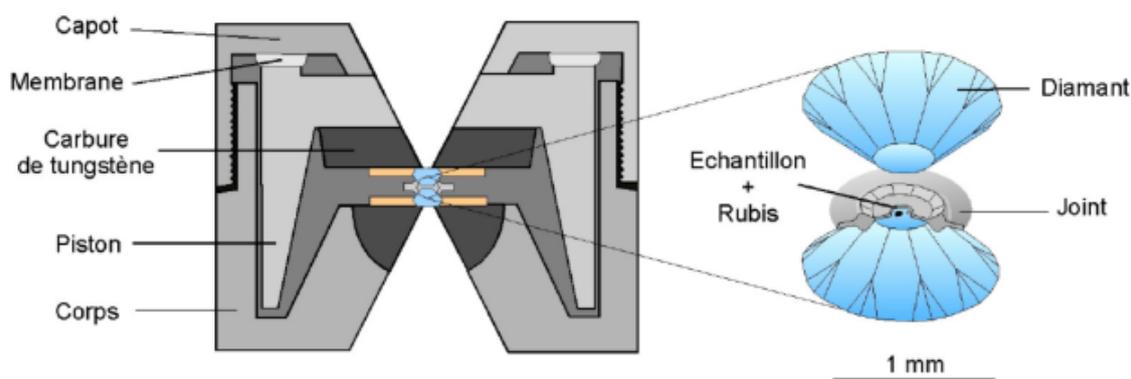


FIGURE 2.2 – Schéma d'une cellule à enclumes de diamant de type "Chervin" et détail du chargement expérimental (Chervin et al., 1995)

supportant les diamants sont en carbure de tungstène et sont percés de façon à assurer un accès optique. Ils disposent aussi d'une large ouverture angulaire permettant les mesures de diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman et bien d'autres encore. Ils sont disposés en vis à vis fixés par leurs sièges pour permettre une compression uniaxiale (Fig. 2.2). L'un des diamants est maintenu ou collé sur son siège sur une pièce fixe du corps de la cellule, le cylindre, tandis que l'autre est fixé sur un piston coulissant muni d'une membrane ce qui permet de mettre les deux diamants en contact. De par le rapport de surface entre la table et la culasse, de l'ordre de 10^4 , il est possible d'obtenir plus de 100 GPa entre les diamants en appliquant une pression de seulement 100 bars sur le piston.

2.1.2 Indentation

La compression étant uniaxiale, il sera nécessaire d'ajouter un joint entre les deux diamants pour maintenir l'échantillon en place, pour délimiter le volume expérimental mais aussi pour ajouter un support latéral. Pour les expériences hautes pressions, on a utilisé des joints métalliques en rhénium. Le joint de départ est une feuille carrée de rhénium d'environ $200 \mu m$ d'épaisseur et de quelques millimètres de côté. On marque ensuite le joint par l'empreinte des deux diamants en amenant son épaisseur à une valeur souhaitée (entre 10 et $50 \mu m$). Ce procédé se nomme "l'indentation" (Fig.2.3).

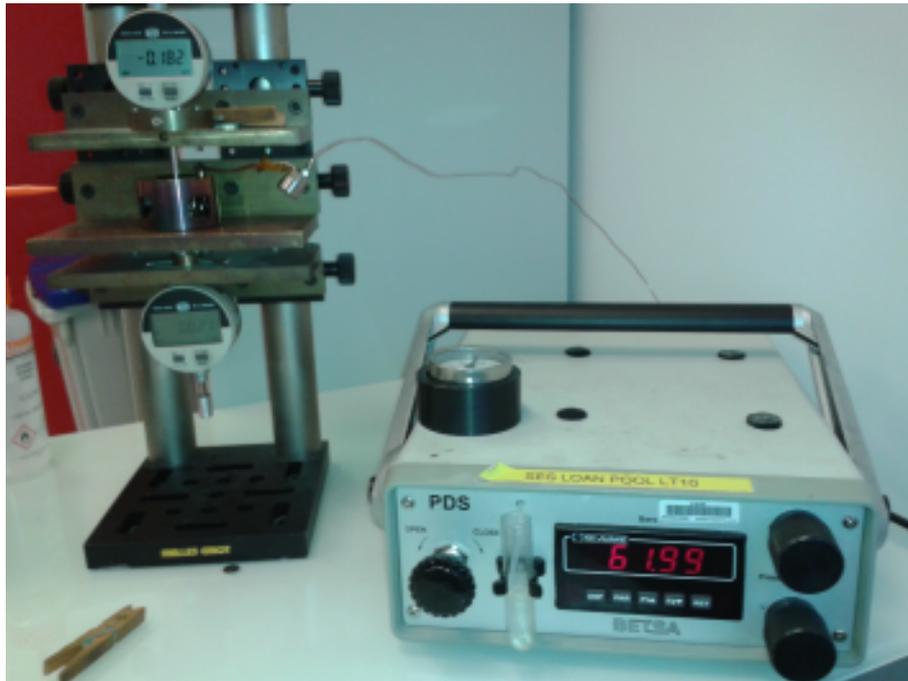


FIGURE 2.3 – Dispositif utilisé à l'ESRF pour l'indentation. Il est constitué d'un compresseur à droite et de deux micromètres placés en vis à vis. Ils servent à mesurer le déplacement des diamants afin d'avoir un meilleur contrôle de l'épaisseur du joint.

Après l'indentation, il faut percer le joint afin de délimiter le volume expérimental en utilisant la perceuse à électro-érosion ou encore un laser de puissance. Le choix du diamètre du trou est généralement de l'ordre $1/3$ à $1/2$ la taille de culasse. Le joint étant moins dur que les diamants, la forte contrainte uniaxiale ne sera que partiellement compensée latéralement. Or, les propriétés mesurées dépendent du champ de contraintes du milieu. Donc, si celui-ci est non-hydrostatique, il y aura des effets indésirables, telle qu'une déformation plastique de l'échantillon qui peut alors changer ses propriétés. Afin de limiter ces contraintes non-hydrostatiques, on utilisera généralement un milieu transmetteur de pression.

2.2 Confinement de l'échantillon

L'utilisation des milieux transmetteur est fréquente pour homogénéiser les contraintes au sein de l'échantillon. Deux types de milieu ont été utilisés : les solides et les gaz. Ceux-ci doivent répondre à plusieurs critères :

- avoir une faible résistance au cisaillement
- ne pas interagir avec le joint ni avec l'échantillon
- ne pas interférer avec la mesure.

Les solides, choisis en tant que milieu transmetteur de pression, sont généralement des corps purs contenant un alcalin et un halogène comme NaCl, KCl et KBr. Ils ont l'avantage d'être facile à manipuler et assez inerte chimiquement. De plus, leurs structures cristallines à basse pression et hautes pressions, respectivement B1 (Fm3m) et B2 (Pm3m), limitent le nombre de pics de diffraction susceptible de recouvrir les données. On connaît aussi très bien leurs équations d'état à haute pression et haute température (Dewaele et al., 2012). Toutefois ils ne sont que moyennement hydrostatiques.

Les liquides et les gaz rares sont, quant-à-eux, beaucoup plus hydrostatiques. En effet, bien qu'à partir d'une certaine pression ils se solidifient, ils ont néanmoins une très faible résistance au cisaillement. Cette résistance a été caractérisé par Klotz et al. (2009) avec l'étude des limites d'hydrostaticité de 11 milieux transmetteurs en utilisant la fluorescence du ruby. Les milieux transmetteurs fréquemment utilisés sont, par exemple, un mélange méthanol-éthanol, de l'huile de silicone, mais aussi des gaz rares comme l'azote, le néon, l'hélium et l'argon. Ces milieux perdent leur hydrostaticité à partir de quelques GPa. Toutefois, lorsque l'échantillon est chauffé, les contraintes déviatoriques se relâchent rendant le milieu plus hydrostatique.

Lors de nos expériences hautes températures, nous avons utilisé l'argon comme milieu transmetteur et isolant. Afin de charger celui-ci dans le volume expérimental, nous avons utilisé une chargeuse provenant de Sanchez Technologies au synchrotron PETRA III et ESRF (Fig. 2.4). Celle-ci est complètement automatisée rendant les chargements plus simple et fiables.



FIGURE 2.4 – Dispositif utilisé à l’ESRF pour le chargement gaz provenant de Sanchez Technologies. (1) bombonne contenant la cellule diamants. (2) et (3) pompe 1 et 2 contrôlant la membrane et l’environnement de la cellule dans la bombonne (4) Bombonne contenant le gaz que l’on souhaite charger (5) interface visuelle de commande.

2.3 Mesure de la pression

2.3.1 Le rubis

La pression subie par l’échantillon étant un paramètre clef dans nos expériences, il convient donc de bien mesurer celle-ci. La méthode la plus répandue est la fluorescence du rubis ($Cr^{3+} : Al_2O_3$), placé dans le volume expérimentale. Les raies de fluorescence du rubis correspondent aux transitions R1 et R2 de l’ion chrome. Les déplacements des raies de fluorescence en fonction de la pression et de la température ont été correctement caractérisés depuis un demi-siècle et ont fait l’objet d’une review récente (Syassen, 2008).

L’échelle de pression résultante de cette méthode a été calibrée de nombreuses fois et est relativement fiable. Toutefois, la fluorescence du rubis est difficile à mesurer au-delà de 100 GPa et difficile à appliquer à haute température. C’est pourquoi nous utilisons plutôt une autre méthode basée sur la diffraction des rayons X et les équations d’état.

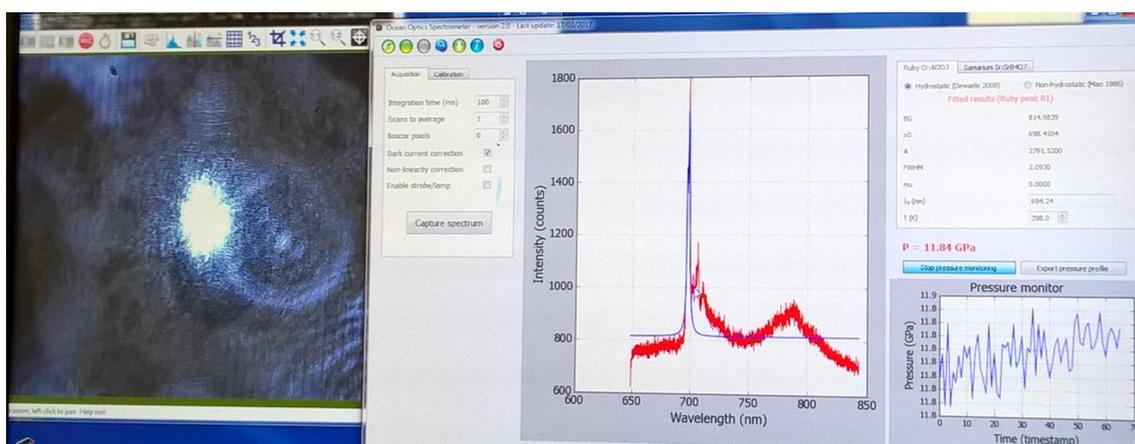


FIGURE 2.5 – Dispositif utilisé à l’ESRF pour mesurer la pression à l’aide du spectre de fluorescence du rubis.

2.3.2 Les équations d’état

Une autre méthode de mesure de pression utilise directement la diffraction des rayons X et se base sur le principe que les paramètres de maille d’un matériau varient avec la pression et la température. Cette variation pourra effectivement se mesurer directement sur la diffraction. Afin de calibrer ces variations, nous utilisons les équations d’états possédant des paramètres thermodynamiques comme la pression hydrostatique, la température et le volume. Il en existe plusieurs types mais nous nous intéresserons à celles que nous avons utilisées à savoir Birch-Murnaghan et Vinet. Ces équations d’états sont valides à température ambiante. A cela, il faut aussi ajouter l’augmentation de pression due au chauffage de l’échantillon, appelée pression thermique (Andraut et al., 1998). L’origine des équations et la démarche de calcul a été explicitée dans plusieurs articles (Shim et al., 2002; Matsui et al., 2009; Matsui, 2010). Nous ne ferons ici qu’un résumé succinct.

La pression totale en fonction du volume et de la température est calculée selon le principe suivant :

$$P(V,T) = P(V,300\text{ K}) + P_{TH}(V,T) \quad (2.1)$$

où $P(V,300\text{ K})$ est la pression calculé à $T = 300\text{ K}$ et $P_{TH}(V,T)$ la pression thermique.

Pour la partie à 300 K, $P(V,300\text{ K})$, on peut utiliser l'équation de Birch-Murnaghan (Birch, 1952; Murnaghan, 1937) :

$$P(V,300\text{ K}) = \frac{3}{2}K_0 \left[\left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_{0T} - 4) \left[\left(\frac{V}{V_o} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2.2)$$

où K_0 est le module d'incompressibilité à pression ambiante et K'_{0T} sa dérivée première par rapport à la pression et V_o est le volume à 300 K et $P = 0$ GPa.

Cependant, on peut aussi prendre l'équation de Vinet (Vinet et al., 1987) :

$$P(V,300\text{ K}) = 3K_{0T} \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_o} \right)^{1/3} \right] \exp \left[\frac{3}{2} (K'_{0T} - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_o} \right)^{1/3} \right] \right] \quad (2.3)$$

pour laquelle V_o et K_{0T} et K'_{0T} représente les mêmes grandeurs thermodynamiques que pour l'équation de Birch-Murnaghan.

Pour la pression thermique, nous avons utilisé l'équation de Mie-Grüneisen (Mie, 1903; Grüneisen, 1912) , donnée par :

$$P_{TH}(V,T) = \frac{\gamma}{V} [E_{TH}(V,T) - E_{TH}(V,300K)] \quad (2.4)$$

où γ est le paramètre de Grüneisen qui est, par hypothèse, seulement fonction du volume et indépendant de la température et explicité par :

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^q \quad (2.5)$$

pour laquelle γ_0 est le constante de Grüneisen à V_0 et q une constante d'ajustement. $E_{TH}(V,300K)$ peut être calculée en utilisant le modèle de Debye (Debye, 1912) :

$$E_{TH}(V,T) = \left[\frac{9nRT}{(\Theta/T)^3} \right] \int_0^{\Theta/T} z^3 / (e^z - 1) dz \quad (2.6)$$

où $n = 1$ pour la plupart des métaux, R est la constante des gaz parfaits et Θ_0 est la température de Debye à $T = 300$ K et $P = 0$ GPa. La température de Debye à une pression différente Θ est donné par :

$$\Theta = \Theta_0 \exp \left[\frac{\gamma_0 - \gamma}{q} \right] \quad (2.7)$$

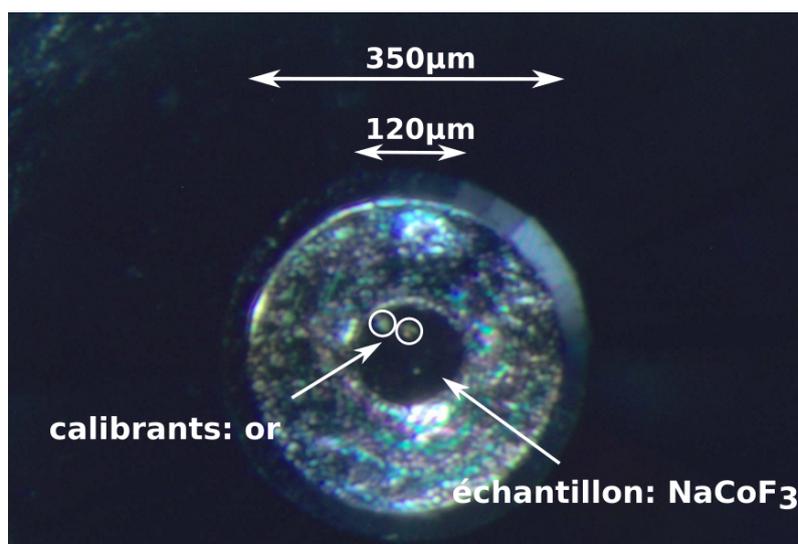


FIGURE 2.6 – Joint posé au dessus d’une cellule diamants pour laquelle le chargement de l’échantillon a été réalisé. On peut apercevoir les deux morceaux d’or qui serviront de calibrant de pression pour NaCoF_3 .

Ces deux équations d’état avec la contribution thermique ont été utilisées lors de nos expériences. Les espèces chimiques utilisées pour déterminer la pression ont été l’or, KCl, NaCl et l’échantillon lui-même (Speziale et al., 2001; Dewaele et al., 2004; Takemura and Dewaele, 2008; Wolf et al., 2015) . La figure 2.6 représente un exemple de chargement, ici pour NaCoF_3 avec comme calibrant l’or.

2.4 Chauffage en cellule diamant

Le chauffage des échantillons en cellule diamants peut être réalisé à l’intérieur ou à l’extérieur de la zone sous pression. Pour cela, on utilise des fours internes ou externes pour les plus basses températures. À causes des limitations propres aux fours, de la dégradation des parties mécaniques de la cellule diamants et de la graphitisation des diamants, les températures dépassent alors rarement 1300 K. Pour atteindre des températures plus élevées (jusqu’à 7000 K), le chauffage par laser de puissance infrarouge devient nécessaire (Boehler and Chopelas, 1991; Benedetti and Loubeyre, 2004).

2.4.1 Manchon chauffant

Le dispositif du manchon chauffant consiste à placer un élément chauffant résistif externe autour de la cellule (Dubrovinskaia and Dubrovinsky, 2003). Les avantages de ce dispositif sont l'homogénéité de la température au sein de l'échantillon et la stabilité du système. Toutefois, la gamme de température exploitable est limitée par la cellule elle-même puisque le manchon chauffe l'ensemble de la cellule créant un phénomène d'oxydation pour la cellule diamants et une graphitisation des diamants. La gamme de température usuelle est donc entre 300 et 1000 K.

Le dispositif utilisé sur la ligne ID27 à l'ESRF (Grenoble, France) est représenté sur la figure 2.7. La cellule diamants (1) est entourée par le manchon chauffant en noir. Le dispositif contient deux thermocouples (2) et (3) pour les mesures de température. L'ensemble est fixé dans une boîte à vide (4). Le connecteur pour la membrane est situé en (5). Pour protéger l'ensemble du dispositif, un circuit de refroidissement à eau est inclus. La connexion pour la pompe à vide se situe au niveau de (7). Ce vide permet de protéger les thermocouples et le corps de la cellule de l'oxydation. Ce dispositif a été utilisé lors des expériences avec NaCoF_3 (Voir Chapitre 4).

2.4.2 Chauffage interne

Le dispositif de chauffage interne repose sur le même principe que celui du manchon chauffant, à savoir le chauffage résistif. Toutefois, celui-ci est plus complexe puisque les éléments chauffants sont placés directement autour des diamants. Son avantage se révèle être l'homogénéité de température au sein de l'échantillon ainsi que la gamme de température accessible qui se situe entre 300 et 1500 K. C'est la transformation du diamant en graphite et l'oxydation des fours qui limitent la température. De plus, ce système est très fragile à cause de la fragilité des fours et de la complexité du montage le rendant peu stable.

Le dispositif utilisé sur la ligne ID27 à l'ESRF a été développé par plusieurs personnes au sein de l'ESRF. Une des utilisations de cette cellule a été publié par



FIGURE 2.7 – Détail du dispositif de chauffage avec manchon chauffant utilisé à L'ESRF sur la ligne de faisceau ID27 pour les expériences avec NaCoF_3 . (1) cellule diamants, (2) et (3) thermocouples, (4) boîte à vide, (5) capillaire pour membrane, (6) circuit de refroidissement à eau, (7) connecteur pompe à vide

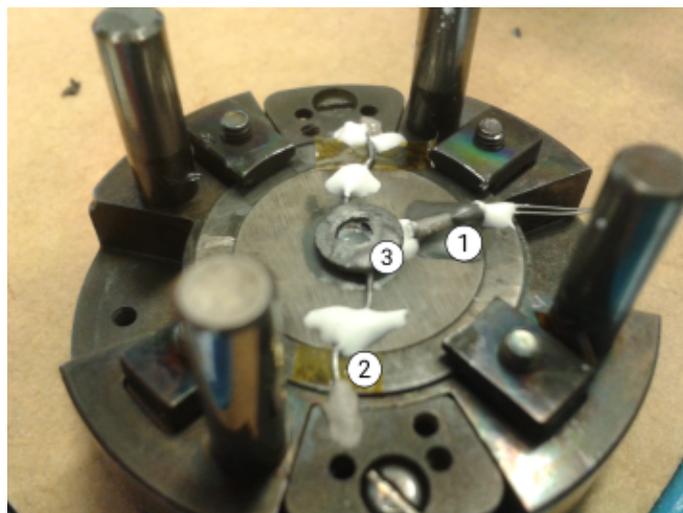


FIGURE 2.8 – Détail du dispositif de chauffage interne utilisé à l'ESRF sur ID27. (1) thermocouple, (2) capillaire de fixation et d'alimentation des fours. (3) fours.

Rosa et al. (2015). Le dispositif est représentée par la figure 2.8. La montée en température de l'échantillon s'obtient en utilisant les fours circulaires en graphite (3) installés autour des diamants pour assurer un chauffage optimal. Ils reposent sur les connecteurs (2) afin de ne pas être en contact direct avec les diamants et le joint en rhénium préalablement isolé par du Kapton. Les thermocouples de type-K (1) sont directement en contact avec les diamants tout en étant isolés des fours.

2.4.3 Chauffage laser

Le dispositif de chauffage laser consiste à focaliser deux lasers infrarouges au sein de l'échantillon (Schultz et al., 2005). Le chauffage s'opère par interaction avec les électrons de valence des métaux et oxydes. Cette technique permet de chauffer à plusieurs milliers de degrés les échantillons sans trop échauffer les diamants. Les avantages de ce dispositif sont la stabilité du montage et la gamme de température atteinte qui est de 1300 à plus de 4000 K . Le chauffage laser possède par contre quatre désavantages majeurs.

- L'échantillon doit interagir avec le laser.
- Il est difficile de garder alignées les optiques pour la mesure de température avec le faisceau de rayon X pour l'image de diffraction.

- Les diamants doivent être isolés thermiquement de l'échantillon, ce qui peut être difficile dans le cas d'un chargement gaz.
- Le point de chauffe n'est pas homogène.

Le premier inconvénient est assez problématique puisque si l'échantillon ne couple pas avec le laser, nous devons y remédier soit en confinant l'échantillon dans une capsule de métal soit en ajoutant de la poudre métallique. Dans le premier cas, cela rajoute une difficulté supplémentaire de chargement. Dans le second, on changera indéniablement les propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'échantillon.

Le second inconvénient peut être le fluage du joint et une dérivation lente, mais sure, des faisceaux lasers. Ainsi, garder la mesure de diffraction X et la prise de température au même endroit devient compliqué après une journée de chauffe continue à très haute température.

L'isolement thermique avec les diamants est assez critique puisque les diamants sont de bons conducteurs de chaleur. Si on a un contact direct entre l'échantillon et le diamant, toute l'énergie fournie à l'échantillon sera dissipée à travers les diamants.

Contrairement à une expérience avec un chauffage résistif, la chauffe ne pourra pas être homogène par cette technique à cause de l'utilisation des faisceaux gaussiens. La figure 2.9 représente la distribution spatiale du point de chauffe au point focal le long de l'axe vertical et les températures correspondantes, montrant clairement une inhomogénéité (Schultz et al., 2005).

Nous avons utilisé le chauffage laser pour les expériences de cinétique de transformation dans $(\text{Mg}_{0.86}, \text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_3$ au synchrotron PETRA III (voir chapitre 5) et pour l'étude du mécanisme de transformation pour NaCoF_3 à l'ESRF (voir chapitre 4). Le dispositif de chauffage laser représenté par la figure 2.10 se trouve à l'ESRF sur la ligne ID27. Deux lasers Nd-YAG, de puissance continue 100 W, sont focalisés de part et d'autre des faces de l'échantillon par un système de miroir et de lentilles optiques adéquates. La taille du point de chauffe est d'une dizaine de microns de diamètre tandis que le faisceau X est jusqu'à trois fois plus petit ($3 \mu\text{m}$ verticalement et horizontalement). Le chauffage simultané des deux faces de l'échantillon permet de réduire significativement le gradient de température axial (Shim and Duffy, 2000).

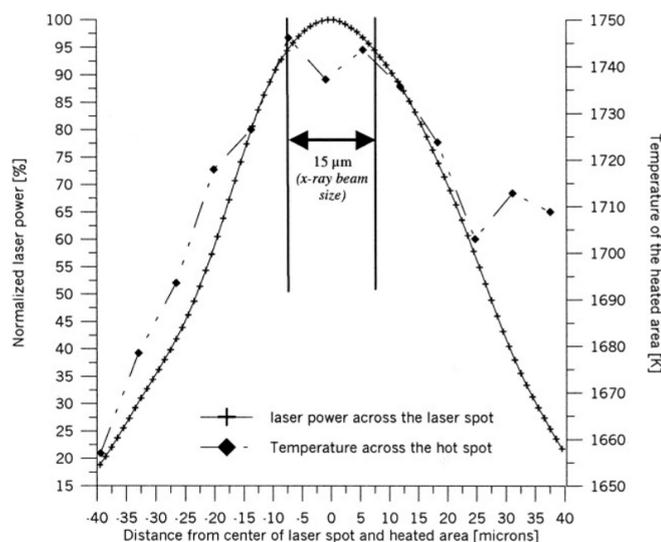


FIGURE 2.9 – Distribution spatiale du laser de chauffe au point focal selon l'axe vertical ainsi que les températures correspondantes. Image extraite de Schultz et al. (2005).

Le refroidissement de la cellule diamants est assuré par un système de circulation d'eau qui entoure la cellule. L'arrivée des faisceaux laser à un angle de 20° permet un désencombrement de l'entourage de la cellule.

2.5 Mesure de température

Lors de nos expériences, nous avons utilisé deux méthodes de mesure de température. La première utilise deux thermocouples et est utilisée avec le dispositif de manchon chauffant et de chauffage interne. La seconde méthode est basée sur la spectro-radiométrie.

2.5.1 Le thermocouple

Le thermocouple est constitué, dans un circuit fermé, de deux conducteurs de nature différente. Il circule alors un courant lorsqu'on maintient entre les deux jonctions une différence de température. C'est grâce à cet effet que l'on peut déterminer avec une relativement bonne précision la température de notre échantillon. Les thermocouples utilisés lors de nos expériences sont les plus communs, à savoir des

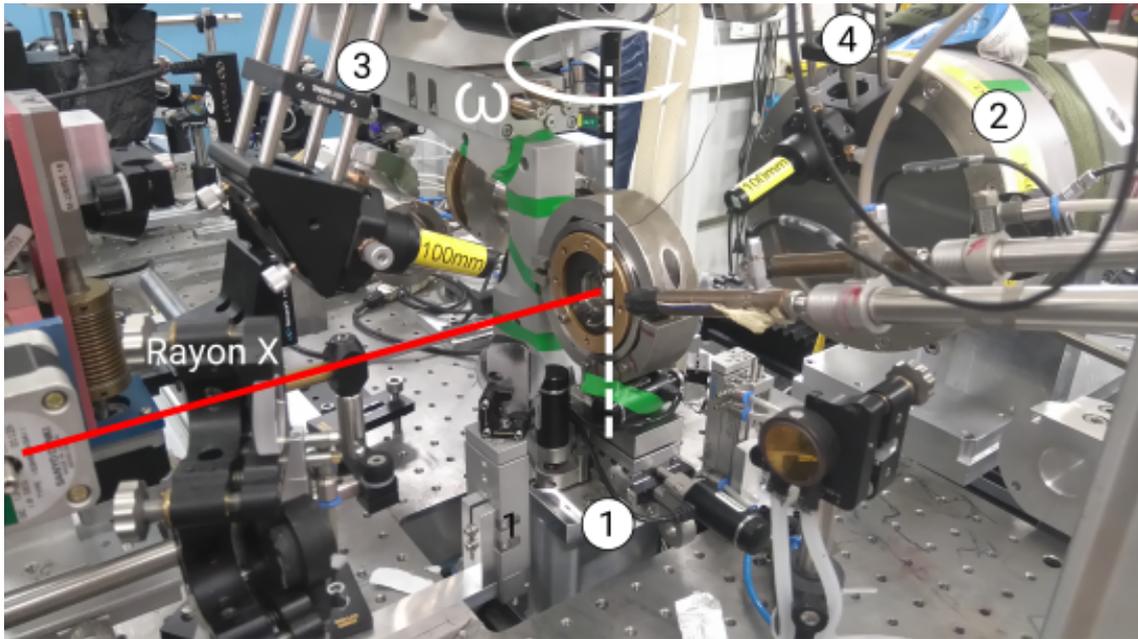


FIGURE 2.10 – Montage expérimental du chauffage laser à l'ESRF. (1) platine de translation 3D montée sur une platine de rotation dont l'axe est ω (2) Détecteur MAR 165 CCD (3) et (4) lasers Nd-YAG.

thermocouples de type K. Ils sont constitués de Chromel et Alumel. Leurs limites théoriques de fiabilité des mesures sont de 0 à 1650 K pour une erreur standard au pire de 0.75 % (13 K) (Park et al., 1993).

2.5.2 Spectro-radiométrie

La mesure de température pour le chauffage laser s'effectue par spectro-radiométrie, en enregistrant le spectre d'émission thermique de l'échantillon à haute température (Fig. 2.11). L'intensité lumineuse émise à différentes longueurs d'onde $I(\lambda)$ est alors ajustée à l'approximation de Wien de l'équation de Planck (Planck, 1900) :

$$I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda kT}\right) \quad (2.8)$$

où h , k , c et T sont respectivement, la constante de Planck, la constante de Boltzman, la célérité de la lumière et la température. Cette méthode permet la détermination de la température et de l'émissivité de l'échantillon. Le spectre d'émission thermique est convolué par la réponse spectrale de l'ensemble des optiques traversés

par le rayonnement. Pour corriger cet effet, la réponse spectrale a été calibrée préalablement à l'aide d'un standard dont la variation du spectre d'émission en fonction de la température est bien connue.

Lors de nos expériences, les mesures de température ont été prises en amont et aval de la cellule diamants. L'incertitude résultante de la méthode spectro-radio-métrique est de l'ordre de ± 100 K dans la gamme de température 1000-3000 K (Benedetti et Loubeyre, 2004). Si nous ajoutons à cela les fluctuations de température de l'ordre de 50 à 100 K observées durant le chauffage, l'erreur totale est donc estimée à ± 200 K.

2.6 Origines de nos échantillons

2.6.1 Enstatite naturelle

Lors de toute expérience, il est indispensable de bien caractériser le matériau de départ. Pour cela, le Microscope Électronique à Balayage (MEB ou SEM en anglais) et la microsonde (Fig.2.12) se révèlent être de puissants outils de caractérisation à la fois visuelle et chimique. Lors de cette thèse, je ne les ai utilisés qu'une fois afin de déterminer la composition précise de l'enstatite naturelle ayant servi de matériau de départ dans tous les expériences sur $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$. Ainsi, je ne ferai qu'une description succincte lors de cette sous-section.

Le fonctionnement du MEB et de la microsonde consistent à balayer le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon afin de pouvoir construire une image et de faire une cartographie des interactions électrons-matière sur une zone déterminée (Maniguet, 2013). De toutes les interactions élastiques et inélastiques possibles, nous nous sommes focalisés sur l'émission X afin d'obtenir le spectre élémentaire de l'échantillon.

Ce qui distingue le MEB de la microsonde se révèle être les détecteurs. En effet, pour le premier, il permet l'analyse des photons X générés en fonction de leur énergie (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) grâce à une acquisition simul-

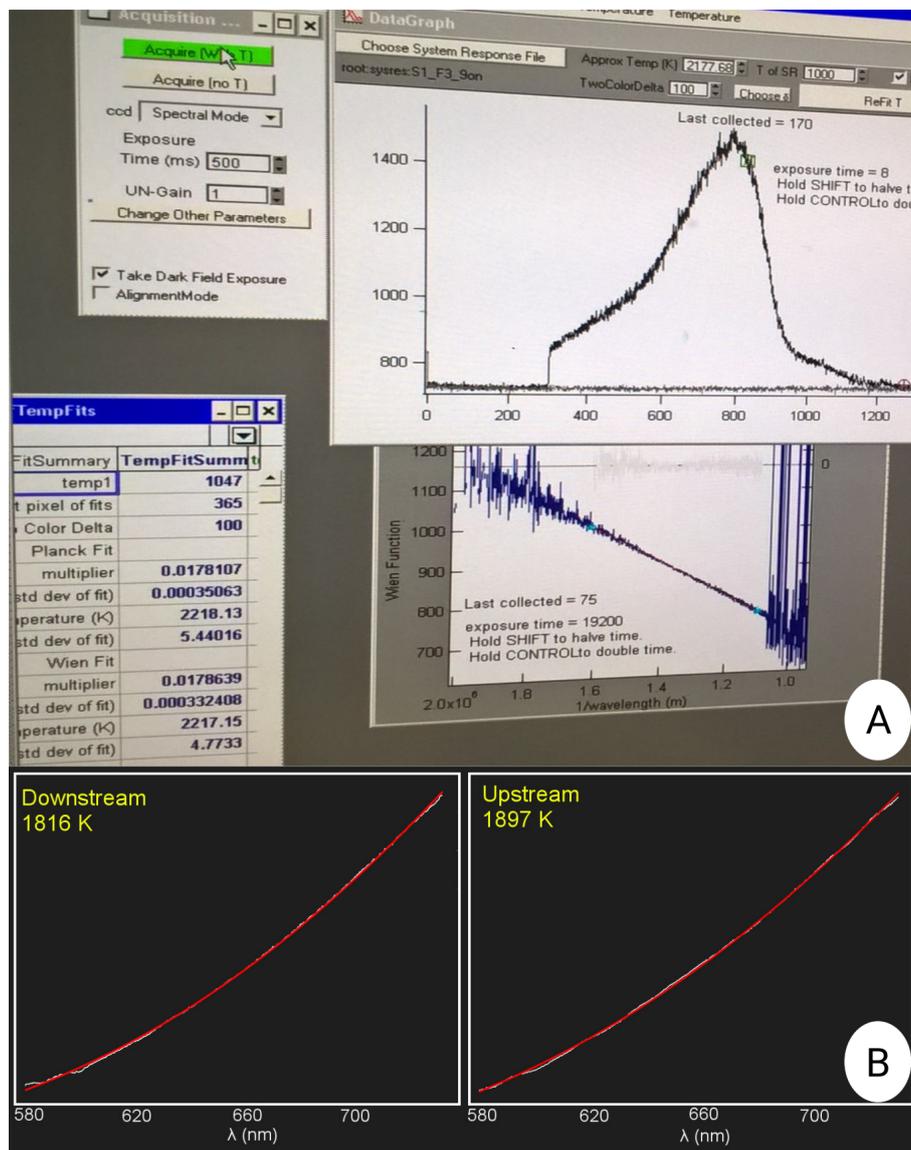


FIGURE 2.11 – Interface graphique des mesures de température à l’ESRF ID27 (A) et PETRA III P02.2 (B).



FIGURE 2.12 – Microsonde CAMECA SX 100 de l’institut Chevreul à l’Université Lille 1 @ S. Bellayer

tanée de l’ensemble du spectre. Il en ressort une résolution en énergie de l’ordre de 150 eV. Cette mesure étant qualitative, nous ne pouvons que déterminer les espèces présentes. La microsonde, quant à elle, analyse les photons X en fonction de leur longueur d’onde (wavelength dispersive spectroscopy, WDS). Ce détecteur permet d’avoir une meilleure résolution, de l’ordre de 10 eV, ce qui est suffisant pour déterminer avec précision la proportions en masse des espèces. Cependant, il est beaucoup plus lent et nécessite de savoir en amont les espèces que l’on souhaite quantifier. Le MEB et la microsonde sont donc des instruments complémentaires.

Nous avons analysé l’échantillon d’enstatite naturelle utilisé lors des expériences sur $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$. La composition de cet échantillon est donc, après caractérisation, de $(\text{Mg}_{0.86},\text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_3$ avec quelques traces de calcium (Fig. 2.13). On peut aussi remarquer la couleur unie de notre échantillon vu au MEB. Cela révèle d’une grande homogénéité. Ainsi, les grains récupérés auront tous la même composition.

2.6.2 NaCoF_3

Comme pour l’enstatite naturelle, il est indispensable de bien connaître le matériau de départ NaCoF_3 utilisé pour l’étude du mécanisme de transformation de phase pérovskite/post-pérovskite. Il a été fourni par David Dobson du University College of London. Le NaCoF_3 a été synthétisé par coprécipitation à l’aide d’un piston cylindre dans lequel un mélange stoechiométrique de NaF_2 et CoCl_2 a été

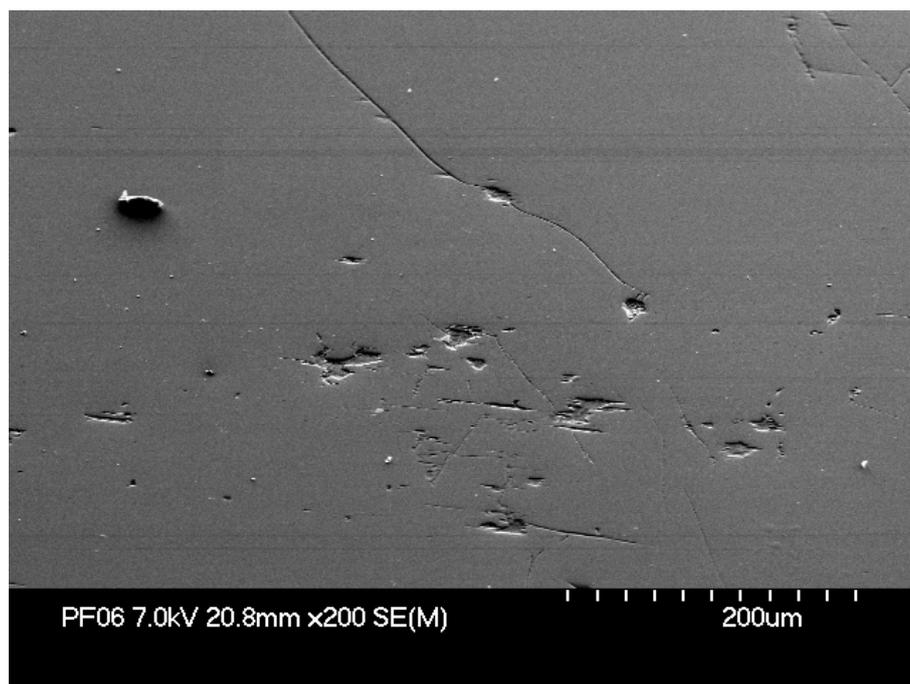


FIGURE 2.13 – Échantillon d'enstatite naturelle vu au MEB sur lequel la composition a été déterminée par la microsonde CAMECA SX 100. L'échelle est de $200\ \mu\text{m}$. L'échantillon est clairement homogène (couleur unie) à cette échelle. Les cratères présents sur la photo sont dus au polissage de l'échantillon.

placé. Par la suite, une compression à froid a eu lieu jusque 1 GPa afin de réaliser, ensuite, la coprécipitation en chauffant le mélange à 700°C pendant 24 h. Par la suite, il a été nettoyé par rinçage dans une solution de NaNO_3 et d'eau distillée. La poudre obtenue, analysée par diffraction de rayons X, se révèle être une phase pure de NaCoF_3 . Plus de détails concernant la synthèse de l'échantillon sont décrits dans l'article de Dobson et al. (2011).

2.7 La diffraction des rayons X

2.7.1 Présentation

Pour toutes les expériences décrites dans ce manuscrit, nous avons utilisé la diffraction des rayons X qui est une des techniques analytiques les plus utilisées dans les expériences de hautes pressions (G. Fiquet, 1999). Elle permet une multitude de caractérisations, comme la détermination de structure, de symétrie et des para-

mètres cristallographiques d'une phase cristalline. Du fait de la petite taille de nos échantillons, l'utilisation d'une source synchrotron s'avère indispensable puisqu'elle possède une brillance très élevée et permet l'accès à des tailles de faisceau très petites. Cela permet donc d'acquérir des spectres en un temps très court, pouvant même descendre jusqu'à 1 seconde permettant l'acquisition de données résolues en temps. Contrairement aux synchrotrons, les sources X de laboratoire ne permettent pas une acquisition aussi rapide puisque leurs brillances sont 13 ordres de grandeurs plus faibles. Ainsi, au synchrotron, ce temps d'acquisition réduit se révèle être essentiel pour les études in-situ de cinétiques (voir chapitre 5) et de cristallographie multigrains (voir chapitres 3 et 4).

Le principe de la diffraction X repose sur la diffusion élastique et cohérente du rayonnement par un solide monocristallin, polycristallin ou une poudre. Dans certaines conditions, l'intensité des rayons X diffusés par les plans cristallins est maximale résultant d'une interférences constructives nécessaire à la diffraction d'un faisceau de photons. Cette condition est décrite par la loi de Bragg (Bragg (1912), eq. 2.9, Fig. 2.14) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda = n \frac{hc}{E}, \quad (2.9)$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire de la famille de plans diffractants d'indice de Miller (hkl), 2θ est l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau incident, n un entier et λ est la longueur d'onde du faisceau incident. Cette longueur d'onde peut-être exprimée en fonction de h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et E l'énergie du photon X. La loi de Bragg est une conséquence de la périodicité du réseau cristallin. Une réflexion de Bragg n'est possible que si $\lambda \leq 2d$. Or, la longueur d'onde λ et les valeurs de d_{hkl} d'un cristal donné sont fixes dans notre cas. Il nous reste qu'un seul paramètre variable expérimentalement : c'est l'angle de diffraction 2θ . C'est ce qui définit la diffraction en dispersion angulaire utilisée au cours de ce travail de thèse

L'ensemble des mesures ont été réalisées en se basant sur le principe expérimental suivant : le rayonnement synchrotron incident est généralement transmis au travers du diamant jusqu'à l'échantillon qui diffracte alors au travers du diamant situé entre

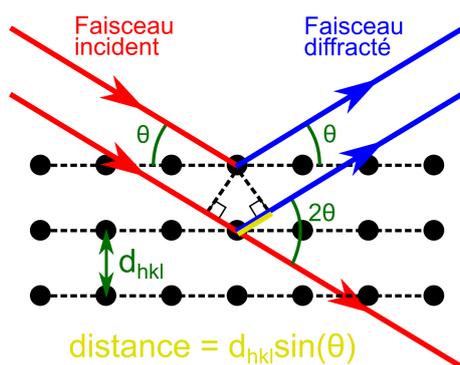


FIGURE 2.14 – Schéma d'une diffraction de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} . La déviation du faisceau est 2θ .

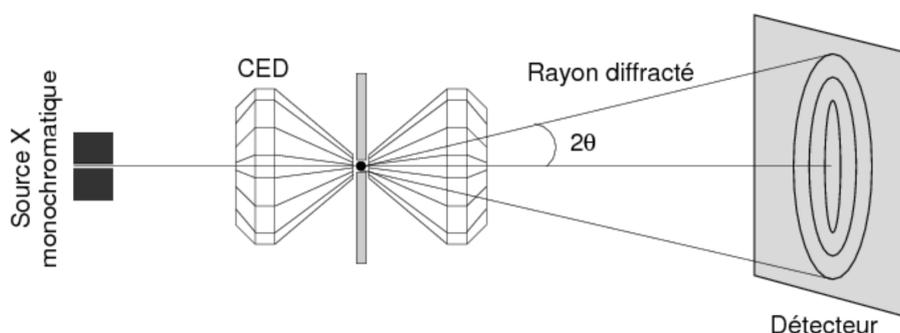


FIGURE 2.15 – Dispositif expérimental de diffraction axiale en dispersion angulaire.

lui et le détecteur. C'est ce qui définit la diffraction axiale en dispersion angulaire (Fig. 2.15). Les faisceaux diffractés sont alors enregistrés par un détecteur plan.

Suivant la nature de l'échantillon, le cliché de diffraction prendra différentes formes. Trois types d'échantillons seront vus dans ce manuscrit : un monocristal, une poudre homogène, et un échantillon hétérogène, constitué de nombreux grains.

2.7.2 Diffraction d'un monocristal

Si on soumet un cristal à un faisceau X, il produit une image constituée de tâches de diffraction bien définies (Fig. 2.16). En effet, chaque famille de plans parallèles périodiques de l'espace réel (les plans cristallographiques hkl), qui satisfont les conditions de Bragg (énoncées plus haut), est représentée par un point dans l'espace réciproque.

En étudiant la distribution, la forme et l'intensité des tâches de diffraction, le

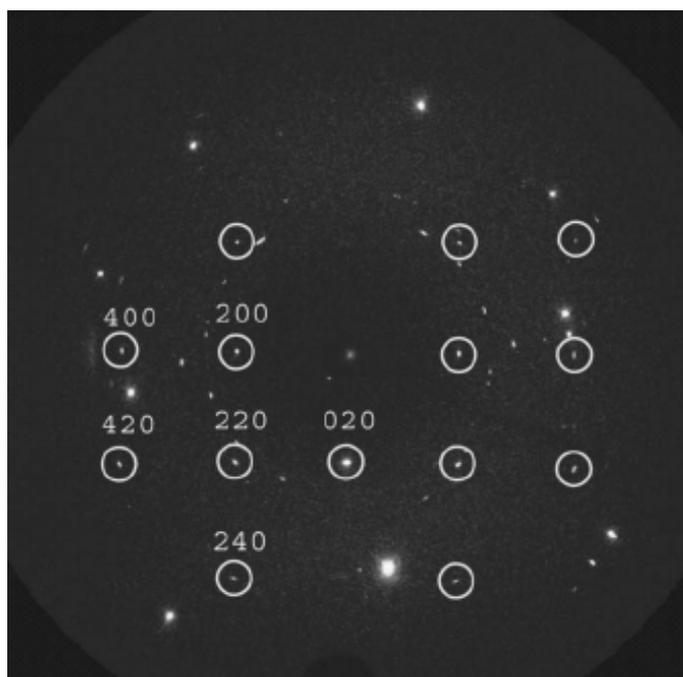


FIGURE 2.16 – Cliché de diffraction d'un monocristal de NaCl en structure B1 avec du néon à 26 GPa extrait de l'article de Sinogeikin et al. (2006). Les taches de diffraction du NaCl en structure B1 sont entourées par des cercles. Les indices de Miller associés à chaque tache de diffraction sont annotés au dessus du cercle.

motif cristallin peut être entièrement caractérisé. Cependant, il faut un nombre suffisant de taches de diffraction pour déterminer les paramètres de maille, les espèces atomiques présentes et la microstructure. Les techniques de traitement de diffraction d'un monocristal ne faisant pas l'objet de cette thèse, elles ne seront pas abordées ici.

2.7.3 Diffraction d'une poudre

Une poudre est idéalement constituée d'un ensemble de monocristaux présentant toutes les orientations cristallines possibles. La figure 2.17 représente des clichés de diffraction axiale en dispersion d'angle sur quelques monocristaux, une poudre et une poudre texturée. Si la nature de notre échantillon est constitué de quelques monocristaux orientés aléatoirement, nous obtenons la figure représentée par la figure 2.17 a). Le cliché de diffraction est alors la somme de plusieurs clichés de diffraction d'un monocristal dont l'orientation serait aléatoire. On trouve donc de nombreuses

taches de diffraction discrètes.

Si notre échantillon est une poudre, alors toutes les orientations cristallines seront présentes. Ainsi, l'ensemble de plans (hkl) de chaque monocristal prendront toutes les orientations possibles par rapport au faisceau incident. Le faisceau X incident est alors diffusé en cônes de diffraction d'angle 2θ dont l'intersection sur le détecteur plan sont des cercles concentriques appelés anneaux de Debye (Fig. 2.17 b).

Si par contre, l'ensemble des monocristaux possède une ou des orientations privilégiées, les anneaux de Debye deviendront des arcs de cercle concentriques. En effet, le signal de diffraction sera peu intense dans des orientations pour lesquelles peu de plans (hkl) sont en condition de diffraction. Il sera, par contre, très intense dans les orientations pour lesquelles beaucoup de plans (hkl) remplissent les conditions de Bragg (Fig. 2.17 c).

La diffraction sur poudre permet de multiples analyses. La première et aussi la plus courante, est l'identification des phases. En effet, grâce la connaissance des positions et des intensités des pics observés, nous sommes à même de trouver la ou les phases présentes. De plus, nous pouvons aussi analyser le taux de cristallinité, les paramètres de maille, la taille des grains, les micro-déformations ou encore la texture. Cependant, il faut garder à l'esprit que tous les paramètres extraits sont des paramètres moyens sur le volume d'échantillon diffractant.

Une des méthodes d'analyse efficaces est la méthode de Rietveld (Rietveld, 1969). Cette méthode consiste à ajuster le profil global du diagramme de diffraction calculé afin de reproduire celui obtenu expérimentalement. Pour cela, on utilise comme variables les caractéristiques instrumentales, les paramètres de maille, les positions atomiques et l'agitation thermique et microstructuraux de l'échantillon. Plus précisément, le but de l'algorithme sera donc de minimiser par la méthode des moindres carrés le résidu entre les profils observés et calculés :

$$M = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2, \quad (2.10)$$

où w_i désigne le poids associé à l'intensité mesuré y_i au $i^{\text{ème}}$ point de mesure. y_{ic} correspond à l'intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ point. L'intensité calculée au point i est

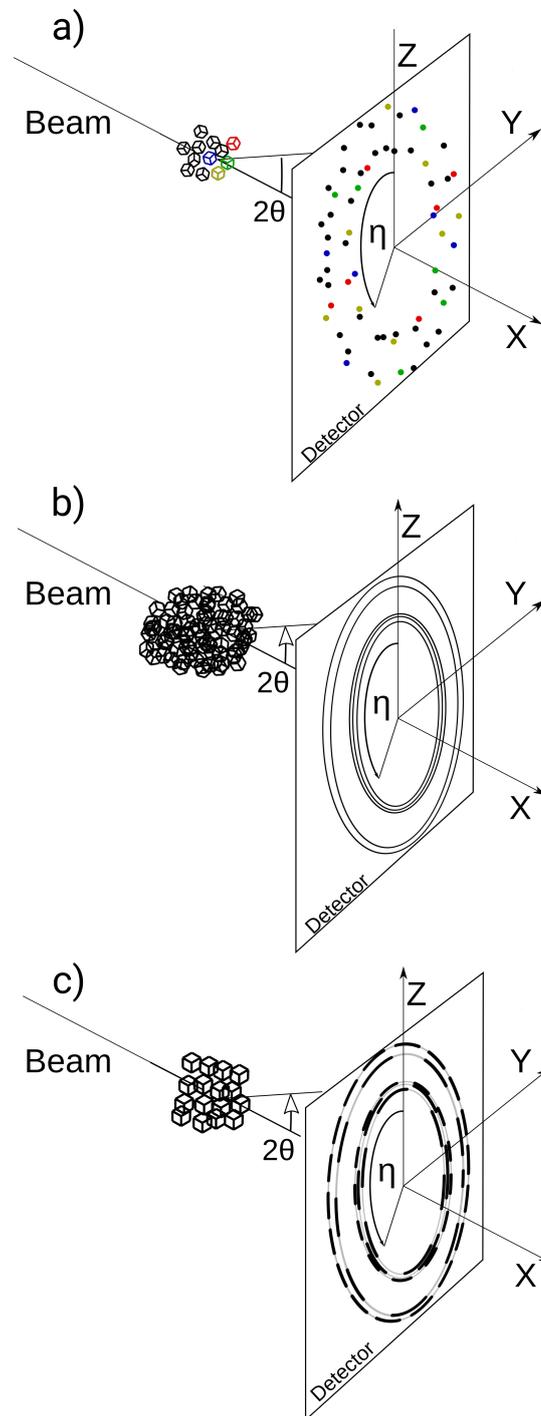


FIGURE 2.17 – Représentation schématique d’une diffraction sur un ensemble de monocristaux. a) Représentation d’un cliché de diffraction pour quelques monocristaux orientés aléatoirement. b) Cliché de diffraction pour une poudre contenant toutes les orientations cristallines possible. c) Cliché de diffraction pour une poudre texturée.

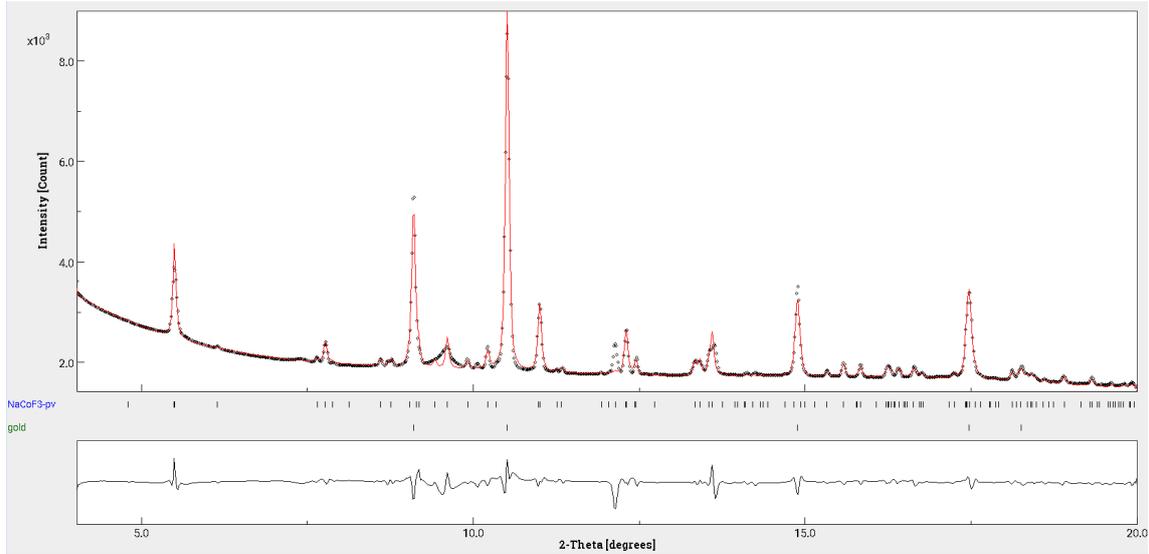


FIGURE 2.18 – Affinement par le logiciel MAUD du diagramme de diffraction de NaCoF_3 avec comme calibrant l’or. Les points noirs représentent le diagramme expérimental tandis que la courbe en rouge représente le diagramme calculé. La différence entre les deux donnée dans l’encadré du bas et permet de visualiser la qualité de l’ajustement.

déterminée en faisant la somme du fond continu et des contributions de tout les pics qui se superposent en ce point :

$$y_{ic} = y_{bi} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} \cdot L_{pk} \cdot A_{lk} \cdot E_{lk} \cdot O_{lk} \cdot |F_{lk}|^2 \cdot \Omega_{ilk} \quad (2.11)$$

où y_{bi} est l’intensité du fond continu à la position θ_i , l l’indice de sommation des différentes phases, k l’indice de sommation sur toutes les réflexion contribuant au signal, S un facteur d’échelle proportionnel à la fraction volumique de la phase l , m_k est le facteur de multiplicité de la réflexion k , L_{pk} le facteur de Lorentz, A_{lk} le facteur de correction d’asymétrie, O_k un facteur de correction de l’absorption, E_k le facteur permettant de corriger les effets d’extinction, $|F_k|$ le facteur de structure, et Ω_{ilk} la fonction de profil des pics.

La minimisation complète de l’équation 2.10 est une opération ardue pour laquelle il existe plusieurs logiciels disponibles. Dans cette thèse, tous les affinements Rietveld ont été réalisés avec le logiciel Maud (Material Analysis Using Diffraction) (Lutterotti, 1997) disponible gratuitement sur internet (exemple en Fig. 2.18).

2.7.4 Cas intermédiaire : la diffraction multigrains

Le dernier cas que nous pouvons rencontrer est un échantillon hétérogène constitué de nombreux grains de tailles diverses et variées. Il consiste en un mélange à la fois de poudre et de grains de taille importante. Cette poudre sera appelée "matrice fine" dans la suite de ce manuscrit. Elle est alors constituée d'un ensemble de monocristaux nanométrique à laquelle sont mélangés des grains de taille plus conséquente. Le cliché de diffraction résultant de ce mélange sera constitué d'anneaux de Debye diffus et peu intenses (matrice fine) avec des taches bien distinctes (plus gros grains). Le traitement de ces clichés se révèle complexe et fera l'objet du prochain chapitre, dédié à la cristallographie multigrains.

Chapitre 3

Diffraction multigrains en cellules à enclumes de diamant

Traditionnellement, la cristallographie en diffraction des rayons X analyse soit des monocristaux, soit des poudres. On a vu au chapitre précédent que, pour un monocristal, on obtient des taches de diffraction bien définies tandis que, pour un échantillon sous forme de poudre, nous obtenons des anneaux de diffraction continus. Cependant, la réalité est toute autre à très haute pression et haute température. En effet, les échantillons que nous obtenons présentent souvent une situation intermédiaire entre la poudre et le monocristal. Ils sont composés d'un ensemble de monocristaux possédant des tailles de grains hétérogènes ce qui donnera un ensemble de taches de diffraction discrètes contenues dans un anneau de diffraction diffus. La technique d'analyse pour ce type d'échantillon se nomme la cristallographie multigrains.

Les prémices de cette méthode remontent aux années 1990 avec, en autres, les travaux du groupe des laboratoires Risø au Danemark (Poulsen et al., 1997). Convergissant de plus en plus d'expérimentateurs, elle fut améliorée dans les années qui suivirent. Cette méthode est maintenant utilisée pour la détermination d'orientation de grains (Poulsen et al., 2001; Margulies et al., 2001; Edmiston et al., 2011), l'affinement de structures (Schmidt et al., 2003; Vaughan et al., 2004), la détermination des contraintes déviatoriques subies par les grains d'un polycristal (Martins et al.,

2004; Oddershede et al., 2010; Bernier et al., 2011; Schuren et al., 2015; Juul et al., 2016), l'étude de la microstructure dans des matériaux contraints (Poulsen et al., 2004; Wang et al., 2013) ainsi que le suivi de transformation de phases (Rosa et al., 2015; Offerman and Sharma, 2012).

La méthode n'a été adaptée que très récemment dans le domaine des hautes pressions afin de caractériser *in-situ* l'évolution de la microstructure sous hautes pressions (Ice et al., 2005; Nisr et al., 2012, 2014; Barton and Bernier, 2012; Rosa et al., 2015). La cristallographie multigrains a aussi permis d'étudier les phases hautes pressions instables à pression ambiante ou difficilement synthétisable en monocristal (Zhang et al., 2013). Cependant, les expériences *in-situ* requérant une cellule à enclumes de diamant ajoutent des complications à cause de l'accès restreint à l'espace réciproque dû au dispositif.

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer le principe de la cristallographie multigrains, de déterminer sa fiabilité pour des expériences en cellule à enclumes de diamant, de valider un protocole d'indexation et d'estimer la résolution de cette méthode dans la détermination des positions et d'orientations de grains. Les principes fondamentaux de la cristallographie multigrains et ses applications ont déjà été décrits en détail dans la review de Sørensen et al. (2012) et l'article de Oddershede et al. (2010). Je présenterai, dans un premier temps, le principe de la cristallographie multigrains en me restreignant aux éléments nécessaires à mon analyse. Je décrirai ensuite l'expérience, les paramètres de simulation et le traitement de données qui m'ont permis d'atteindre les objectifs ci-dessus. La troisième section sera dédiée à l'analyse des résultats de la simulation. On appliquera alors la méthodologie à des données expérimentales obtenues sur un échantillon de MgSiO_3 en phase post-perovskite à 135 GPa. Ces sections sont issues d'un article publié dans le *Journal of Applied Crystallography* en février 2017 et proposé en annexe de ce manuscrit. Une section supplémentaire à ce chapitre décrira l'extraction de la microstructure, une analyse à laquelle nous nous sommes livrés après cette publication.

3.1 Principe et Géométrie

3.1.1 Principe

Le principe d'une expérience de cristallographie multigrains est présenté sur la figure 3.1. La cellule à enclumes de diamants est fixée sur un support mobile qui permet une rotation suivant un axe vertical ω perpendiculaire au faisceau X incident. Les données sont alors collectées lorsque la cellule tourne d'un pas d'angle $\delta\omega$. On répète l'opération jusqu'à ce que l'on ait acquis toutes les images sur un intervalle angulaire total $\Delta\omega$. Le nombre d'images de diffraction est donc $n = \frac{\Delta\omega}{\delta\omega}$.

La rotation de la cellule permet d'améliorer la couverture de l'espace réciproque en augmentant le nombre de plans cristallographiques pouvant se trouver en condition de Bragg. Selon l'orientation ω , les taches de diffraction apparaissent et disparaissent de l'image de diffraction.

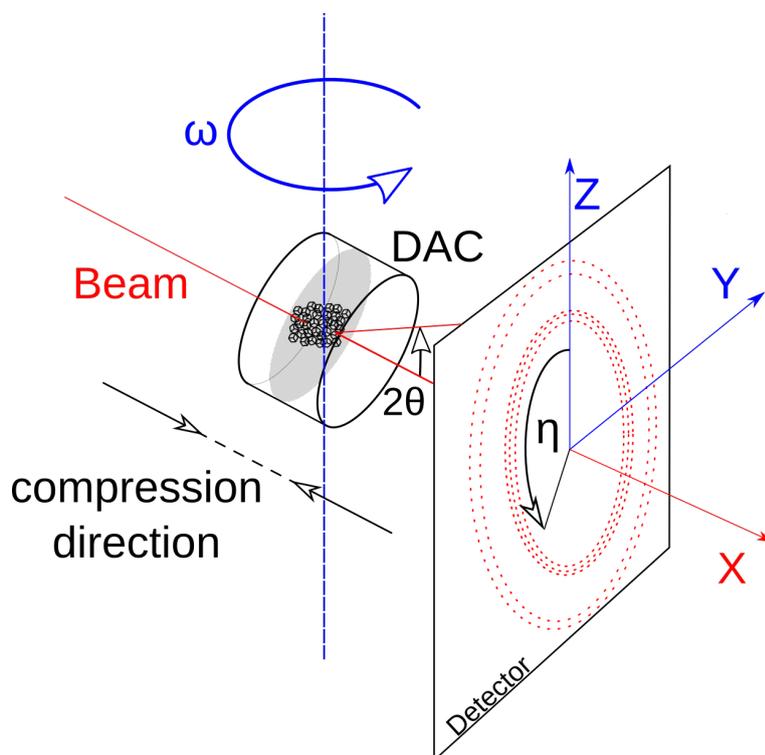


FIGURE 3.1 – Représentation schématique du montage expérimental servant à la diffraction multigrains. La rotation de la cellule s'effectue suivant l'axe vertical ω perpendiculaire au faisceau incident. Les données sont analysées en fonction des angles 2θ , l'angle de diffraction, η , l'angle azimutal sur le détecteur, et ω , la rotation de l'échantillon.

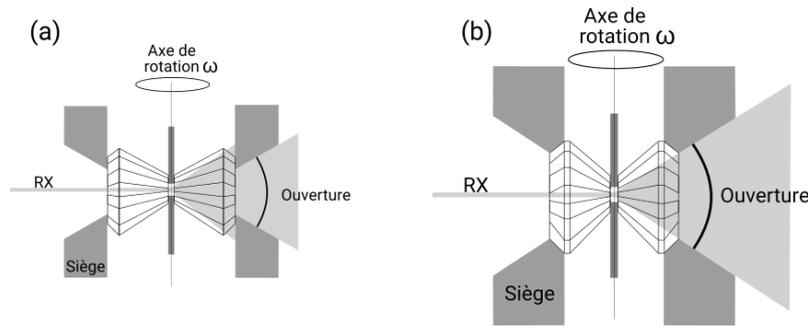


FIGURE 3.2 – Schéma d’une cellule à enclumes de diamant. (a) L’angle de rotation maximal de la cellule est limité par l’ouverture. Plus l’ouverture est large, plus la couverture de l’espace réciproque est grande. (b) Schéma d’une cellule à enclumes de diamants de type Boehler-Almax. L’ouverture étant plus large, l’accès à l’espace réciproque sera plus large.

Pour une bonne indexation, il faudrait couvrir au maximum l’espace réciproque afin d’obtenir un nombre de taches suffisantes. Cela est possible pour des expériences à pression et température ambiante sans confinement de l’échantillon. Toutefois, à cause du dispositif de la cellule à enclumes de diamant, l’accès à l’espace réciproque est restreint par l’ombre de la cellule (voir Fig. 3.2a). Cette ombre est créée principalement par les sièges placés à l’arrière des diamants. Afin de limiter ce problème, nous avons utilisé des enclumes de type Boehler-Almax avec des tailles de 100 à 350 μm de diamètre de culasse (Boehler, 2006) et leurs sièges adaptés, permettant ainsi une plus grande ouverture angulaire (Fig. 3.2b). De ce fait, l’ombre induite par la cellule sera moins présente sur nos images.

3.1.2 Géométrie

Chaque rotation de l’échantillon par rapport au faisceau incident donne naissance à une nouvelle famille de taches de diffraction. Ces taches sont le résultat de diffraction des plans cristallographiques respectant la condition de Bragg de certains grains composant l’échantillon polycristallin. Afin d’analyser les images de diffraction, il est nécessaire 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. Ce formalisme a été repris dans la thèse de Nisr (2011) et dans l’article de Oddershede et al. (2010); aussi, je ne décrirai ici

que les bases de cette analyse. Le lecteur pourra se référer à ces documents pour une description plus approfondie.

La relation entre les observations de diffraction sur monocristaux et l'espace réciproque a été décrite par Busing and 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 and Levy (1967). Nous pouvons ainsi définir au total quatre systèmes de coordonnées dans lesquels nous décrirons le vecteur de diffraction \mathbf{G} (G-vecteur). Toutes les équations présentées par la suite nous seront utiles pour le calcul d'orientation et de position des grains et sont inspirés du formalisme de Busing and Levy (1967). Toutefois, la convention que nous utilisons pour ω est opposée à leur formalisme. Les quatre systèmes de coordonnées introduits sont :

- Le référentiel du laboratoire : K_l défini 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 confondu à l'axe de rotation ω .
- Le référentiel de rotation ω attaché au support sur lequel est placée la cellule à enclumes de diamant : 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. On peut alors définir une relation entre les deux référentiels donnée par : $\mathbf{G}_l = \Omega \mathbf{G}_\omega$, où \mathbf{G}_l et \mathbf{G}_ω sont les G-vecteurs exprimés dans K_l et K_ω , respectivement, et Ω la matrice décrivant la rotation vectorielle telle que \mathbf{G}_l est le vecteur image de \mathbf{G}_ω par une rotation directe définie par :

$$\Omega = \begin{pmatrix} \cos \omega & -\sin \omega & 0 \\ \sin \omega & \cos \omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

- Le référentiel de l'échantillon, attaché aussi au support sur lequel est placée la cellule à enclumes de diamants, K_s , défini par les axes (x_s, y_s, z_s) . Dans notre cas, la cellule à enclumes de diamants est fixe sur la platine. On a donc $K_s \equiv K_\omega$.

- Le référentiel du grain, K_c , défini par les axes (x_c, y_c, z_c) , est propre à chaque grain. L'orientation d'un grain et de son référentiel K_c est représentée par la matrice U^{-1} , avec $\mathbf{G}_s = \mathbf{G}_\omega = U\mathbf{G}_c$ où \mathbf{G}_c est le vecteur de diffraction dans le repère K_c

La matrice U définit l'orientation cristallographique de chaque grain. Elle peut être décrite en fonction des trois angles d'Euler (ϕ_1, ϕ, ϕ_2) représentant des rotations consécutives autour des trois axes suivant la convention de Bunge (1969) :

$$U = \begin{pmatrix} c(\phi_1)c(\phi_2) - s(\phi_1)s(\phi_2)c(\phi) & -c(\phi_1)s(\phi_2) - s(\phi_1)c(\phi_2)c(\phi) & -s(\phi_1)s(\phi) \\ s(\phi_1)c(\phi_2) + c(\phi_1)s(\phi_2)c(\phi) & -s(\phi_1)s(\phi_2) + c(\phi_1)c(\phi_2)c(\phi) & -c(\phi_1)s(\phi) \\ s(\phi_2)s(\phi) & c(\phi_2)s(\phi) & c(\phi) \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

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 B dépendant des paramètres cristallins du grain telle que $\mathbf{G}_c = B\mathbf{G}_{hkl}$, où $\mathbf{G}_{hkl} = [hkl]^T$ est le vecteur de diffraction défini dans l'espace réciproque, h , k et l sont les indices de Miller et B , pour une structure orthorhombique, est définie par :

$$B = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{b} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Le vecteur de diffraction \mathbf{G} s'exprime dans K_l de la manière suivante :

$$\mathbf{G}_l = \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(2\theta) - 1 \\ -\sin(2\theta) \sin(\eta) \\ \sin(2\theta) \cos(\eta) \end{bmatrix}, \quad (3.4)$$

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 déterminer \mathbf{G}_ω , avec $\mathbf{G}_\omega = \Omega^{-1}\mathbf{G}_1$. On obtient donc :

$$\mathbf{G}_\omega = \frac{1}{\lambda} \begin{bmatrix} \cos(\omega)(\cos(2\theta) - 1) - \sin(\omega) \sin(2\theta) \sin(\eta) \\ -\sin(\omega)(\cos(2\theta) - 1) - \cos(\omega) \sin(2\theta) \sin(\eta) \\ \sin(2\theta) \cos(\eta) \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

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

$$\mathbf{G}_\omega = (UB)\mathbf{G}_{hkl}. \quad (3.6)$$

Cette dernière équation décrit le lien entre le vecteur de diffraction mesuré dans l'expérience et celui décrit dans l'espace réciproque du grain diffractant. Elle est utilisée lors de notre procédure d'indexation.

3.2 Illustration : MgSiO₃ à 135 GPa

3.2.1 Échantillon

L'échantillon de départ était un verre d'enstatite (MgSiO₃) mélangé avec de la poudre de platine, servant ainsi de calibrant de pression et d'absorbeur pour le chauffage laser (Dewaele et al., 2004). Nous avons chargé le mélange MgSiO₃ et platine dans une cellule à enclumes de diamants. Afin de ne pas contaminer l'échantillon, nous avons choisi du MgSiO₃ pur comme milieu transmetteur de pression. Concernant la cellule, elle est munie de deux diamants à support conique (100 μm de diamètre de culasse avec des chanfreins à 7,5° jusqu'à 300 μm de diamètre, d'ouverture angulaire 4θ pour le faisceau X de 70°). Le tout a été chargé dans un joint en rhénium percé d'un trou de 50 μm de diamètre et préalablement indenté jusqu'à une épaisseur de 26 μm .

3.2.2 Collecte sur synchrotron

L'expérience a été réalisée en utilisant un faisceau X monochromatique sur la ligne de lumière ID11 de l'ESRF. Le faisceau possède une longueur d'onde de

0.2949 Å (42.04 keV) et une largeur à mi-hauteur verticale de 5 μm et horizontale de 36 μm . Les images de diffraction ont été acquises à l'aide d'un détecteur Frelon4M (Labiche et al., 2007) de 2048×2048 pixels avec, pour chaque pixel, une taille de $48.08 \times 46.78 \mu\text{m}^2$. La cellule diamant a été placée sur un goniomètre d'axe de rotation ω avec un dispositif similaire à celui décrit par Rosa et al. (2015) (Fig. 3.1). L'ensemble des images sont alors acquises pendant que la cellule à enclumes de diamants tourne autour de l'axe ω . Le calibration du détecteur (distance échantillon-détecteur, position du centre et de la déviation angulaire) a été réalisée à l'aide d'un standard de LaB_6 en utilisant le logiciel Fit2D (Hammersley et al., 1996). La distance échantillon détecteur était de 200,64 mm.

On a, dans un premier temps, comprimé l'échantillon à température ambiante jusqu'à 132 GPa. Nous l'avons ensuite chauffé grâce à des lasers tout en déplaçant l'ensemble de l'échantillon perpendiculairement au faisceau afin de le convertir totalement en post-perovskite. Après 45 minutes de chauffe, la diffraction nous a confirmé la conversion en post-pérovskite à une pression de 127 GPa. La pression a ensuite été augmentée pour atteindre 135 GPa. Nous avons effectué, par la suite, la collecte de données de diffraction multigrains à cette pression.

Les données de diffraction pour l'analyse multigrains ont été obtenues sur un intervalle angulaire total $\Delta\omega$ de $[-120^\circ; -65^\circ]$ et $[60^\circ; 115^\circ]$. Les images sont le résultat d'une exposition de 10 à 15 s lorsque la cellule tourne d'un pas angulaire $\delta\omega = 0.5^\circ$. Le nombre d'images de diffraction pour chaque pression est alors de 220. Dans cette expérience, l'angle de diffraction 2θ est compris entre 4° et $13,5^\circ$.

3.2.3 Filtrage des données

On peut constater la présence d'artefacts sur les images de diffractions obtenues. Ces artefacts peuvent être des taches de diffraction provenant des diamants ou encore l'ombre provenant des sièges à l'arrière des diamants (Fig. 3.2 & 3.3a). Ils peuvent être détectés en utilisant des filtres numériques. En effet, une tache de diffraction provenant du diamant donnera lieu à une intensité très élevée sur l'image de diffraction. Inversement, les ombres dues aux sièges donneront lieu à des régions

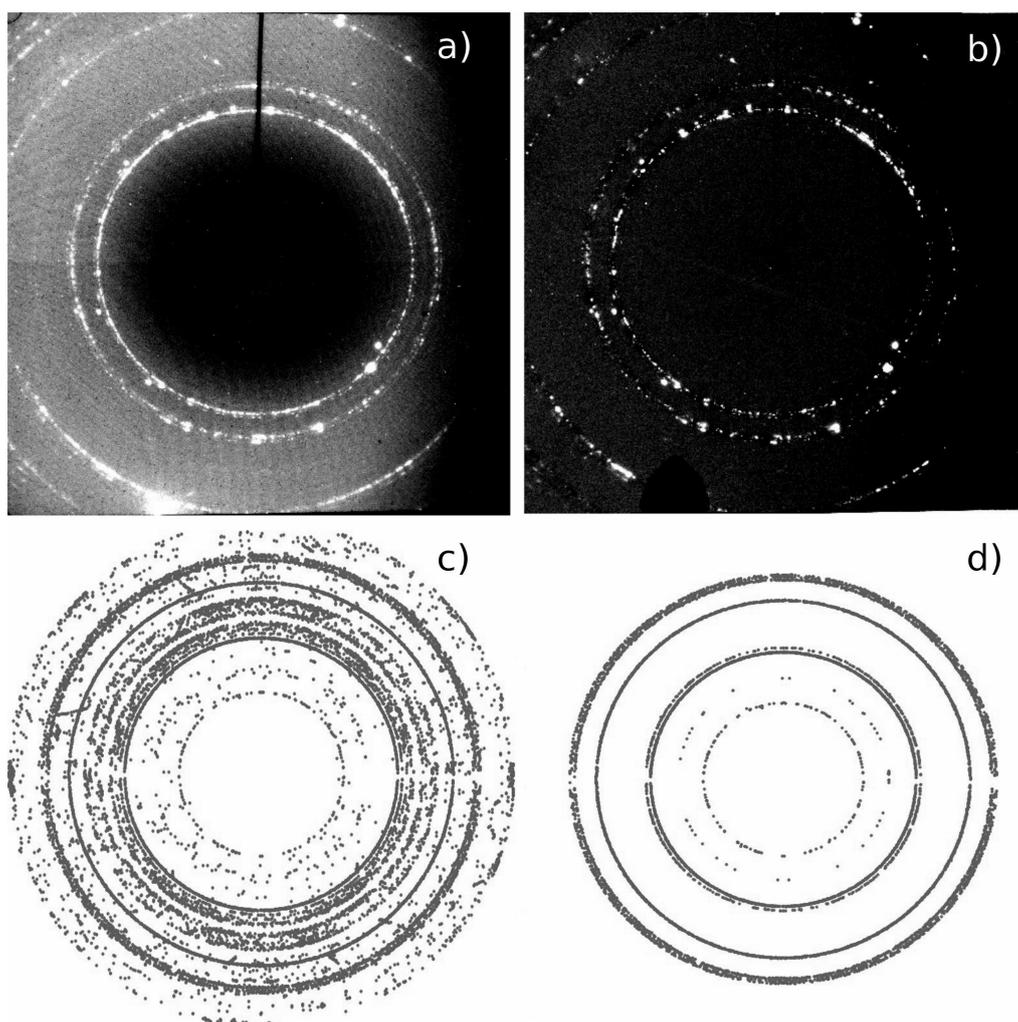


FIGURE 3.3 – Traitement des images de diffraction expérimentales. *(a)* Image de diffraction brute à $P = 135$ GPa et $\omega = -108.75^\circ$. *(b)* Même image, après avoir retiré les taches de diffraction du diamant, les ombres de la cellule à enclumes de diamants et le bruit de fond. *(c)* Taches extraites de toutes les images sur $\Delta\omega = [-120^\circ; -65^\circ]$ et $[60^\circ; 115^\circ]$. *(d)* Ensemble des taches de diffraction filtrées après avoir supprimé les chevauchements avec des pics du platine et des pics trop faibles ou non affectés à la pPv. Pour chaque tache de diffraction, ω , 2θ , η et l'intensité sont extraites des données de diffraction. Les pics extraits des images de diffraction simulées sont semblables à ceux de la Fig. *d*.

de très faible intensité. Ces artefacts peuvent donc être mis en évidence et supprimés sur les images de diffraction à l'aide de filtres passe-haut et passe-bas (Fig. 3.3b).

De plus, les échantillons, lors d'expériences hautes pressions, sont généralement constitués de matrice fine et de gros grains (voir section 2.7.4). On aura donc sur les images de diffraction des anneaux de Debye continus représentant la matrice fine et des taches de diffraction visibles et suffisamment bien distinctes représentant les plus

gros grains. De même que pour les artefacts, nous devons séparer la contribution de la matrice fine de celle des gros grains qui seront étudiées séparément.

Pour cela, nous avons un script qui calcule la valeur médiane des intensités mesurées pour chaque pixel sur le détecteur d'une série d'images sur l'ensemble de l'intervalle angulaire $\Delta\omega$ (voir section 3.6.2). L'image médiane comprend alors la diffraction provenant des grains plus petits dans l'échantillon, la matrice fine ainsi que le signal de fond. À chaque image de diffraction, nous soustrayons cette médiane afin de ne garder que les taches de diffraction individuelles des plus gros grains (Fig. 3.3c). Ces taches peuvent alors être extraites à l'aide d'un filtre passe-haut simple (Fig. 3.3d).

3.2.4 Extraction des taches de diffraction

Une fois le pré-traitement des images réalisé, nous pouvons mettre en œuvre la seconde étape : l'extraction des taches de diffraction et l'assignation des vecteurs de diffraction correspondants. Pour réaliser cette seconde étape et les suivantes, nous avons utilisé des algorithmes du paquet Fable disponibles en ligne à l'adresse '<https://sourceforge.net/p/fable/wiki/Home/>'. Ainsi, nous avons utilisé un algorithme du paquet Fable, Peaksearch (Wright, 2005), afin d'identifier les taches de diffraction à l'aide d'une valeur seuil et d'extraire les paramètres suivant : Y , Z , ω et leurs intensités.

Ce seuil est un paramètre critique afin d'extraire correctement les taches de diffraction. Afin de bien choisir sa valeur, il faut se référer aux images. Par exemple, dans nos clichés de diffraction de l'expérience sur MgSiO_3 , le bruit de fond moyen après le pré-traitement était de ≈ 5 unités arbitraires et l'intensité moyenne des pics était de ≈ 70 unités. Le seuil a donc été fixé à 20 unités pour ne prendre en compte que les taches de diffraction.

Une fois la valeur du seuil sélectionnée, cet algorithme balaye chaque image ligne par ligne et chaque pixel est comparé à la valeur seuil. Le pixel possédant une intensité supérieure à ce seuil sera défini comme tache de diffraction. Pour déterminer

les taches entièrement, le pixel est comparé à ceux qui l'entourent. Aussi, 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, l'orientation de la cellule ω , l'angle azimutale η sur le détecteur, l'angle de diffraction 2θ , la position du centre de masse sur le détecteur (Y , Z) et l'intensité I sont attribués à chaque tache. Les angles 2θ et η sont déterminés géométriquement à partir des coordonnées des tâches sur le détecteur. Pour plus de détails sur la procédure d'extraction de taches, le lecteur peut se référer à l'article de Lauridsen et al. (2001) ou sur '<https://sourceforge.net/p/fable/wiki/Home/>'. À la fin de la procédure, un fichier contenant toutes les informations sur les taches de diffraction est créé.

3.2.5 Assignation des vecteurs de diffraction

Après l'extraction des taches de diffraction avec leurs paramètres respectifs, nous utilisons le logiciel ImageD11 de Fable afin de transformer ces taches extraites en vecteurs de diffraction définis dans l'espace réciproque $[h\ k\ l]$.

Plusieurs paramètres sont alors nécessaires et doivent être définis correctement. Ces paramètres sont la distance échantillon-détecteur, les distorsions du détecteur, le centre de l'image et la taille des pixels qui ont été préalablement calibrés avec le logiciel Fit2D (voir section 3.2.2). De plus, il faut connaître le groupe d'espace ainsi que les paramètres cristallographiques de la structure étudiée (ajustés à partir de l'image médiane, section 3.6.2).

ImageD11 est alors capable d'ajuster de nouveau ces paramètres et ensuite de transformer les taches de diffraction identifiées en vecteurs de diffraction. Pour cela, il assigne les indices h , k et l à chacune des taches en se basant uniquement sur la distance inter-réticulaire (exemple sur la figure 3.4).

À la fin de cette procédure, nous obtenons un fichier avec l'ensemble des G-vecteurs assignés pour lesquels nous avons les informations suivantes : les coordon-

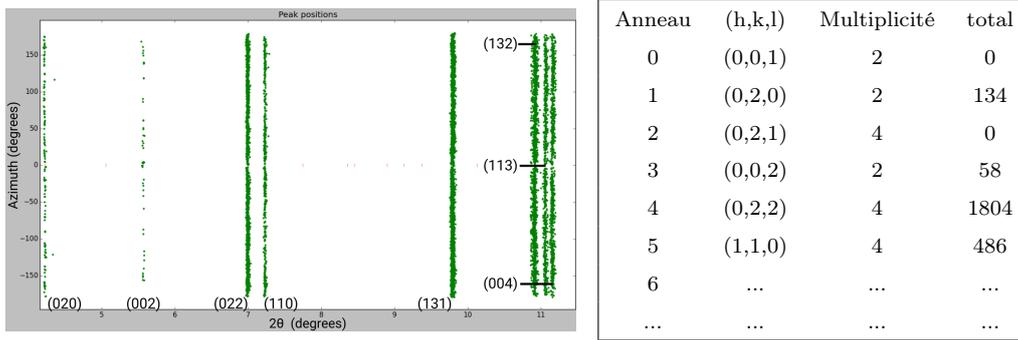


FIGURE 3.4 – Exemple d’assignation d’indices h , k et l aux taches de diffraction de MgSiO_3 à $P = 135$ GPa. Pour chaque anneau de Debye d’indices h , k , l sont indiqués la multiplicité et le nombre de G -vecteurs qui lui sont associés. Les calculs cristallographiques de ImageD11 étant simplifiés, il se peut qu’il identifie des pics n’appartenant pas à la structure étudiée. les plans $(0,0,1)$ et $(0,2,1)$ par exemple, ne sont pas des plans de diffraction de MgSiO_3 -pPv de structure orthorhombique et de groupe d’espace $Cmcm$ (63). Nous constatons, heureusement que peu ou pas de taches leurs sont assignées.

nées du vecteur, le numéro de la tache de diffraction correspondante ainsi que ses coordonnées dans l’espace du laboratoire et du détecteur.

À titre d’exemple, lors de l’expérience réalisée avec MgSiO_3 à 135 GPa, nous avons, dans les diagrammes de diffraction expérimentaux, la diffraction de l’échantillon de post-perovskite ainsi que du platine servant de calibrant de pression. Pour éviter une mauvaise indexation des grains de post-perovskite, les régions 2θ avec des pics de platine ont été totalement éliminées de l’analyse. Nous avons également supprimé les régions en 2θ où les taches de diffraction provenant de MgSiO_3 post-perovskite n’étaient pas clairement définies (Fig. 3.3d). Finalement, nous avons extrait 12213 taches de diffraction. Parmi celles-ci, nous avons pu assigner 8598 vecteurs de diffraction.

Après l’assignation des vecteurs de diffraction, l’étape suivante sera de les associer à des "grains". Ce processus s’appelle l’indexation et sera explicité au cours de la prochaine section.

3.3 Test de la capacité d'indexation

3.3.1 Introduction

Lorsque l'on adapte une méthode à un nouveau domaine, il convient d'en vérifier l'exactitude ainsi que sa fiabilité. En effet, contrairement aux expériences sans confinement et aux conditions ambiantes, nous avons vu que de nombreux artefacts peuvent apparaître mais aussi que l'espace réciproque est restreint. La fiabilité de nos résultats doit donc être examinée.

Afin d'y remédier, nous avons procédé de manière récursive. Pour cela, il nous suffit, dans un premier temps, de générer un jeu de données virtuel dont on connaît l'ensemble des paramètres à savoir : les grains avec leurs positions, leurs orientations, leurs contraintes mais aussi les images de diffraction correspondantes. Ensuite, il faut pouvoir procéder à la même démarche que celle employée pour les données expérimentales. Nous pourrions alors déterminer l'influence de chaque paramètre mais aussi la résolution en position et orientation de nos grains retrouvés.

3.3.2 Simulation des données de cristallographie à haute pression

Dans le but de générer des données de cristallographie multigrains, nous utilisons aussi un algorithme de Fable, PolyXSim (Poulsen et al., 2004; Le Page and Gabe, 1979). À l'aide d'un fichier d'entrée, nous pouvons générer un échantillon factice et ainsi simuler les clichés de diffraction de cristallographie multigrains dont nous avons besoin.

Ce fichier d'entrée est constitué de multiples paramètres afin de reproduire ou de simuler les expériences souhaitées. Nous les avons choisis afin de reproduire au mieux l'expérience réalisée avec MgSiO_3 décrite aux sections 3.2 & 3.5. Ainsi, nous pourrions utiliser l'expérience acquise sur les simulations afin d'améliorer notre méthode d'indexation.

Ce fichier d'entrée contient la géométrie de l'expérience que l'on souhaite simuler. Souhaitant reproduire l'expérience avec MgSiO_3 , nous avons choisi un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde 0.2949 \AA . De plus, nous avons aussi sélectionné les mêmes caractéristiques pour le détecteur et la même distance échantillon-détecteur.

La géométrie de l'expérience étant définie, il faut ensuite définir le volume de l'échantillon. Nous avons choisi un cylindre de diamètre $10 \mu\text{m}$ et de hauteur $45 \mu\text{m}$. Nous avons pris l'hypothèse que notre échantillon est entièrement éclairé en tout temps.

Après la géométrie de l'échantillon et de l'expérience renseignées, il nous reste à définir l'échantillon. Pour cela, nous avons choisi un nombre de grains de départ compris entre 50 et 500. Toujours dans notre démarche de reproduire notre expérience avec MgSiO_3 , nous avons spécifié que les grains simulés doivent posséder les paramètres cristallographiques déterminés dans notre expérience. On a donc des grains simulés de MgSiO_3 -post-perovskite. Pour rappel, ces grains sont de groupe d'espace 63 ($Cmcm$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 2.446 \text{ \AA}$, $b = 7.984 \text{ \AA}$, $c = 6.073 \text{ \AA}$. La position et l'orientation de ces grains ont été générées de manière aléatoire dans le volume échantillon ne présupposant ainsi aucune texture particulière. Les tenseurs de déformation de chaque grain ont aussi été générés aléatoirement en respectant une distribution normale avec une valeur moyenne nulle et d'écart-type 0.003 sur chaque composant du tenseur de déformation. Cela correspond à une contrainte de $\sim 10 \text{ GPa}$ en utilisant les modules élastiques publiés par Townsend et al. (2015). Les grains sont, par hypothèse, sphériques avec une taille de grain moyenne de $1.5 \mu\text{m}$. Cette valeur, choisie arbitrairement, est raisonnable pour les échantillons provenant d'expérience en cellule à enclumes de diamants mais elle concorde aussi avec le nombre de réflexions obtenues expérimentalement.

Afin d'explorer une multitude de cas expérimentaux, les simulations ont été réalisées avec des pas angulaires compris entre 0.25° et 1° pour l'ensemble des domaines angulaires parcourus $\Delta\omega : [-5^\circ; 5^\circ], [-10^\circ; 10^\circ], [-20^\circ; 20^\circ], [-30^\circ; 30^\circ]$ et $[-60^\circ; 60^\circ]$. Nous avons aussi exploré le cas des domaines angulaires symétriques

$\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et $[150^\circ; 210^\circ]$ avec un pas $\delta\omega = 1^\circ$. Cette géométrie particulière est réalisable dans certaines expériences en cellule à enclumes de diamant, doublant ainsi le nombre de vecteurs de diffraction et permettant de détecter les paires de Friedel.

Après avoir spécifié l'ensemble de ces paramètres, PolyXSim peut alors générer les images de diffraction simulées auxquelles il rajoute deux fichiers supplémentaires contenant : la liste des taches de diffraction et les vecteurs de diffraction correspondants. À partir des images simulées, nous pouvons procéder à la même démarche que celle employée pour les données expérimentales et ainsi déterminer l'influence de chaque paramètre d'indexation sur la résolution en position et orientation de nos grains retrouvés.

3.3.3 Extraction des taches et assignation des vecteurs de diffractions

Une fois les images simulées obtenues, nous allons entreprendre l'extraction des taches de diffraction. Pour cela, nous avons entrepris une démarche sensiblement similaire à celle utilisée pour les images expérimentales (section 3.2.3 et 3.2.4).

Contrairement aux images expérimentales, il n'y a pas d'artefact sur les images simulées. De plus, le bruit de fond étant nul, nous avons directement des images de diffraction contenant des taches visibles et distinctes. Il n'y a donc pas eu d'étape de pré-traitement d'images et nous avons pu directement extraire les taches de diffraction.

Après l'étape d'extraction et ainsi l'obtention du fichier avec les taches de diffraction extraites, nous avons pu assigner leurs vecteurs de diffraction correspondants (Fig. 3.6a). De même qu'aux données expérimentales section 3.4, nous obtenons après cette assignation, un fichier contenant la liste des vecteurs de diffraction assignés. L'étape suivante sera l'indexation, à savoir l'association des vecteurs de diffraction aux grains qui nous permettra, finalement, de déterminer la fiabilité et l'exactitude de la cristallographie multigrains.

3.3.4 Indexation de grains

Orientation

L'obtention des fichiers comportant la liste des vecteurs de diffraction, la liste des taches de diffraction et les paramètres relatifs au système, nous a permis de procéder à l'étape d'indexation. L'indexation de chaque grain, à savoir l'assignation aux grains des vecteurs de diffraction afin de déterminer leurs positions, leurs orientations et leurs tenseurs des contraintes, a été effectuée à l'aide d'un autre algorithme de Fable : Grainspotter (Schmidt, 2014).

Son principe de fonctionnement repose sur le principe suivant. Grainspotter génère dans un premier temps plusieurs milliers d'orientations aléatoires (ici 600 000 orientations) et, pour chacune, calcule les vecteurs de diffraction théoriques correspondants. À chaque orientation aléatoire, GrainSpotter recherche une correspondance possible entre les vecteurs de diffraction théoriques et ceux trouvés dans l'expérience. Si les critères de convergence sont respectés (voir détails plus loin), l'orientation sélectionnée sera valide. La procédure est répétée pour les 600 000

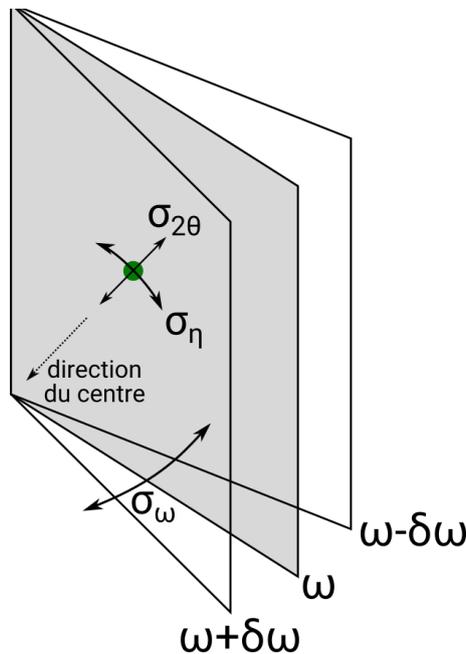


FIGURE 3.5 – Schéma représentant une tache de diffraction pour laquelle les incertitudes expérimentales sont représentées. On y trouve σ_{η} , σ_{ω} et $\sigma_{2\theta}$.

orientations aléatoires. Après ce cycle, nous supprimons les vecteurs de diffraction assignés de la base de données expérimentale et ajoutons les nouvelles orientations à la liste des orientations valides dans un fichier bien spécifique. Cette procédure est répétée 1200 fois.

GrainSpotter réduit ainsi l'espace d'orientation disponible au fur et à mesure que le nombre d'essais augmente. 600000 orientations aléatoires sont un bon compromis au-dessus duquel GrainSpotter n'a trouvé aucune nouvelle orientation valide. 1200 itérations de la boucle de GrainSpotter se trouve être la limite supérieure à partir de laquelle GrainSpotter n'a trouvé aucune nouvelle orientation valide. La procédure globale dure environ 5 heures.

Au cours de l'indexation, les vecteurs de diffraction expérimentaux et théoriques correspondent si tous deux respectent les critères de convergence sur ω , η et 2θ (voir Fig. 3.5).

Sur la base des données expérimentales et pour éviter que les pics de diffraction se chevauchent, nous utilisons $\sigma_{2\theta} = 0,07^\circ$. Pour ω et η , les incertitudes sont principalement estimées à partir de l'étalement des taches de diffraction expérimentales auquel on rajoute une marge à cause des vibrations du dispositif. Nous utiliserons, pour la suite, un premier ensemble de conditions restreintes avec $\sigma_\eta = 0,1^\circ$ et $\sigma_\omega = 0,5^\circ$ et un deuxième ensemble de conditions dites étendues avec $\sigma_\eta = 1,0^\circ$ et $\sigma_\omega = 1,0^\circ$.

Ainsi, les vecteurs de diffraction expérimentaux sont assignés à une orientation s'ils respectent les critères de convergence avec leurs vecteurs de diffraction théoriques correspondants. Par la suite, dans GrainSpotter, une orientation est acceptée si elle respecte deux critères. Le premier est le seuil d'indexation qui correspond au nombre minimal de vecteurs de diffraction assignés à l'orientation. Le deuxième est le taux de complétude qui est un rapport entre le nombre de vecteurs de diffraction attendus et trouvés pour une orientation donnée. Ainsi, une orientation est acceptée lorsque l'on est au dessus du seuil d'indexation et du taux de complétude. Lors de nos simulations, nous avons étudié l'effet de ces critères sur l'ensemble des cas simulés en faisant varier le seuil d'indexation entre 10 et 30 et le taux de complétude entre 20% et 75%.

Pour chaque orientation, GrainSpotter calcule également un angle interne moyen. Celui-ci est un descripteur de la qualité de l'indexation pour l'orientation, représentant l'angle moyen entre les vecteurs de diffraction théoriques et observés. À la fin de cette procédure, GrainSpotter fournit une liste des orientations acceptées ainsi que leurs vecteurs de diffraction associés (Fig. 3.6b). Avec ces informations, nous serons à même de déterminer la position et le tenseur de déformation associés à chaque orientation. C'est l'étape d'affinement.

Position et tenseur de déformation

Après l'ensemble des étapes ci-dessus, nous avons plusieurs fichiers contenant la liste des taches de diffraction extraites, les orientations acceptées ainsi que leurs vecteurs de diffraction associés. Nous sommes alors capable d'extraire à chaque orientation : sa position et le tenseur de déformations associés. C'est lorsque l'on a ces trois composantes que l'on peut définir les grains. Cette dernière étape est l'étape d'affinement. Celle-ci est réalisée par un autre algorithme de Fable : FitAllB (Oddershede et al., 2010).

Ainsi à chaque grain, la position du centre de masse, l'orientation et le tenseur de contrainte élastique seront affinés. La processus d'affinement a été détaillé dans l'article de Oddershede et al. (2010) et ne sera pas repris ici.

Nous avons utilisé les paramètres par défaut, à l'exception de 3 d'entre eux. Ceux-ci sont la tolérance pour l'affinement du grain, la limite pour l'angle interne moyen et le nombre minimum de réflexions par grain qui ont été mis respectivement à 10^{-4} , 1° et 10 vecteurs de diffraction. La tolérance d'affinement du grain est une fonction résidu complexe de l'équation (1) présentée dans l'article de Oddershede et al. (2010). À cela, si le grain ne respecte pas absolument tout les critères cités ci-dessus, le grain sera rejeté.

Finalement, à la fin de cette étape d'affinement, chaque grain aura une matrice d'orientation, une position du centre de masse et un tenseur de déformation associé (Fig. 3.6c). L'ensemble de ces informations sont recueillies dans un seul fichier. Nous allons donc pouvoir comparer nos grains obtenus avec ceux générés au départ et

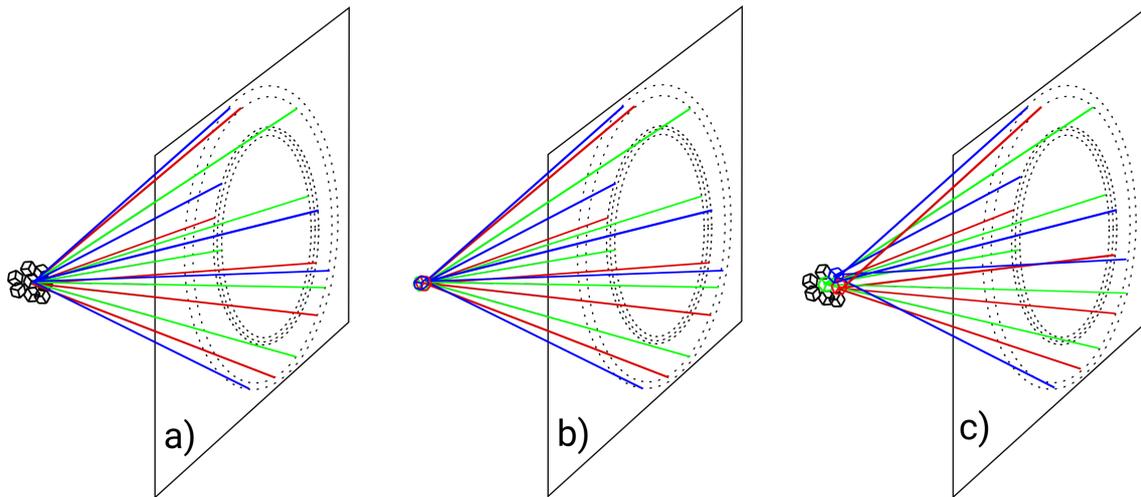


FIGURE 3.6 – Schéma illustrant tout le processus d'indexation des grains. (a) Extraction et détermination des vecteurs de diffraction par PeakSearch et ImageD11. (b) Étape d'indexation : assignation des vecteurs de diffraction aux orientations tout en respectant les critères d'incertitudes imposés. Cette tâche est réalisée par Grainspotter. (c) Seconde étape d'affinement réalisé par FitAllB en prenant en compte les orientations pré-définies lors de l'étape précédente afin de déterminer la position, l'orientation et le tenseur des déformations de chaque grain.

ainsi vérifier l'exactitude et la fiabilité du traitement des données de cristallographie multigrains.

3.4 Résultats des simulations

Dans cette section, nous présenterons nos résultats concernant l'indexation pour l'ensemble des cas simulés. Nous rappelons que ces cas comprennent une variation des paramètres suivants :

- le pas angulaire $\delta\omega$ compris entre 0.25° et 1°
- l'intervalle angulaire total $\Delta\Omega$: $[-5^\circ; 5^\circ]$, $[-10^\circ; 10^\circ]$, $[-20^\circ; 20^\circ]$, $[-30^\circ; 30^\circ]$, $[-60^\circ; 60^\circ]$
- l'intervalle angulaire symétrique $\Delta\Omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et $[150^\circ; 210^\circ]$
- le nombre de grains compris entre 50 et 500
- le seuil d'indexation compris entre 10 et 30
- le taux de complétude compris entre 25 % et 75 %

Ainsi, nous pourrions déterminer l'impact qu'aura chaque paramètre sur la qualité et l'exactitude de l'indexation.

3.4.1 Nombre de vecteurs de diffractions

Après l'étape d'extraction des taches de diffraction pour les cas simulés, nous pouvons directement tracer le nombre de taches de diffraction extraites en fonction de la plage de rotation $\Delta\omega$ et du nombre de grains initial (Fig. 3.7).

Nous remarquons que le nombre de taches extraites augmente linéairement avec le nombre de grains de départ simulés mais aussi également avec l'ouverture angulaire totale $\Delta\omega$. Par exemple, pour 500 grains et $\Delta\omega = [-5^\circ; 5^\circ]$, $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$, le nombre de points extraits est, respectivement, d'environ 5000, 32500 et 49500.

L'augmentation linéaire du nombre de taches de diffraction extraites avec le nombre de grains de départ indique que le nombre de taches de diffraction se chevauchant sur les images simulées n'est pas significatif dans notre cas. De plus, il faut noter que le pas angulaire $\delta\omega$, compris entre $0,25^\circ$ et $1,0^\circ$, n'a pas d'incidence sur les résultats.

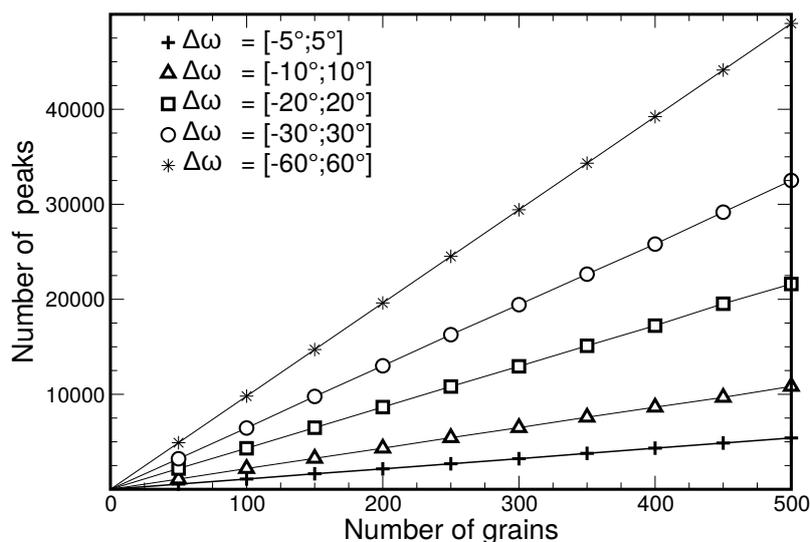


FIGURE 3.7 – Résultats de la simulation : Nombre de pics extrait vs. nombre de grains pour $\Delta\omega = [-5^\circ; 5^\circ]$ (croix), $[-10^\circ; 10^\circ]$ (triangles), $[-20^\circ; 20^\circ]$ (carrés), $[-30^\circ; 30^\circ]$ (cercles) et $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$ (étoiles).

3.4.2 Efficacité d'indexation des grains

Afin de valider la procédure d'indexation et d'en déterminer son efficacité, nous avons comparé les grains indexés par GrainSpotter avec les grains injectés au départ. Pour cela, nous avons examiné le produit $U_s * U_i^{-1}$ où U_s et U_i sont, respectivement, les matrices d'orientation d'un grain d'entrée et d'un grain indexé. Le grain de départ sera considéré comme "récupéré" par le processus d'indexation si l'un des grains indexés correspond aux conditions suivantes : la valeur absolue de chaque terme diagonal de $U_s * U_i^{-1}$ doit être supérieur à 0.998 et chaque terme non diagonal inférieur à 0,002. À la fin de la procédure, les grains indexés qui n'ont aucune correspondance avec les grains de départ sont considérés comme "erronés".

Les résultats concernant l'indexation des cas simulés sont représentés par les figures 3.8 et 3.9 et montrent l'efficacité de la procédure pour $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$. Pour chacune des figures, le nombre de grains récupérés et le

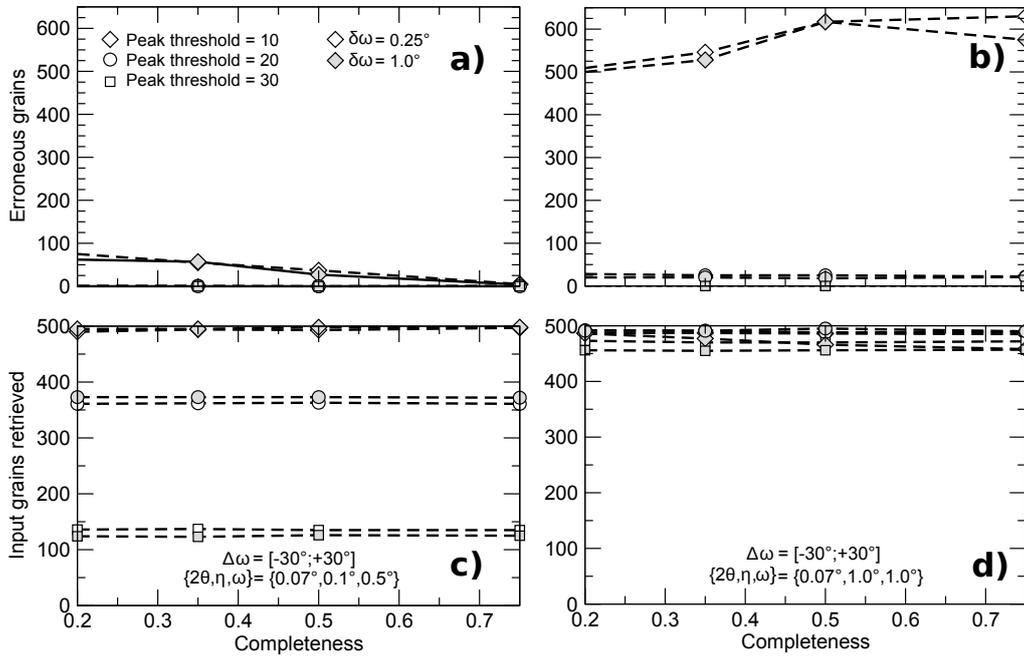


FIGURE 3.8 – Résultats de la simulation : test de la capacité d'indexation pour 500 grains simulés de départ et $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$. Nombre de grains "erronés" (a,b) et nombre de grain retrouvés (c,d) en fonction du taux de complétude. $\delta\omega = 0,25^\circ$ (symbol vide) and $1,0^\circ$ (symbole grisé). Seuil d'indexation : 10 (lozanges), 20 (cercles) et 30 (carrés). Les incertitudes dans GrainSpotter ont été fixées à $\{2\theta; \omega; \eta\} = \{0,07^\circ; 0,1^\circ; 0,5^\circ\}$ (a,c) et $\{2\theta, \omega, \eta\} = \{0,07^\circ; 1,0^\circ; 1,0^\circ\}$ (b,d). Voir le texte pour plus de détails.

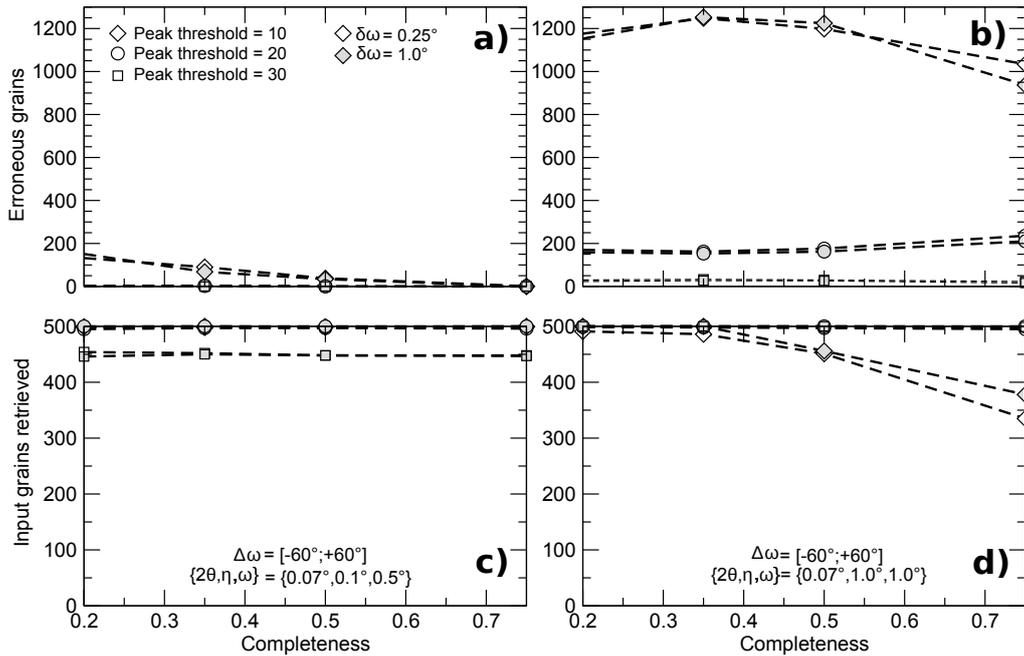
nombre de grains erronés sont représentés en fonction des paramètres d'indexation. Nous pouvons remarquer que les résultats sont similaires par rapport au pas angulaire $\delta\omega$, compris entre $0,25^\circ$ et $1,0^\circ$. Ainsi, nous pouvons d'ores et déjà écrire que jusqu'à $1,0^\circ$, le pas angulaire a peu d'incidence sur la qualité de l'indexation. Ce résultat est important pour les expériences. En effet, avec les configurations actuelles, les temps d'acquisition des données avec un pas angulaire $\delta\omega$ de $1,0^\circ$ sont au moins quatre fois plus rapides qu'avec un pas angulaire $\delta\omega$ de $0,25^\circ$.

Pour $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et des conditions strictes sur η et ω (Figs. 3.8a,c), Le nombre de grains indexés dépend fortement du seuil d'indexation. De plus, le nombre de grains erronés reste faible et devient acceptable (moins de 50 grains erronés pour 500 grains au départ) si le taux de complétude est supérieur à 50 %. Les paramètres optimaux, dans ce cas, sont un seuil d'indexation de 10 et un taux de complétude supérieur à 50 %.

Pour $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et des conditions moins strictes sur η et ω (Figs. 3.8b,d), Le nombre de grains indexés dépend faiblement du seuil d'indexation. En revanche, le nombre de grains erronés peut devenir dangereusement important (plus de 600 grains erronés pour 500 grains au départ). Le taux de complétude ayant peu d'effet sur l'indexation, un seuil d'indexation supérieur à 20 est le critère optimal.

Pour $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$ et des conditions strictes sur η et ω (Figs. 3.9a,c), Les paramètres optimaux sont un seuil d'indexation inférieur à 30 et un taux de complétude supérieur à 50 %. Pour des conditions plus lâches sur η et ω (Figs. 3.9 b,d), le nombre de grains erronés reste important si le seuil d'indexation est inférieur à 30. Avec une telle ouverture angulaire $\Delta\omega$, des conditions strictes sur η et ω ou un seuil d'indexation supérieur à 30 sont préférables.

En résumé, 95 à 100 % des grains au départ peuvent être récupérés avec les paramètres appropriés. Pour des conditions strictes sur η et ω , un seuil d'indexation bas est préférable tant que le taux de complétude est suffisamment élevé. Des conditions plus faibles sur η et ω permettent également une indexation correcte, mais nécessitent un seuil d'indexation plus élevé.


 FIGURE 3.9 – Même résultat que sur la figure 3.8 mais avec $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$.

3.4.3 Erreurs d'orientation

Une fois nos grains récupérés, nous avons déterminé la résolution angulaire et spatiale théorique de la cristallographie multigrains en cellule à enclumes de diamant. Pour cela, nous avons évalué l'erreur sur l'orientation du grain en comparant l'orientation d'un grain indexé avec celui du grain au départ correspondant. Ainsi, nous avons calculé la matrice d'orientation relative entre les deux grains et déduit l'erreur sur l'orientation dans l'indexation. L'évaluation de cette erreur a été effectuée avec les deux matrices d'orientation, obtenues après l'étape d'indexation (GrainSpotter) et après l'étape d'affinement (FitAllB). Nous avons alors représenté les distributions des erreurs pour l'orientation en fonction de la proportion en grains pour les deux étapes et pour les deux cas suivants : l'intervalle angulaire simple ($\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$) et les intervalles angulaires symétriques ($\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et $[150^\circ; 210^\circ]$) (Fig. 3.10a,b,c,d et Tableau 3.1).

Pour un intervalle angulaire simple ($\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$), l'erreur d'orientation moyenne est $0,19^\circ$ après l'étape d'indexation (GrainSpotter) et $0,02^\circ$ après l'étape d'affinement (FitAllB). Pour les intervalles angulaires symétriques ($\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$

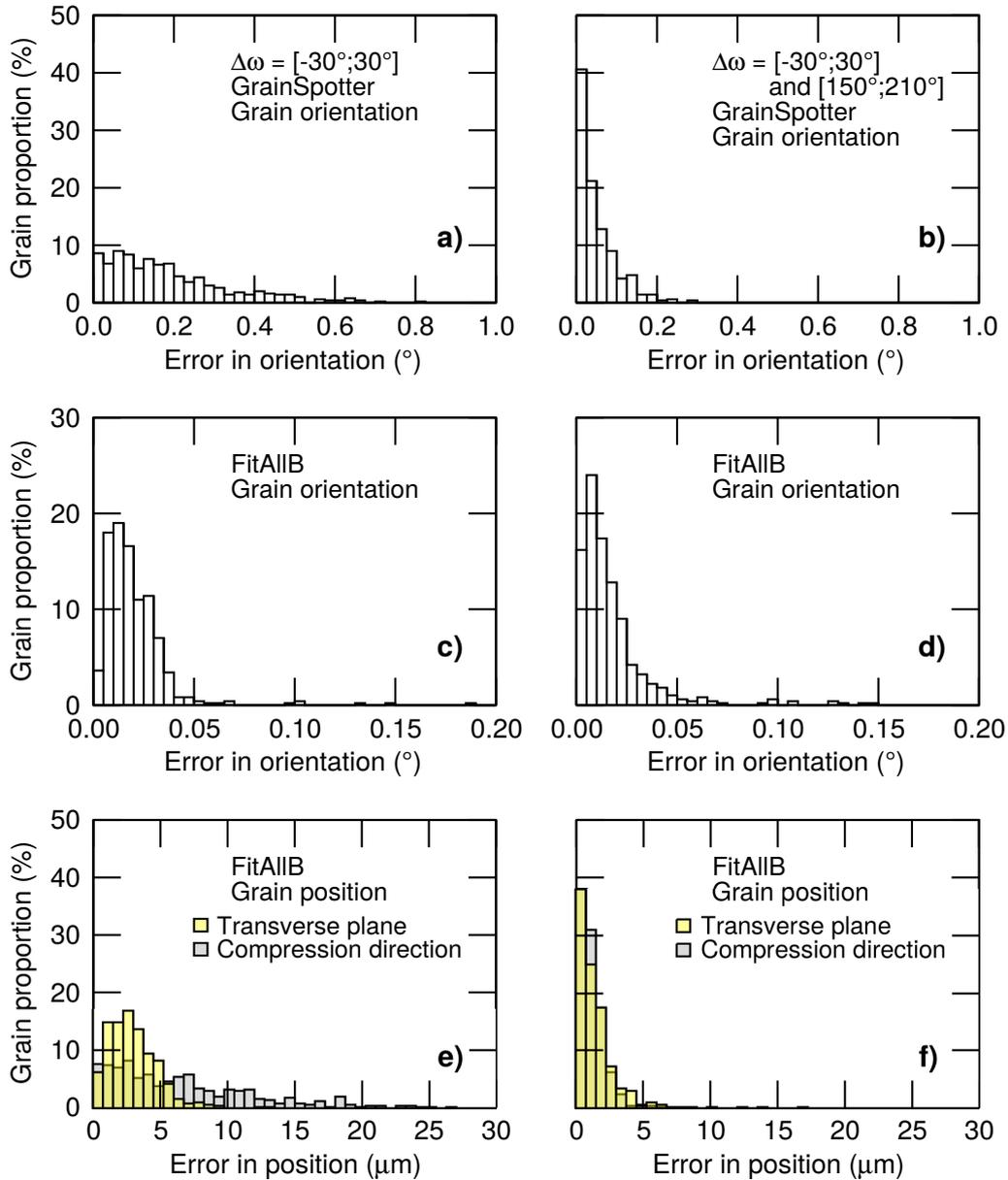


FIGURE 3.10 – Résultats des simulations : Distribution des erreurs pour l’orientation des grains après l’indexation réalisée par Grainspotter (a,b), puis après l’étape d’affinement par FitAllB (c,d), ainsi que la distribution des erreurs en position après FitAllB (e,f). Les simulations ont été effectuées à la fois pour une acquisition sur un intervalle angulaire simple en ω (a,c,e) mais aussi pour le cas où nous avons un intervalle symétrique (b,d,f). Les erreurs en position sont tracées dans le plan transverse (plan du joint de la cellule à enclumes de diamant, bâtons jaunes semi transparents) et le long de l’axe de compression (bâtons gris). Les paramètres d’indexation sont $\{\sigma_{2\theta}; \sigma_\omega; \sigma_\eta\} = \{0,07^\circ; 1,0^\circ; 1,0^\circ\}$ pour l’indexation de l’intervalle angulaire simple et $\{\sigma_{2\theta}; \sigma_\omega; \sigma_\eta\} = \{0,07^\circ; 0,1^\circ; 0,5^\circ\}$ pour l’indexation avec des intervalles symétriques. Le pas angulaire est fixé à $\delta\omega = 1^\circ$.

et $[150^\circ; 210^\circ]$), l’erreur d’orientation moyenne est $0,05^\circ$ après l’étape d’indexation (GrainSpotter) et $0,02^\circ$ après l’étape d’affinement (FitAllB).

	$\Delta\omega$	$[-30^\circ; 30^\circ]$	$[-30^\circ; 30^\circ]$ and $[150^\circ; 210^\circ]$
	Indexed grains	467	484
	Av. orientation error	0.19°	0.05°
First stage	Max. orientation error	0.81°	0.30°
	Av. mean internal angle	0.15°	0.07°
	Max. mean internal angle	0.48°	0.15°
	Av. orientation error	0.02°	0.02°
	Max. orientation error	0.19°	0.15°
	Av. mean internal angle	0.02°	0.02°
	Max. mean internal angle	0.16°	0.20°
Second stage	Av. position error in X_s-Z_s	$3.3 \mu\text{m}$	$1.4 \mu\text{m}$
	Grains within $10 \mu\text{m}$ in X_s-Z_s	99%	99%
	Grains within $1 \mu\text{m}$ in X_s-Z_s	12%	51%
	Av. position error in Y_s	$7.7 \mu\text{m}$	$1.2 \mu\text{m}$
	Grains within $10 \mu\text{m}$ in Y_s	75%	100%
	Grains within $1 \mu\text{m}$ in Y_s	11%	52%

TABLE 3.1 – Résultats des simulations : Estimation de l’erreur pour les 500 grains de départ après la première étape d’indexation réalisée par Grainspotter et la seconde étape d’affinement réalisée par FitAllB. Les erreurs en position sont estimées dans le plan transverse (X_s, Z_s) et parallèle à l’axe de compression (Y_s). Les paramètres d’indexation sont exactement les mêmes que pour la Figure 3.10.

3.4.4 Erreurs de position

Pour déterminer la résolution spatiale théorique, nous avons calculé l’écart de position entre les grains au départ et les grains indexés correspondants. Cet écart a été calculé le long de la direction de compression et dans le plan transverse. Nous avons alors représenté ces résultats en traçant les distributions des erreurs en position (Fig. 3.10a,f et Tableau 3.1).

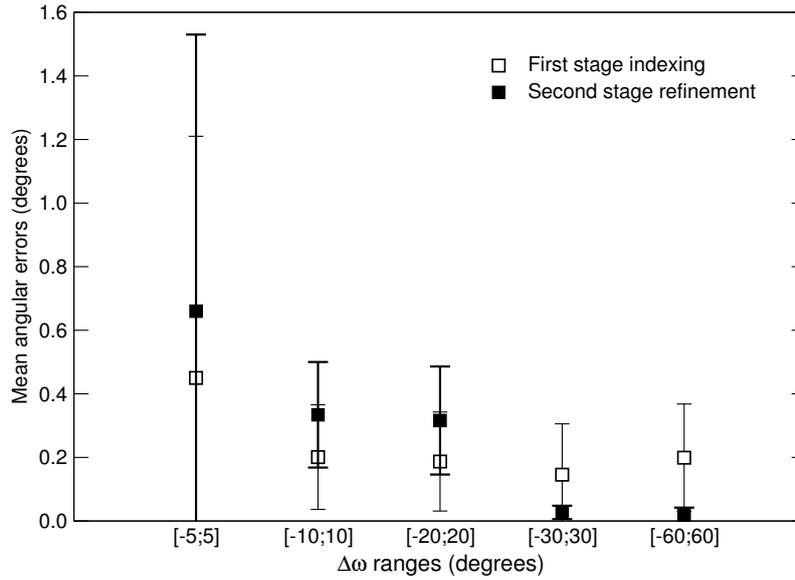


FIGURE 3.11 – Résultats des simulations : erreurs moyennes sur les orientations des grains pour plusieurs intervalles $\Delta\omega$ après l’indexation réalisée par Grainspotter (carrés blanc avec les barres d’erreur fines) et après l’affinement réalisé par FitAllB (carrés noirs avec les barres d’erreur plus larges). Le taux de complétude et les incertitudes dans Grainspotter ont été respectivement fixés à 50 % et $\{\sigma_{2\theta}; \sigma_{\omega}; \sigma_{\eta}\} = \{0,07^\circ; 1,0^\circ; 1,0^\circ\}$. Les barres d’erreur représentent l’écart type moyen.

Avec une indexation sur un intervalle angulaire simple ($\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$), l’erreur moyenne dans le plan transverse est de $3,3 \mu\text{m}$. 99 % (12 %) des grains se trouvent dans $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) de leur position d’origine. Parallèlement à la direction de compression, l’erreur moyenne est de $7,7 \mu\text{m}$. 75 % (11 %) des grains se trouvent à moins de $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) de leur position d’origine. Pour les intervalles angulaires symétrique ($\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ et $[150^\circ; 210^\circ]$), l’erreur moyenne dans le plan transverse est de $1,4 \mu\text{m}$. 99 % (51 %) des grains se trouvent à moins de $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) de leur position d’origine. Parallèlement à la direction de compression, l’erreur moyenne est de $1,2 \mu\text{m}$. 100 % (55 %) des grains se trouvent à moins de $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) de leur position d’origine. Il faut noter cependant que, dans les deux cas, il existe quelques grains aberrants loin de leur position initiale.

3.4.5 Impact du domaine de rotation angulaire

En plus de la résolution en position et de la résolution angulaire, nous nous sommes intéressés à l’effet du domaine de rotation angulaire sur la qualité de l’in-

dexation. En effet, nous rappelons que l'utilisation de la cellule à enclumes de diamants limite considérablement la plage de rotation $\Delta\omega$. Par conséquent, nous avons testé l'effet de $\Delta\omega$ sur l'indexation (Table 3.2). Nous pouvons remarquer que l'indexation est médiocre avec un nombre très faible de grains de départ récupérés pour $\Delta\omega = [-5^\circ; 5^\circ]$. Pour les autres intervalles angulaire, l'échantillon peut être indexé avec environ 80 à 90 % des vecteurs de diffraction assignés.

Comme le montre la Fig. 3.11, l'erreur moyenne sur l'orientation du grain après l'indexation GrainSpotter dépend faiblement de l'intervalle angulaire ($\Delta\omega$) et est de l'ordre de $0,2^\circ$ excepté pour $\Delta\omega = [-10^\circ; 10^\circ]$. De plus, l'étape d'affinement n'améliore pas les résultats pour les intervalles angulaires ($\Delta\omega$) inférieurs à $[-20^\circ; 20^\circ]$. Cependant, pour un intervalle angulaire $\Delta\omega$ supérieur à $[-20^\circ; 20^\circ]$, l'amélioration est significative avec des erreurs d'orientation moyennes de $0,02^\circ$ (Fig. 3.11, Tableau 3.1).

3.5 Application aux données expérimentales

3.5.1 Nouvelle Procédure d'indexation

De part nos résultats obtenus avec la simulation, nous avons modifié notre procédure d'indexation des données expérimentales afin d'augmenter le nombre de grains indexés et leurs fiabilités. De plus, ayant récupéré nos données sur des intervalles angulaires $\Delta\omega$ symétriques, nous avons pu utiliser les vecteurs de diffraction extraits pour les deux domaines angulaires ($\Delta\omega = [-120^\circ; -65^\circ]$ et $[60^\circ; 115^\circ]$).

Les diagrammes de diffraction expérimentaux comprennent la diffraction de l'échantillon post-perovskite ainsi que du platine servant de calibration pour la pression. Pour éviter une mauvaise indexation des grains de post-perovskite, les régions en 2θ avec des pics de platine ont été totalement éliminés de l'analyse. Nous avons également supprimé les régions en 2θ où les taches de diffraction provenant de MgSiO_3 post-perovskite n'étaient pas clairement définies (Fig. 3.3d).

Nous avons donc, dans un premier temps, extrait les taches de diffraction et

	$\Delta\omega$	Peak threshold	Grains retrieved	Erroneous grains	G-vectors indexed (%)
Sim.	$[-5^\circ; 5^\circ]$	4	197	309	86.3
	$[-10^\circ; 10^\circ]$	7	473	15	90.9
	$[-20^\circ; 20^\circ]$	16	487	3	90.6
	$[-30^\circ; 30^\circ]$	20	491	18	81.6
	$[-60^\circ; 60^\circ]$	30	500	5	82.5
	$[-30^\circ; 30^\circ] [150^\circ; 210^\circ]$	20	500	40	73.9
Exp.	$[-120^\circ; -65^\circ] [60^\circ; 115^\circ]$	20 to 15	159	unknown	31.3

TABLE 3.2 – Résultats des indexations : Test de notre capacité d’indexation pour 500 grains de départ et plusieurs intervalles angulaires totaux $\Delta\omega$ (Sim.) et résultats expérimentaux obtenus à 135 GPa (Exp.). Tolérances pour les résultats d’indexations des grains simulés : $\{\sigma_{2\theta} = 0,07^\circ; \sigma_\eta = 1^\circ; \sigma_\omega = 1^\circ\}$ pour un intervalle angulaire, $\{\sigma_{2\theta} = 0,07^\circ; \sigma_\eta = 0,1^\circ; \sigma_\omega = 0,5^\circ\}$ pour le cas "symétrique". Tolérances pour l’indexation des données expérimentales : voir texte.

assigné les vecteurs de diffraction correspondants (voir section 3.2.5 et 3.3.4). Lors de l’étape d’indexation, nous avons choisi les tolérances $\sigma_{2\theta} = 0,07^\circ$, $\sigma_\eta = 0,1^\circ$ et $\sigma_\omega = 0,5^\circ$. Ensuite, nous avons effectué 400 cycles d’indexation avec GrainSpotter avec pour chacune 600 000 orientations testées aléatoirement. Le seuil d’indexation et le taux de complétude ont été fixés à 20 et 50%, respectivement, permettant l’indexation d’un premier ensemble d’orientations bien définies. Les vecteurs de diffraction indexés ont été alors supprimés de la liste des vecteurs de diffraction disponibles et des orientations moins bien définies ont été indexées en répétant la procédure avec des seuils d’indexation de 18, 16 et 15. Par la suite, nous de nouveau répété la procédure pour une dernière indexation avec un seuil minimum de 15 vecteurs de diffraction en augmentant les tolérances, à savoir $\sigma_{2\theta} = 0,07^\circ$, $\sigma_\eta = 1,0^\circ$ et $\sigma_\omega = 1,0^\circ$. Finalement, nous avons opéré avec l’étape d’affinement afin de générer une liste de grains.

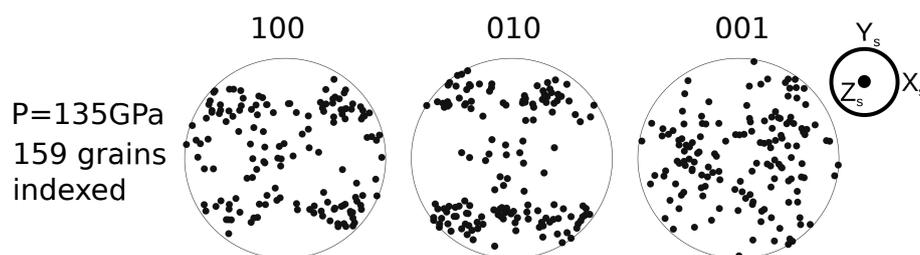


FIGURE 3.12 – Résultats expérimentaux : les figures de pôles des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$ représentent l'orientation de chacun des grains indexés de $\text{MgSiO}_3\text{-pPv}$ à 135 GPa. L'axe de compression de la cellule à enclumes de diamants est selon Y_s et le plan du joint est dans le plan $(X_s\text{-}Z_s)$. Chaque point représente l'orientation d'un grain.

3.5.2 Analyse des résultats expérimentaux

Nombre de grains

Après le pré-traitement des images expérimentales (section 3.2.3), nous avons extrait 12213 taches de diffraction. Parmi celles-ci, nous avons pu assigner 8598 vecteurs de diffraction (Fig. 3.3d). Il n'est pas aisé de comparer le nombre de taches de diffraction extraites avec celles des simulations en raison des ombres supplémentaires introduites par la cellule à enclumes de diamants, des effets des taches de diffraction provenant des diamants et de l'élimination des régions 2θ où les taches de diffraction du platine peuvent être présentes. Une grossière approximation prévoit entre 100 et 200 grains. Par la suite, après la procédure d'indexation et d'affinement, nous avons indexé 159 grains.

Orientations des grains

Nous avons choisi de représenter l'orientation individuelle des 159 grains indexés de MgSiO_3 à 135 GPa sous la forme de figures de pôles. Les figures 3.12 représentent l'orientation des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$ de chacun des grains dans le repère de l'échantillon. Elles sont déterminées à partir des angles d'Euler de chaque grain à l'aide du logiciel Mtex (Bachmann et al., 2010a). L'information représentée par ces figures de pôles est importante pour comprendre les propriétés microstructurales de la post-perovskite à haute pression. Cependant, une analyse détaillée de l'infor-

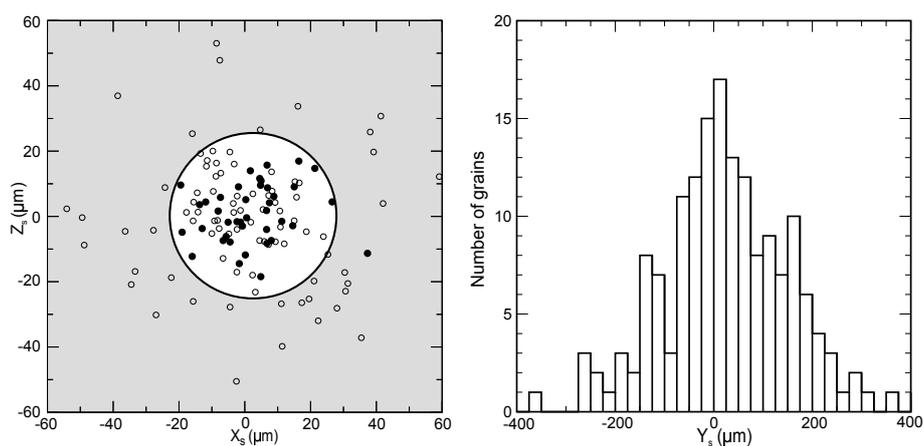


FIGURE 3.13 – Résultats expérimentaux : positions des 159 grains de pPv à 135 GPa. l'échantillon est confiné par le joint en rhénium selon le plan (X_s-Z_s) . La chambre de l'échantillon est représentée par le cercle de diamètre $50 \mu\text{m}$. Le joint est représenté par la partie grisée. Les cercles pleins et vides sont les positions respectives des grains indexés avec un seuil d'indexation de 18 et 15. Le long de l'axe de compression Y_s , l'échantillon est confiné entre les diamants. La taille de l'échantillon suivant cet axe est de $\sim 15 \mu\text{m}$. L'erreur de position des grains suivant l'axe Y_s est importante.

mation sur la texture recueillie sur cet ensemble de données, est hors de portée du chapitre en cours. Nous pouvons toutefois signaler que la figure 3.12 montre une texture avec des axes $[100]$ et $[010]$ à environ 30° de l'axe de compression porté par Y_s .

Cependant, contrairement à une simulation, il n'est pas possible d'évaluer les erreurs d'orientation puisque, dans l'expérience, les vraies orientations des grains sont inconnues. Expérimentalement, la moyenne de l'angle interne moyen pour les grains indexés est de $0,19^\circ$ pour ceux possédant 18 vecteurs de diffraction ou plus et $0,39^\circ$ pour les grains indexés possédant 15 à 18 vecteurs de diffraction. On peut donc espérer une erreur angulaire minimale de l'ordre de $0,2^\circ$ pour les grains possédant 18 vecteurs de diffraction et $0,4^\circ$ pour les autres.

Positions des grains

Après l'orientation des grains, nous avons représenté leurs positions. Nous rappelons, dans un premier temps, que dans l'expérience, l'échantillon de post-perovskite a été confiné dans un cylindre de diamètre $50 \mu\text{m}$ et $\sim 15 \mu\text{m}$ de hauteur situé dans le joint de la cellule à enclumes de diamant. Les positions ajustées du centre de

masse des grains indexés devraient donc se situer dans ces limites. Nous remarquons que leurs positions réelles sont différentes (Fig. 3.13).

En effet, les positions des centres de masse ajustées des grains indexés avec un nombre de vecteurs de diffraction associées de 18 et plus se trouvent principalement dans le trou du joint (Fig. 3.13a). Au contraire, les grains indexés possédant entre 15 et 17 vecteurs de diffraction peuvent être éloignés jusqu'à 30 μm du trou. De plus, comme dans les précédentes études réalisées par Nisr et al. (2012, 2014), la résolution spatiale le long de la direction de compression est très faible, avec des erreurs allant jusqu'à 300 μm .

3.6 Extraction de microstructure

Depuis quelques années, la cristallographie multigrains appliquée aux hautes pressions et hautes températures, nous permet d'extraire de plus en plus d'information sur la nature de l'échantillon et sa microstructure. En effet, récemment, Nisr et al. (2012) ont analysé la densité de dislocations dans MgGeO_3 post-perovskite qui est instable à pression et température ambiante. De plus, Rosa et al. (2015) ont pu suivre l'évolution de la microstructure lors de la transformation de phase $\alpha - \gamma$ dans un système olivine 'hydratée', $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-H}_2\text{O}$, à haute pression et haute température.

Dans cette section, nous nous intéresserons aussi à l'extraction de la microstructure *in situ* d'un échantillon en cellule diamants. Plus particulièrement, nous montrerons comment on extrait le rapport gros grains / matrice fine et les volumes des plus gros grains. Pour cela, nous nous appuyerons sur certains résultats obtenus avec l'expérience NaCoF_3 dont les détails expérimentaux seront décrits au chapitre 4.

3.6.1 Microstructure d'un échantillon en cellule diamants

Lors d'expériences en cellule à enclumes de diamant, la nature de l'échantillon est un paramètre important. En effet, nous savons d'ores et déjà qu'il y a deux familles de grains : les grains nanoscopiques et les grains micrométriques.

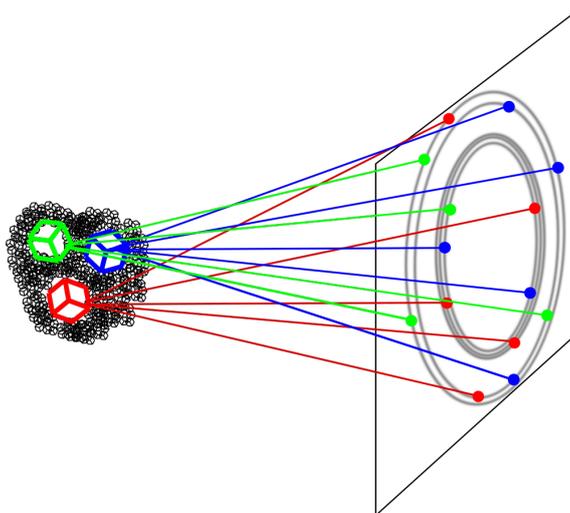


FIGURE 3.14 – Schéma représentant un échantillon classique de cellule à enclumes de diamant. On y retrouve les deux familles de grains : les grains nanoscopiques et micrométriques. Les grains nanoscopiques, appelés matrice fine, sont représentés en noir et leurs diffractions donnent des anneaux diffus (en gris). Les grains micrométriques sont représentés par le grain rouge, bleu et vert dont les taches de diffraction sont distinctes et bien définies.

La distinction entre ces deux familles est la taille. Si les grains sont nanoscopiques, on se rapprochera plus de la poudre décrite à la section 2.7.3. L'ensemble de plans (hkl) de chacun des petits grains prendra alors toutes les orientations possibles par rapport au faisceau incident. La présence de ces grains donnera donc lieu à des anneaux de Debye, continus, sur l'image. L'ensemble de ces grains nanoscopiques est nommé la matrice fine.

Si les grains sont micrométriques, ils se rapprochent alors fortement du monocristal (voir section 2.7.2). Cela produira donc une image constituée de taches de diffraction bien définies. Ces deux familles sont représentées sur la figure 3.14. La matrice donnera lieu à une diffraction constitué d'anneaux de Debye continus et diffus tandis que les gros grains génèreront des taches de diffraction bien définies.

3.6.2 Séparation de la contribution des grains et de la matrice fine

Nous venons de voir qu'il existe deux familles distinctes de grains dans nos échantillons de cristallographie multigrains. Nous avons même pu observer l'effet de ces

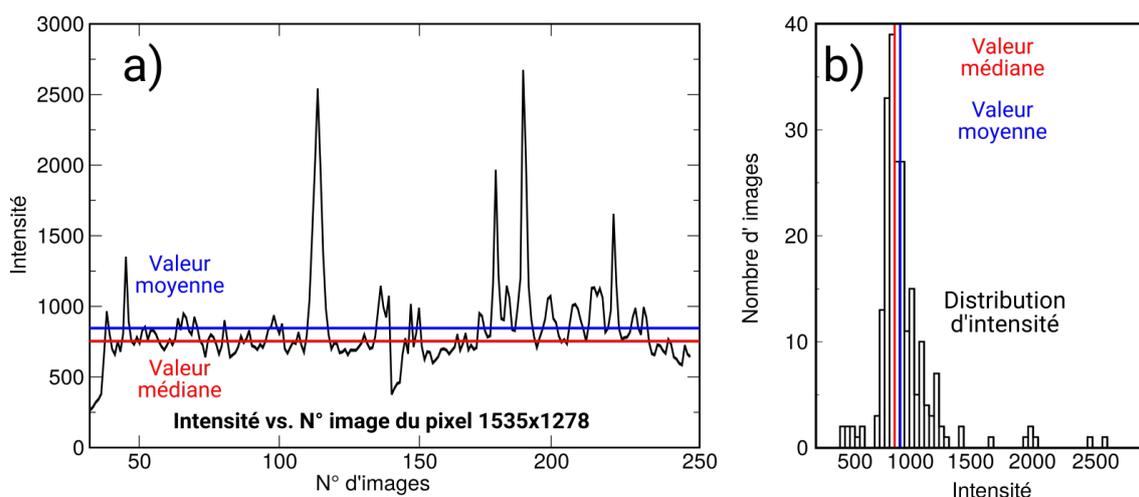


FIGURE 3.15 – (a) Exemple de variation des intensités du pixel (1535,1278) pour chaque orientation, pour un jeu de données sur MgSiO_3 à $P = 135$ GPa. Les images sont numérotées de 29 à 248. (b) Distribution des intensités pour ce même pixel. Les valeurs médiane et moyenne obtenues pour ce pixel sont respectivement de ≈ 748 et ≈ 840 .

familles sur nos images de diffraction. Aussi, pour obtenir la proportions de la matrice fine et des gros grains, il va falloir séparer leurs contributions.

Moyenne et médiane

Pour cela, nous allons utiliser les images moyenne et médiane du jeu de données obtenu par la rotation de la cellule. La moyenne arithmétique est définie par la valeur unique que devraient avoir tous les éléments d'une série pour que la somme de tout les éléments soit inchangée. La médiane des éléments d'un échantillon est la valeur qui permet de couper l'ensemble des éléments d'une série en deux parties égales.

Afin de comprendre ce que cela signifie pour nos images de cristallographie multigrains, nous prenons l'exemple d'un pixel d'un jeu de données sur MgSiO_3 à $P = 135$ GPa. On a tracé la variation de son intensité en fonction du numéro d'image (Fig. 3.15a) ainsi que la distribution d'intensité correspondante (Fig. 3.15b). On y retrouve la médiane en trait rouge d'une valeur ≈ 748 u.a.. Du fait de la séparation en deux de l'ensemble des valeurs, nous obtenons une valeur de comparable au bruit de fond. Ainsi, les contributions d'une valeur intense ne changera pas cette médiane. On en déduit que l'image médiane contient essentiellement la matrice et le bruit de

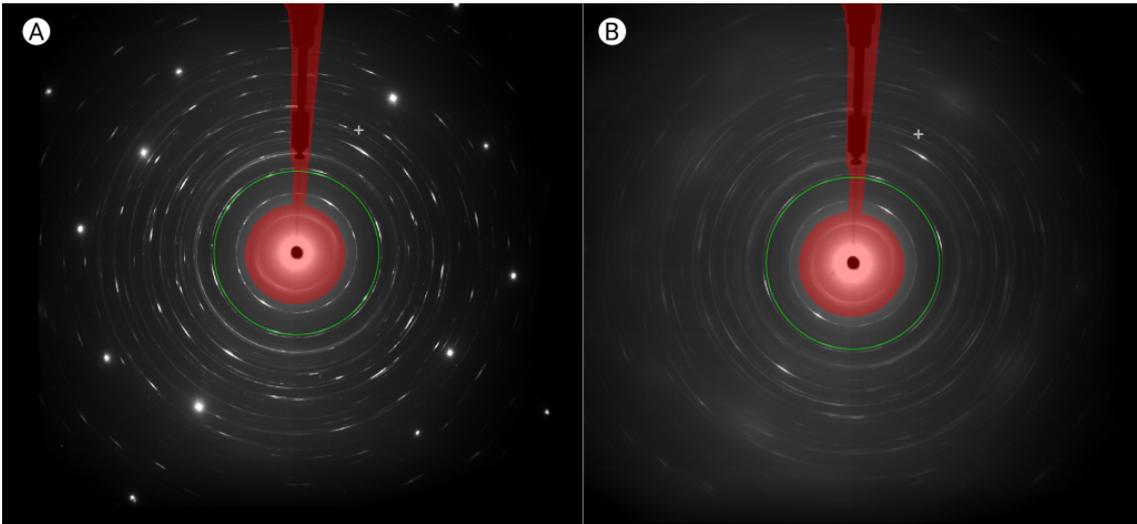


FIGURE 3.16 – Image Moyenne (A) et médiane (B) du jeu de données obtenu sur l'échantillon NaCoF_3 à $P = 14,1$ GPa. La Moyenne contient la contribution des gros grain et de la matrice fine tandis que la médiane ne contient que la contribution de la matrice fine.

fond.

La valeur moyenne de ce pixel est, quant à elle, plus élevée ≈ 840 u.a.. En effet, la contribution d'une valeur intense changera considérablement la valeur moyenne. On peut en déduire que cette moyenne contiendra à la fois les gros grains, la matrice, et le bruit de fond.

Concrètement, à chaque pixel d'une série d'images sur l'ensemble de l'intervalle angulaire $\Delta\omega$, les intensités moyennes et médianes sont calculées. Ainsi, l'image d'intensité moyenne (Fig. 3.16a) qui en résulte est celle d'un échantillon contenant des signaux provenant des gros grains et de la matrice. En revanche, l'image médiane (Fig. 3.16b) est celle d'un échantillon contenant essentiellement la matrice fine (voir thèse de Nisir (2011) et l'article de Rosa et al. (2015)).

Analyse des images

Ayant déterminé la différence entre les images médiane et moyenne, nous allons pouvoir extraire les proportions de gros grains et de matrice fine. Pour ce faire, nous avons travaillé sur les clichés intégrés en utilisant uniquement les intensités diffractées des plans cristallographiques les plus intenses. On les a extrait directement

sur les clichés intégrés en prenant en compte le bruit de fond. On utilise ainsi la relation suivante pour extraire la proportion de matrice, et par conséquent de gros grains, dans l'échantillon :

$$P_{\text{mat}}(\%) = \frac{I_{\text{med}}^{\text{hkl}} - I_{\text{bfmed}}^{\text{hkl}}}{I_{\text{moy}}^{\text{hkl}} - I_{\text{bfmoy}}^{\text{hkl}}} * 100, \quad (3.7)$$

où P_{mat} est la proportions de la matrice dans l'échantillon, $I_{\text{med}}^{\text{hkl}}$ l'intensité de l'anneau de Debye d'indices h, k, l, appartenant à la médiane, $I_{\text{bfmed}}^{\text{hkl}}$ l'intensité du bruit de fond relatif à l'anneau de Debye d'indices h, k, l, appartenant à la médiane, $I_{\text{moy}}^{\text{hkl}}$ l'intensité de l'anneau de Debye d'indices h, k, l, appartenant à la moyenne et $I_{\text{bfmoy}}^{\text{hkl}}$ l'intensité du bruit de fond relatif à l'anneau de Debye d'indices h, k, l, appartenant à la moyenne. Ces différentes valeurs sont détaillées sur la figure 3.17.

Exemple

Nous pouvons illustrer nos propos en nous appuyant sur nos résultats obtenus avec l'expérience concernant NaCoF_3 (chapitre 4) à 14,1 GPa et 873 K. Les proportions en gros grains et matrice ont été obtenues à l'aide des images médiane et moyenne présentées sur la figure 3.16.

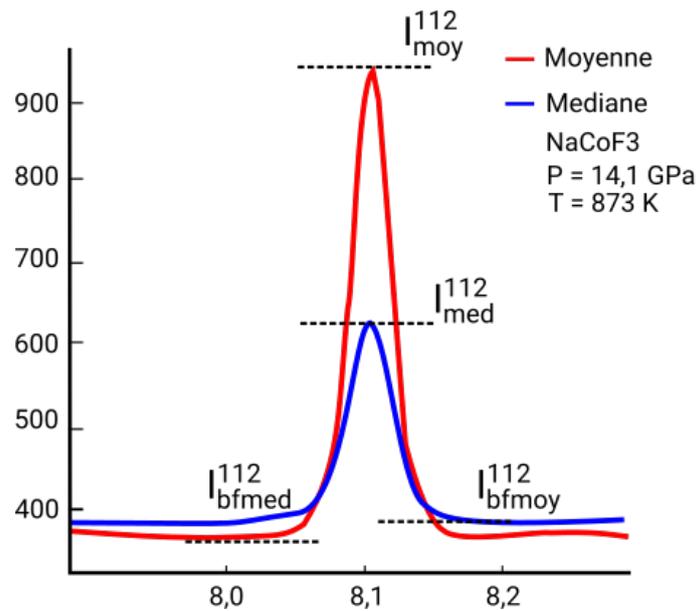


FIGURE 3.17 – Exemple d'extraction d'intensités de la famille de plans cristallographiques (112) pour NaCoF_3 à 14,1 GPa et 873 K. le profil intégré provenant de la moyenne est en rouge tandis que celui de la médiane est en bleu.

Sur la figure 3.17, nous pouvons extraire les intensités diffractées de la famille de plans cristallographiques (002). Ainsi, l'intensité maximale pour la moyenne est 950 alors que l'intensité maximale pour la médiane est 639 pour un bruit de fond proche de 380. Nous obtenons donc 43 % de matrice fine dans l'échantillon à cette pression et température. Nous constatons qu'il y a peu de matrice fine puisque sur l'image médiane, les anneaux sont très diffus et peu intenses.

3.6.3 Extraction des volumes de grains

Distinction matrice fine et grains

Nous venons de voir notre capacité à extraire les proportions en volume de la matrice fine et des grains plus importants grâce à l'image médiane et l'image moyenne d'un jeu de données. En plus de ces proportions et grâce à la cristallographie multigrains, il est possible d'extraire beaucoup plus d'informations sur la microstructure de notre échantillon.

En effet, nous pouvons aller plus loin dans l'analyse de l'image médiane qui comporte essentiellement la matrice fine. Nous pouvons, par exemple, réaliser un affinement de type Rietveld afin de déterminer les paramètres de maille de cette matrice fine et les possibles orientations préférentielles de cristaux. Enfin, nous pouvons extraire aussi la taille moyenne des grains nanoscopiques de la matrice fine.

Concernant l'extraction de la microstructure des grains micrométriques, nous devons attendre l'indexation complète de ceux-ci. Ensuite, nous avons écrit à la section 3.6 qu'à chaque grain, nous pouvons lui associer ses vecteurs de diffraction, sa position, son orientation et son tenseur des contraintes. En utilisant alors les informations contenus par les vecteurs de diffraction d'un grain, nous serons capables d'extraire son volume. Pour cela, nous savons que l'intensité des taches de diffraction est proportionnelle à la taille du grain. Nous pourrions donc avoir une taille approximative de nos grains à partir de leurs intensités de diffraction.

Volume total occupé par l'ensemble des grains

Afin d'extraire la taille de chacun des grains, nous devons, en premier lieu, déterminer le volume occupé par les gros grains (V_G) et par la matrice fine (V_M).

Pour cela, nous devons déterminer le volume total de l'échantillon éclairé V_T grâce à la taille du faisceau incident. Celui-ci est aussi la somme du volume occupé par les gros grains et du volume occupé par la matrice fine. On a donc $V_T = V_G + V_M$. Connaissant la proportion en matrice fine et en gros grains, nous pouvons directement déterminer V_G et V_M .

Nous pouvons illustrer nos propos en utilisant nos résultats sur NaCoF_3 à 14,1 GPa et 873 K. Dans un premier temps, nous avons déterminé le volume expérimental illuminé. En effet, nos proportions en gros grains et matrice fine ont été extraites seulement de la partie éclairée de l'échantillon qui, dans l'exemple est égal à $910 \mu\text{m}^3$ (voir Fig. 3.18). On la détermine grâce à la taille du faisceau incident et par des relations géométriques simples. Ayant 57 % de grains et 43 % de matrice fine, nous obtenons alors les volumes occupés par les gros grains et la matrice, respectivement, 519 et $391 \mu\text{m}^3$.

Par la suite, connaissant le volume occupé par les grains, nous pouvons affirmer que ce volume est la résultat de la somme des volumes de chaque grain. On a donc :

$$V_G = \sum_{\text{grains}} v_g^i, \quad (3.8)$$

où v_g^i est le volume du grain i . Cependant, n'indexant pas tout les grains de notre échantillon, l'étape suivante consiste à séparer le volume occupé par les grains in-

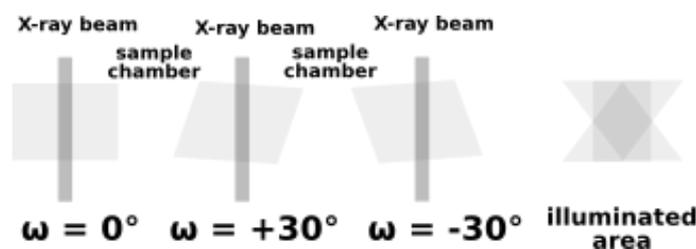


FIGURE 3.18 – Représentation schématique de la partie éclairée de l'échantillon par le faisceau X incident pour $\omega = -30^\circ$, 0° et 30° . L'aire totale éclairée est située à droite.

indexés $V_G^{indexé}$ et celui occupé par les grains non-indexés $V_G - V_G^{indexé}$. On obtient alors :

$$V_G^{indexé} = mV_G = m \sum_{grains} v_g^i, \quad (3.9)$$

où m est la proportions des grains indexés. Finalement, connaissant le volume occupé par les grains indexés, nous pourrons extraire un volume pour chacun des grains.

Distribution de taille de grains

Après avoir extrait le volume occupé par l'ensemble des grains indexés, nous allons utiliser le principe suivant : l'intensité de diffraction d'un grain est proportionnelle à son volume. Nous allons donc porter notre attention sur l'intensité des vecteurs de diffraction assignés aux grains et plus particulièrement, les plus intenses.

Pour chaque grain, nous sommes capable d'extraire l'intensité moyenne de la famille de plans cristallographiques (hkl) tout en tenant compte de la multiplicité. Nous pouvons donc les classer en fonction de leurs intensités et en déduire une distribution pour chacun des plans cristallographiques intenses (exemple Fig. 3.19). Finalement, l'intensité de diffraction étant proportionnelle au volume du grain, nous pouvons extraire le volume de chaque grain par le formule suivante :

$$v_g^i = mV_G \frac{I_g^i}{\sum_{grains\ indexés} I_g^i}, \quad (3.10)$$

où I_g^i est l'intensité moyenne du plan (hkl) du grain i .

Mise en application

Continuant notre illustration avec NaCoF_3 (chapitre 4) à 14,1 GPa et 873 K, nous avons déterminé qu'il y avait 43 % de matrice fine et 57 % de gros grains. Par ailleurs, nous avons pu obtenir la distribution des volumes de grains (Fig. 3.20).

Avec cette procédure, nous sommes donc capables de suivre in situ l'évolution de la microstructure de l'échantillon, de quantifier le nombre de grains associés à chaque phase, leurs orientations et, pour la première fois, les distributions des volumes de ces

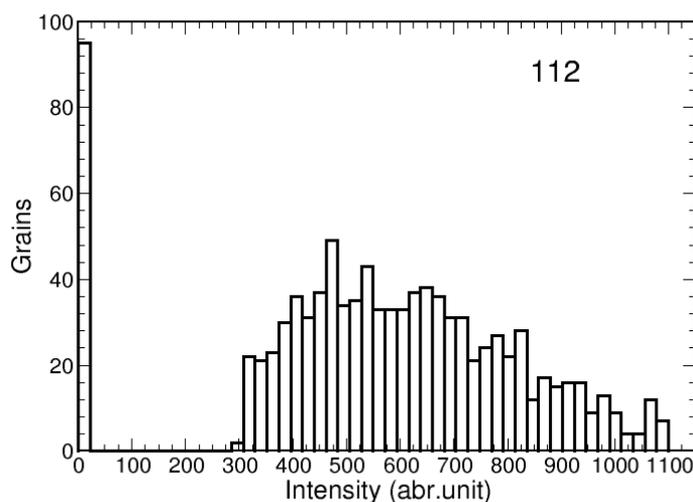


FIGURE 3.19 – Distribution des intensités de diffraction moyennes de la famille de plans cristallographiques (112) pour les grains indexés de NaCoF_3 à 14.1 GPa et 873 K.

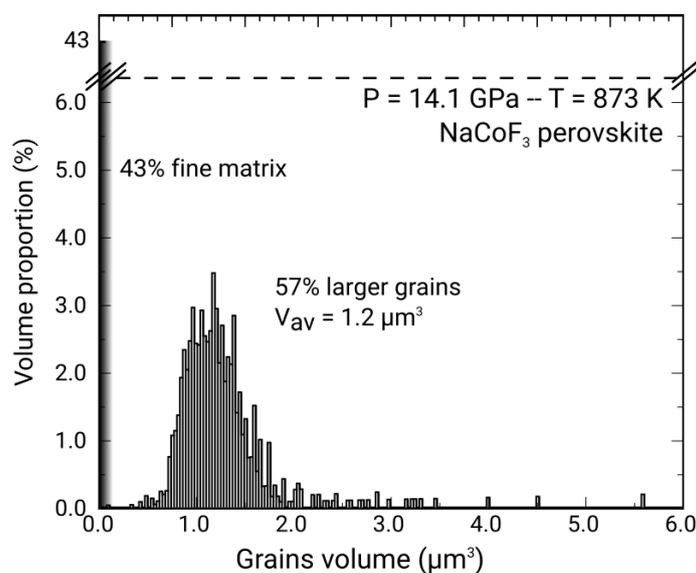


FIGURE 3.20 – Distribution des tailles de grains pour NaCoF_3 à 14,1 GPa et 873 K. On y trouve une proportion de matrice fine (43 %) et de gros grains (57 %) avec un volume moyen pour les gros grains de $1,2 \mu\text{m}^3$.

grains pour chaque condition expérimentale où un jeu de données de cristallographie multigrains est mesuré.

3.7 Discussion

3.7.1 Capacité d'indexation

Les résultats des simulations nous indiquent que $\sim 95\%$ des 500 grains générés au départ peuvent être correctement indexés avec $\sim 80\%$ des vecteurs de diffraction assignés. De plus, nous avons aussi vu que, pour un tel nombre de grains, le chevauchement des taches de diffraction n'est pas significatif.

Concernant les paramètres de convergence η , ω et 2θ pour la correspondance des vecteurs de diffraction lors de l'indexation, ceux-ci doivent être définis en fonction des données afin d'éviter toute confusion entre les différents plans cristallographiques et les vecteurs de diffraction. De plus, nous avons vu deux autres paramètres contrôlant la qualité de l'indexation qui sont le taux de complétude et le seuil d'indexation. Nous avons alors constaté qu'une indexation réussie peut être obtenue en indexant, dans un premier temps, avec des tolérances strictes puis, dans une seconde partie, en diminuant progressivement le seuil d'indexation et en augmentant les tolérances sur η et ω . La tolérance sur l'angle 2θ doit rester stricte pour éviter tout chevauchement entre les pics de diffraction.

Cette procédure permet donc d'indexer un premier ensemble de grains bien définis, très contraints, avec un grand nombre de vecteurs de diffraction associés. Les indexations supplémentaires de grains moins bien définis ou soumis à des contraintes importantes sont ensuite récupérées après avoir préalablement retiré les vecteurs de diffraction assignés de la base de données et en réduisant les paramètres d'indexation.

Par la suite, nous avons appliqué cette procédure aux données expérimentales obtenues sur un échantillon de MgSiO_3 de structure post-perovskite à 135 GPa. Nous avons pu indexer 159 grains avec une moyenne de 17 vecteurs de diffraction par grain, correspondant à $\sim 30\%$ de l'ensemble des taches de diffraction extraites. La qualité plus faible de l'indexation des données expérimentales par rapport à l'ensemble de données simulées peut être attribuée à de multiples raisons. Tout

d'abord, les données expérimentales sont filtrées en 2θ pour éviter le recouvrement des pics de diffraction entre l'échantillon et le calibrant de pression ce qui n'est pas le cas des données simulées. Deuxièmement, les grains de l'expérience peuvent entrer et sortir du faisceau X lors de la rotation de la cellule, ce qui n'a pas été pris en compte dans les simulations. Troisièmement, en dépit de nos efforts, la cellule diamants a peut-être vibré pendant la rotation en ω . Finalement, les niveaux de contrainte dans l'expérience pourraient être plus élevés que dans les simulations, rendant l'indexation plus difficile.

3.7.2 Erreur angulaire

Dans les simulations, après l'étape d'affinement réalisée par FitAllB, les erreurs d'orientation des grains pour des plages de rotation suffisamment grandes sont de $0,02^\circ$ en moyenne et respectivement, jusqu'à $0,19^\circ$ et $0,15^\circ$ pour l'indexation simple et symétrique. En comparaison, l'angle interne moyen des grains indexés est, respectivement, de $0,02^\circ$ en moyenne (Tableau 3.1). L'angle interne moyen et l'erreur globale dans l'orientation du grain sont donc du même ordre de grandeur. Toutefois, nous n'avons pas trouvé de corrélation directe entre l'erreur réelle sur l'orientation du grain et l'angle interne moyen dans l'indexation.

Nous avons aussi pu remarquer que la collecte de données sur des intervalles symétriques, qui comprend les paires de Friedel, permet d'améliorer la précision angulaire sur le grain obtenu. Cependant, il y a encore, quelques grains restant avec une erreur d'orientation allant jusqu'à $0,15^\circ$. Aussi, l'indexation symétrique ne garantit pas forcément de meilleurs résultats pour tous les grains.

Une autre conséquence importante de cette analyse est que la plage de rotation angulaire réduite dans une cellule à enclumes de diamant n'est pas une limitation pour déterminer l'orientation du grain dans la cristallographie multigrains. Ceci est valide seulement avec des paramètres optimisés afin d'éviter l'indexation de grains erronés (Fig. 3.11). Avec des plages de rotation supérieures ou égales à $\Delta\omega = [-20^\circ; 20^\circ]$, les orientations des grains seront bien définies.

Dans l'expérience, la moyenne des angles internes moyens est de $0,15^\circ$ pour les grains indexés avec 18 vecteurs de diffraction ou plus et de $0,39^\circ$ pour les grains indexés avec 15 à 18 vecteurs de diffraction. L'erreur d'orientation des grains devrait être du même ordre de grandeur que la moyenne des angles internes. Cela permet d'avoir des mesures qualitatives des erreurs d'orientation des grains. L'erreur d'orientation obtenue étant suffisamment basse, la fiabilité de nos résultats angulaires permettra d'améliorer notre compréhension de processus tels que les rotations de grains induites par la plasticité ou les transformations de phase.

3.7.3 Erreur de position

À partir de la simulation, nous nous attendons à une erreur de position moyenne dans le plan transverse de l'ordre de $3,3 \mu\text{m}$ pour un intervalle angulaire simple et $1,4 \mu\text{m}$ pour un intervalle angulaire symétrique. De même, parallèlement au faisceau, nous prévoyons, respectivement, des erreurs moyennes de $7,7 \mu\text{m}$ et de $1,2 \mu\text{m}$. De plus, contrairement à l'orientation des grains (section précédente), les simulations indiquent que la collecte de données sur des intervalles symétriques améliore considérablement la résolution en position du grain.

Compte tenu de la taille des grains d'un échantillon en cellule à enclumes de diamant, cette résolution théorique pourrait rester insuffisante pour les études microstructurales à haute pression puisque la taille des grains peut souvent descendre au dessous de $1 \mu\text{m}$. Il convient toutefois de noter que, dans la meilleure simulation, 50 % des grains ont une erreur en position inférieure à $1 \mu\text{m}$ (Tableau 3.1).

Dans les données expérimentales, les erreurs observées dans la localisation du grain dans le plan du joint sont supérieures à celles estimées dans les simulations (Fig. 3.13). Toutefois, avec un seuil d'indexation de 18, les positions des grains indexés se situent principalement dans le trou du joint. Par contre, les grains indexés avec un seuil d'indexation entre 15 et 17 peuvent être éloignés jusqu'à $30 \mu\text{m}$ du trou. La diminution du seuil d'indexation diminue donc la résolution en position du grain. De plus, comme dans les études antérieures en cellule diamants menées par Nisr et al. (2012, 2014), la résolution spatiale le long de la direction de compression

est très faible, avec des erreurs allant jusqu'à $300 \mu\text{m}$ (10 fois plus grandes que celles estimées à partir des simulations).

Il faut noter qu'un minimum de 12 observables est nécessaire pour récupérer l'orientation du grain (3 paramètres), la position (3 paramètres) et les coefficients du tenseur de déformation (6 paramètres). Or, chaque vecteur de diffraction fournit 3 observables. Ainsi, 4 vecteurs de diffraction indépendants pourraient, en théorie, être suffisants pour extraire l'ensemble des informations du grain. Comme le montre la figure 3.13, les erreurs expérimentales et les ensembles de taches de diffraction non indépendants augmentent largement ce seuil.

Les raisons de la perte de résolution spatiale dans l'expérience par rapport à celle de la simulation ne sont pas claires, mais peuvent être purement mécaniques, comme des mouvements de l'axe de rotation ω ou une oscillation de la cellule à enclumes de diamant et, par conséquent, de l'échantillon avec la rotation. La résolution spatiale le long de la direction de compression peut être améliorée en collectant la diffraction dans une géométrie radiale en plus de la géométrie de diffraction axiale classique. Notre analyse des données expérimentales, basée sur une indexation symétrique, indique que les erreurs réelles dans les positions des grains sont de $30 \mu\text{m}$ (Fig. 3.13). Dans l'état actuel des choses, cette résolution spatiale peut ne pas être suffisante pour certaines études microstructurales dans la cellule à enclumes de diamant. Cependant, des développements sont en cours pour améliorer la résolution spatiale de la cristallographie multigrains sur des lignes de lumière telles que ID11 et ID27 de l'ESRF.

3.7.4 Effet de l'ouverture et du pas angulaire

À partir des simulations, nous trouvons qu'une plage de rotation $\Delta\omega$ comprise entre 20 et 120° et un pas angulaire de $\delta\omega = 1^\circ$ sont suffisants pour une indexation d'au moins 500 grains de MgSiO_3 post-perovskite dans une cellule à enclumes de diamant à 135 GPa. De plus, avec des plages de rotation allant jusqu'à 40° , l'erreur attendue sur l'orientation du grain est bien inférieure à 1° . Pour un intervalle angulaire total supérieur à 40° , l'erreur en orientation prévue pour chaque grain est

inférieure à $0,1^\circ$. Cette remarque est important pour la conception d'expériences de cellules diamants de cristallographie multigrains, car l'augmentation de la plage de rotation est géométriquement difficile.

Concernant le pas angulaire $\delta\omega$, celui-ci peut être augmenté jusqu'à 1° tant que les taches de diffraction ne se chevauchent pas. Sur la plupart des lignes de lumière actuelles, la collecte de données pour les petits $\delta\omega$ prend beaucoup de temps, pouvant aller jusqu'à une heure pour l'acquisition complète d'un jeu de données. Cette information permet donc d'estimer que l'on peut réduire le temps d'acquisition d'au moins 4 fois en se limitant à des pas angulaires de 1° .

Les configurations expérimentales pourraient donc être beaucoup améliorées par l'utilisation, notamment, de la collecte continue de données lors de la rotation de l'échantillon. C'est déjà le cas pour les expériences de tomographie. Cela améliorerait considérablement les temps de collecte de données, mais aussi la résolution de la méthode. En effet, dans l'analyse, certaines images sont perdues en raison de la saturation provoquée par les taches de diffraction des diamants. Leur impact pourrait être limité avec des intervalles de rotation plus courts. Enfin, la collecte sur des intervalles de rotation plus petits permettrait aussi de calculer des images médianes locales, pour des intervalles de rotation limités, et donc améliorer l'efficacité du traitement du bruit de fond.

3.7.5 Capacité d'extraction des volumes des grains

À partir de l'illustration avec NaCoF_3 , nous avons montré que nous sommes capables d'extraire, pour chaque grain, son volume. De plus, les valeurs obtenues dans l'exemple sont de l'ordre de $\approx 1 \mu\text{m}$ et forment une distribution bimodale. Cette valeur semble raisonnable puisque l'apparition de taches de diffraction distinctes se réalise pour des grains de taille supérieure à quelques centaine de nanomètres.

Toutefois, il faut noter que le volume expérimental n'est pas parfaitement défini, tout comme la proportion du nombre de grains indexés. En effet, de par la taille du faisceau ou plutôt, sa largeur à mi-hauteur, il est difficile d'estimer le volume total

éclairé. De plus, la détermination de la proportion du nombre de grains indexés reste incertaine puisque des grains peuvent entrer et sortir du volume éclairé lors de la rotation de la cellule.

Il aurait été souhaitable de réaliser des analyses ex-situ, de la microscopie électronique par exemple, afin d'avoir une distribution de tailles de grains directement comparable à celle déterminée. Malheureusement, lors de la décompression et de l'ouverture de la cellule, l'échantillon a été perdu. Aussi, une perspective évidente d'amélioration est la récupération des échantillons pour réaliser une analyse de microstructure ex-situ afin de valider notre méthode d'extraction des volumes de grains.

3.8 Conclusion

Les tailles des échantillons d'expériences à haute pression sont typiquement de l'ordre de 10 à 100 μm dans l'ensemble avec des tailles de grains individuelles de l'ordre du micron. De tels échantillons conduisent à des diagrammes de diffraction irréguliers. Cette limitation est généralement considérée comme un défaut dans les études de haute pression. Ici, nous utilisons à la fois des simulations et des expériences pour démontrer que la cristallographie multigrains peut faire un usage constructif de ces diagrammes de diffraction irréguliers pour la recherche à haute pression. En effet, la méthode permet d'indexer des centaines de grains à des pressions bien supérieures à 100 GPa et de déterminer leurs matrices d'orientation avec une incertitude de l'ordre de 0.2 à 0.4°.

La résolution spatiale, en revanche, est plus faible. En effet, même si les simulations indiquent qu'avec les configurations expérimentales actuelles la résolution théorique est de 1.2 à 1.4 μm sur la position des grains, la résolution spatiale expérimentale est toute autre, à savoir beaucoup plus faible. Dans tous les cas, les tailles de grains dans les expériences en conditions extrêmes sont souvent de l'ordre de 1 μm . Nous nous attendons donc à ce que, dans l'état actuel des choses, la résolution spatiale de la cristallographie multigrains soit trop faible pour des études microstructurales complètes à haute pression, y compris des relations spatiales ou

topotactiques.

Selon les simulations, une plage de rotation $\Delta\omega$ de 40° et un pas angulaire $\delta\omega$ de 1° sont suffisants pour indexer presque tous les 500 grains de pPv dans une cellule à enclumes de diamants à 135 GPa, avec de bons résultats concernant les orientations des grains indexés. L'intervalle angulaire total dans les expériences en cellule à enclumes de diamants dégrade peu l'indexation de l'échantillon ainsi que les orientations trouvées. Cela sera utile pour de multiples études telles que la recherche de nouvelles phases de haute pression ou l'analyse de microstructures et de textures induites par des transformations de phase ou des déformations plastiques.

Selon nos résultats, une bonne stratégie d'indexation consistera à indexer, dans un premier temps, les grains les mieux définis avec les paramètres d'indexation stricts pour la localisation des vecteurs de diffraction, le taux de complétude et le seuil d'indexation. Par la suite, on peut alors tenter d'extraire des grains potentiellement moins définis avec des paramètres d'indexations plus larges.

Les tenseurs de déformation de chaque grain ont été extraits dans la simulation, mais n'ont pas fait l'objet d'étude ici. La présente étude n'a, également, pas pris en compte des signaux parasites qui peuvent se produire dans les expériences en cellule à enclumes de diamants, comme une poudre supplémentaire ou encore un signal amorphe dans le jeu de données. Cela aurait un effet sur la détection maximale et expliquerait vraisemblablement un certain désaccord entre la performance de l'indexation sur les données expérimentales et les données simulées. L'ensemble de ces éléments pourraient être l'objet d'une étude plus approfondie.

Pour finir, en plus d'être capable d'extraire les proportions en matrice et en plus gros grains, nous avons, pour la première fois, extrait des distributions de volumes de grains. Bien que nous n'ayons pas pu vérifier nos résultats par une mesure ex-situ, ceux-ci sont raisonnables et possèdent un volumes moyens de grains $\approx 1 \mu\text{m}$.

Le mécanisme de transformation perovskite/post-perovskite

Nous avons pu observer lors de l'introduction générale que la transformation de phase MgSiO_3 perovskite/post-perovskite (Murakami et al., 2004; Oganov and Ono, 2004) a été utilisée pour expliquer les différentes anomalies provoquant des discontinuités des ondes sismiques au sein de la couche D". Par exemple, l'accroissement de la densité lors de cette transformation de phase pourrait partiellement être une anomalie suffisante pour provoquer cette discontinuité. Toutefois, des études suggèrent que le domaine de coexistence de cette transformation serait trop élargie pour produire un réflecteur sismique suffisamment fort (Catalli et al., 2009).

Concernant l'anisotropie sismique observée dans cette région, celle-ci est supposée provenir, en partie, des textures de la post-perovskite, elle-mêmes générées par le flux mantellique dans le manteau profond (Wookey et al., 2005; Garnero and McNamara, 2008; Nowacki et al., 2011). En effet, ces flux mantelliques seraient la cause de la déformation de la post-perovskite générant des orientations préférentielles des cristaux (Yoshino and Yamazaki, 2007; Merkel et al., 2007; Garnero and McNamara, 2008; Miyagi et al., 2010). Toutefois, des études récentes montrent que les textures observées dans les articles cités précédemment n'expliquent toujours pas complètement le profil de cette anisotropie au sein de la couche D" (Dobson et al., 2013).

La littérature s'est aussi intéressée à l'effet de la transformation de phase perovskite / post-perovskite dans MgSiO_3 sur la microstructure afin d'apporter plus d'explications sur les profils des ondes sismiques (Tsuchiya et al., 2004; Oganov et al., 2005; Zahn, 2013). Cependant, les conditions de pression et de température permettant la transformation de phase perovskite / post-perovskite dans MgSiO_3 sont extrêmes et difficilement atteignables. C'est pourquoi, afin de faciliter l'étude du mécanisme de transformation de phase, nombre de personnes se sont tournées vers les simulations (Tsuchiya et al., 2004; Oganov et al., 2005; Zahn, 2013) et vers les analogues structuraux dont les analogues fluorés (Liu, 2005; Martin et al., 2006a,b; Hustoft et al., 2008; Yakovlev et al., 2009; Dobson et al., 2011, 2012; Yusa et al., 2012; Dobson et al., 2013; Akaogi et al., 2014; Bernal et al., 2014) (voir section 1.3.4).

En effet, les pressions permettant la transformation de phase perovskite / post-perovskite des analogues fluorés sont inférieures à 20 GPa. La pression de transformation de phase étant 10 fois moins importante que celle pour $(\text{MgFe})\text{SiO}_3$, il est donc plus aisé d'étudier le mécanisme de transformation. C'est ce qu'a réalisé Dobson et al. (2013) pour la transformation de phase NaNiF_3 perovskite / post-perovskite dans laquelle il a observé expérimentalement des relations d'orientation entre la perovskite et la post-perovskite (relations topotactiques). Cela indique un héritage de la texture de la phase perovskite lors de sa transformation en post-perovskite. Cet héritage de texture observé combiné aux orientations préférentielles des cristaux dues à la déformation pourraient expliquer le comportement et les profils des ondes sismiques au sein de la couche D'' (Walker et al., 2017).

Dobson et al. (2013), en revanche, ont observé ces relations topotactiques à une échelle nanométrique, celle du microscope électronique. Il convient alors de déterminer si celles-ci sont toujours valides à plus grande échelle dans un échantillon micrométrique constitué de plusieurs centaines de grains et si ces résultats peuvent se transférer à l'échelle de la couche D''. De plus, afin d'observer la transformation perovskite/post-perovskite dans $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, il convient aussi de valider un protocole expérimental permettant l'étude in-situ de mécanisme à très hautes pressions

et hautes températures. C'est la raison de ce chapitre et de l'étude qui y est menée. En effet, nous allons étudier le mécanisme de transformation avec un analogues fluoré, NaCoF_3 , grâce à la cristallographie multigrains. Cette méthode sera pour la première fois dédiée à l'analyse d'un mécanisme de transformation de phase et notamment dans la recherche de relations d'orientations.

Nous allons donc, dans un premier temps, décrire le procédé expérimental. Par la suite, nous étudierons la transformation de phase perovskite vers post-perovskite (sens direct) grâce à la cristallographie multigrains. La section suivante sera dédiée à la transformation de phase inverse. Enfin, nous discuterons de nos résultats obtenus dans ce chapitre et nous les illustrerons par une mise en contexte.

4.1 Méthodes expérimentales

4.1.1 Montage expérimental

Dans le but de répondre à cette problématique, nous avons étudié expérimentalement le mécanisme de transformation de phase entre la perovskite et la post-perovskite pour l'analogue structural NaCoF_3 . L'expérience a eu lieu au synchrotron ESRF à Grenoble sur la ligne de lumière ID27.

L'échantillon de départ, NaCoF_3 de structure perovskite, a été synthétisé à partir d'un mélange stœchiométriques de NaF et CoF_2 et a été préparé par David Dobson à l'aide d'un piston cylindre $\frac{1}{2}$ -pouce (Dobson et al., 2011). Ce mélange stœchiométrique a été respectivement comprimé puis chauffé à 1 GPa et 700°C. L'échantillon résultant a ensuite été nettoyé par rinçage à l'aide d'une solution de NaNO_3 et d'eau distillée. Par diffraction, l'échantillon est une phase pure.

Par la suite, le NaCoF_3 de structure perovskite a été chargé dans une cellule à enclumes de diamant possédant des culasses entre 300 et 350 μm . Lors de cette expérience, nous n'avons pas utilisé de milieu transmetteur de pression et nous avons choisi l'or comme calibrant de pression (Dewaele et al., 2004; Matsui, 2010).

Les joints en rhénium ont été indentés jusqu'à $50\ \mu\text{m}$ d'épaisseur puis percés d'un trou de 130 à $160\ \mu\text{m}$ de diamètre.

Nous avons utilisé un faisceau incident monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0,3738\ \text{\AA}$ ($33,2\ \text{keV}$). Les images de diffraction ont été acquises avec un détecteur Perkin Elmer d'ouverture 2048×2048 pixels de taille $200 \times 200\ \mu\text{m}^2$. Afin d'atteindre les températures souhaitées, nous avons utilisé un chauffage résistif par manchon chauffant (voir section 2.4.1) en mesurant la température à l'aide de thermocouples (voir section 2.5.1). L'ensemble du dispositif a été placé sur un goniomètre d'axe de rotation ω (Fig. 3.1) permettant une acquisition des données cristallographiques sur l'intervalle $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ avec un pas angulaire $\delta\omega = 0,5^\circ$. La calibration du détecteur (distance échantillon détecteur, position du centre et de la déviation angulaire) a été réalisée à l'aide d'un standard de LaB_6 en utilisant le logiciel Fit2D (Hammersley et al., 1996) le positionnant à $478\ \text{mm}$ de l'échantillon.

4.1.2 Extraction des données

La procédure expérimentale entreprise a été la suivante. L'échantillon a été, dans un premier temps, comprimé à température ambiante afin d'être certain que la cellule était correctement fermée. La pression atteinte était alors de l'ordre de $1\text{-}2\ \text{GPa}$. On a ensuite chauffé l'échantillon à l'aide du manchon jusqu'à la température voulue, à savoir $873\ \text{K}$ pour toute la durée de l'expérience. Après avoir attendu la thermalisation de l'ensemble de la cellule, nous avons pu comprimer l'échantillon jusqu'à ce que la transformation se produise. Ensuite, nous avons décomprimé la cellule afin de réaliser la transformation inverse. La gamme de pression observée est comprise entre 0 et $26\ \text{GPa}$. Nous avons acquis une multitude d'images de diffraction lors de la montée et de la descente en pression ainsi que des données pour la cristallographie multigrains lorsque cela était possible.

Grâce à la connaissance des positions et des intensités des pics observées, nous sommes à même de trouver la ou les phases présentes. Pour cela, nous nous sommes servis des cartes présentes, comportant la position et l'intensité des pics de diffraction théoriques des espèces, dans le logiciel Dioptas (Prescher and Prakapenka, 2015).

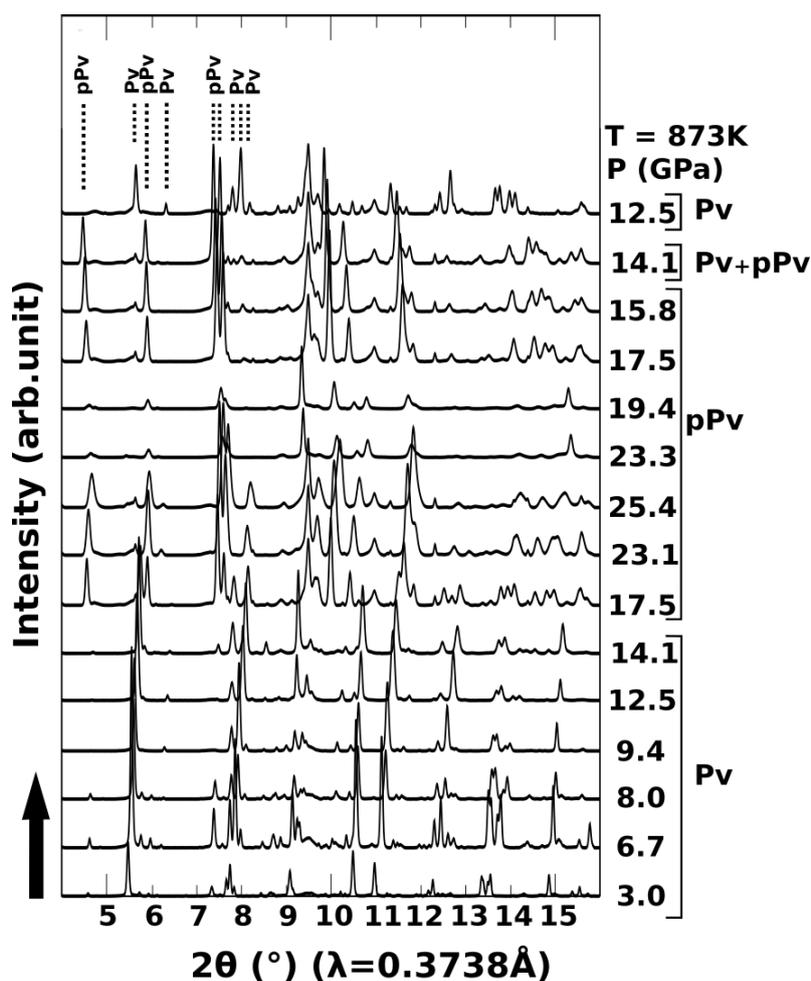


FIGURE 4.1 – Clichés de diffraction intégrés de NaCoF_3 à 873 K. Les notations Pv et pPv représentent l'espèce stable correspondante qui est alors, respectivement, soit la structure perovskite soit la structure post-perovskite. La flèche indique le sens de lecture et donc le cycle compression-décompression effectué.

Les clichés de diffraction obtenus sont représentés par la figure 4.1. Le sens de lecture sur la figure est indiqué par la flèche noire. On peut ainsi remarquer l'évolution des clichés de diffraction intégrés à 873 K en fonction de la pression, calculée grâce aux équations d'états déterminées par Dewaele et al. (2004) pour la pression statique et par Matsui (2010) pour la pression thermique.

On remarque qu'entre 3,0 et 14,1 GPa lors de la compression, l'espèce présente est la perovskite dont on reconnaît bien le triplet de pics de diffraction pour $2\theta \simeq 8^\circ$. Ensuite, entre 14,1 et 17,5 GPa, nous remarquons que les pics de diffractions ne sont plus les mêmes et correspondent à NaCoF_3 post-perovskite. Nous avons donc commencé la transformation de phase dans le sens direct, à savoir de NaCoF_3 de

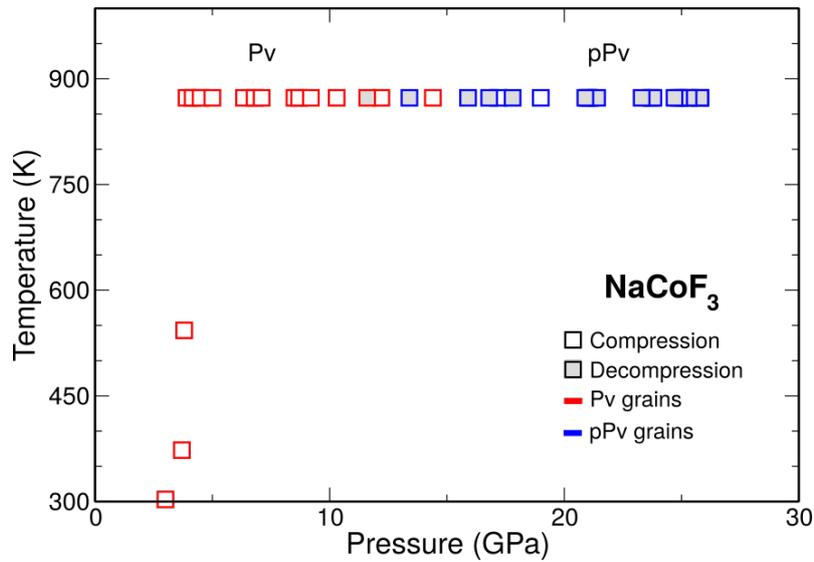


FIGURE 4.2 – Diagramme de phase extrait de nos expériences avec NaCoF_3 perovskite/ post-perovskite à 873 K. La compression et la décompression sont, respectivement, représentées par un symbole vide et un symbole plein grisé. Les couleurs rouge et bleu indiquent respectivement la présence de perovskite et de post-perovskite.

structure perovskite vers la structure post-perovskite. Puis, entre 17,5 et 25,4 GPa lors de la compression, nous avons majoritairement NaCoF_3 post-perovskite. Par la suite, nous avons alors décomprimé la cellule jusque 15,8 GPa. C'est lors de la décompression suivante que les pics de diffraction de la perovskite sont apparus. Finalement, c'est entre 14,1 et 12,5 GPa que nous avons réalisé la transformation totale dans le sens inverse, à savoir de la structure post-perovskite vers la structure perovskite pour NaCoF_3 .

Aussi, nous avons représentés les points mesurés sur un diagramme pression / température (Fig. 4.2). On retrouve bien la compression initiale afin d'être sûr de la fermeture de la cellule puis la mise en route du chauffage. Ce chauffage, réalisé par le manchon, est très stable et homogène. On retrouve une partie de ces points de pression et température explorés dans le tableau 4.1. On a précisé pour chaque couple pression / température le cycle (compression ou décompression), le paramètre de maille du calibrant de pression (l'or) avec la pression déterminée par les équations d'états de Dewaele et al. (2004) et Matsui (2010), les paramètres de maille de l'espèce présente (NaCoF_3 perovskite et/ou NaCoF_3 post-perovskite) ainsi que leurs proportions en matrice fine et en plus gros grains (voir section suivante).

Les points, dont les paramètres de maille sont spécifiés dans le tableau, sont ceux pour lesquels l'analyse de cristallographie multigrains a été effectuée.

4.1.3 Évolution de la proportion en grains et en matrice fine

Avant même l'analyse des données de cristallographie multigrains, nous avons déterminé l'évolution de la proportion en grains et en matrice fine en fonction de la pression. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur la méthode expliquée à la section 3.6.2. Nous rappelons que cette méthode se base sur le rapport entre les intensités des pics de diffraction de la médiane et de la moyenne des données de cristallographie multigrains.

Les proportions en plus gros grains et en matrice fine sont synthétisés dans le tableau 4.1 et sur la figure 4.3 pour la compression et la figure 4.4 pour la décompression. Ces figures représentent l'évolution de la proportions en grains et en matrice fine en fonction de la pression.

Lors de la compression, nous remarquons que la proportion en grains diminue. Toutefois, à 14,1 GPa (juste avant la transformation), nous avons conservé plus de

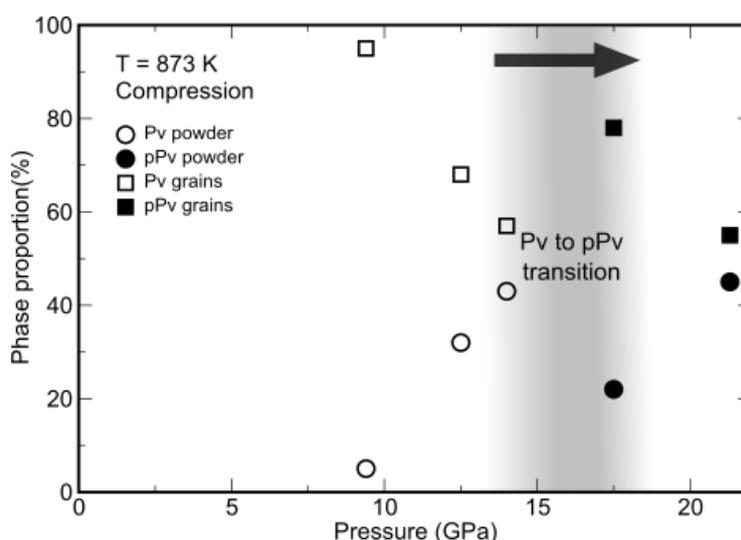


FIGURE 4.3 – Évolution de la proportions en grains et en matrice fine en fonction de la pression lors de compression. les symboles vides représentent NaCoF_3 perovskite et les pleins NaCoF_3 post-perovskite. La flèche noire précise le sens de lecture. La proportion en grains est symbolisée par un carré et la matrice fine est représentée par un disque.

P (GPa)	t (min)	Au (\AA)			NaCoF ₃ Pv (\AA)			NaCoF ₃ pPv (\AA)			Pv phase (%)	pPv phase (%)	Pv grains (%)	Pv matrix (%)	pPv grains (%)	pPv matrix (%)
		a_{Au}	a_{Pv}	b_{Pv}	c_{Pv}	a_{pPv}	b_{pPv}	c_{pPv}								
3,0	t_0	4,09	-	-	-	-	-	-	100	0	-	-	-	-	-	
6,7	t_0+289	4,06	-	-	-	-	-	-	100	0	-	-	-	-	-	
8,0	t_0+411	4,05	-	-	-	-	-	-	100	0	-	-	-	-	-	
9,4	t_0+442	4,04	5,271	5,504	7,611	-	-	-	100	0	95	5	0	0	0	
12,5	t_0+541	4,02	5,191	5,485	7,555	-	-	-	100	0	68	32	0	0	0	
14,1	t_0+613	4,01	5,122	5,474	7,486	-	-	-	100	0	57	43	0	0	0	
17,5	t_0+617	3,99	-	-	-	2,947	9,375	7,239	0	100	0	0	0	78	22	
21,3	t_0+713	3,97	-	-	-	2,925	9,312	7,218	0	100	0	0	0	55	45	
25,4	t_0+810	3,95	-	-	-	-	-	-	0	100	-	-	-	-	-	
Compression																
23,3	t_0+930	3,96	-	-	-	2,934	9,266	7,242	0	100	-	-	-	35	65	
19,4	t_0+1057	3,98	-	-	-	-	-	-	0	100	-	-	-	-	-	
17,5	t_0+1108	3,99	-	-	-	2,946	9,445	7,233	0	100	0	0	32	68		
15,8	t_0+1134	4,00	-	-	-	-	-	-	0	100	-	-	-	-	-	
14,1	t_0+1174	4,01	5,205	5,480	7,540	2,980	9,582	7,307	5	95	100	0	0	0	100	
12,5	t_0+1228	4,02	5,244	5,495	7,582	-	-	-	100	0	96	4	0	0	0	
Decompression																

TABLE 4.1 – Résultats de l'expérience concernant NaCoF₃ à 873 K lors de la compression et de la décompression. On a spécifié le paramètre de maille de notre calibrant de pression ainsi que la pression déterminée à l'aide de l'équation d'état hydrostatique et thermique (Dewaele et al., 2004) et (Matsui, 2010). Le temps, les paramètres de mailles, la proportion en espèce ainsi que les proportions en grains et en matrice fine des espèces présentes ont été précisés lorsque nous avons réalisé une acquisition des données de cristallographie multigrains.

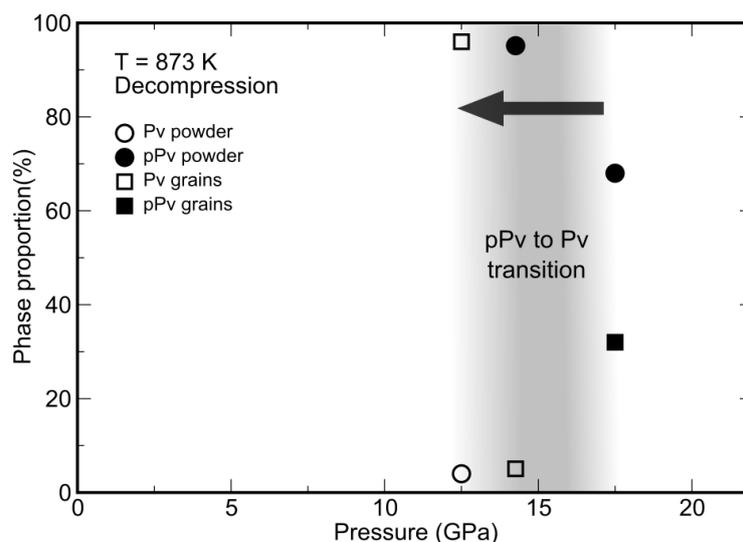


FIGURE 4.4 – Légende similaire à la figure 4.3 mais les données présentées sont collectées lors de la décompression.

50 % de l'échantillon de NaCoF_3 perovskite sous forme de grains. Juste après la transformation, à 17,5 GPa, nous avons obtenu plus de 70 % de grains, démontrant ainsi qu'ils ne sont pas détruits à la transformation. Ensuite, cette proportion tend de nouveau à diminuer avec la pression.

À la décompression, nous obtenons une proportion en matrice fine de plus de 60 % juste avant la transformation de phase inverse. Lors de la réalisation de celle-ci, nous avons obtenu 95 % de matrice fine de post-perovskite et 5 % de grains de perovskite. Après cette transformation totale en NaCoF_3 perovskite, la proportion en grains de perovskite obtenue est supérieure à 90 %.

4.1.4 Sélection des données pour l'étude du mécanisme de transformation

Transformation directe : perovskite vers post-perovskite

Nous avons constaté dans la sous-section précédente que la transformation de phase, lors de la compression, semble avoir préservé en partie les grains. On peut donc supposer que des grains de NaCoF_3 perovskite se sont transformés en grains de NaCoF_3 post-perovskite. Nous sommes donc à même de procéder à une analyse de

cristallographie multigrains afin d'étudier le mécanisme de transformation de phase. Pour cela, nous allons étudier NaCoF_3 de structure perovskite à 14,1 GPa et 873 K que nous mettrons en relation avec NaCoF_3 de structure post-perovskite à 17,5 GPa et 873 K (voir section 4.2).

Transformation inverse : post-perovskite vers perovskite

De même, afin d'étudier le mécanisme inverse, nous devons sélectionner des données de cristallographie multigrains avant et après la transformation de phases. Pour cela, nous nous sommes focalisés sur les données obtenues à 17,5 GPa et 873 K pour NaCoF_3 post-perovskite et 12,5 GPa et 873 K pour NaCoF_3 perovskite.

Concernant le point de mesure présent à $P = 14,1$ GPa pour lequel nous avons réalisé une acquisition de données de cristallographie multigrains, celui-ci nous montre clairement que la transformation de phase dans le sens inverse a commencé. Ces données montrent alors l'apparition de grains de perovskite (5 %) mais aussi la disparition des grains de post-perovskite au profit de la matrice fine. Nous avons donc décidé de nous focaliser sur les données obtenues avant et après la transformation afin d'analyser l'état d'un échantillon de post-perovskite pure, avant la transformation, et de perovskite pure, après la transformation. Ces résultats seront présentés à la section 4.3.

4.2 La transition perovskite vers post-perovskite dans NaCoF_3

4.2.1 Microstructures

Lors de cette expérience, nous avons obtenu des données nous permettant un traitement de cristallographie multigrains à plusieurs conditions de pression et température dont certaines se trouvent juste avant et après la transformation de phase.

On aura donc le traitement des données de NaCoF_3 perovskite à $P = 14,1$ GPa et 873 K et de NaCoF_3 post-perovskite à $P = 17,5$ GPa et 873 K.

Juste avant la transformation, les proportions en matrice fine et en grains, respectivement de 43 % et 57 %, ont été déterminées par la méthode présentée section 3.6.2. Par la suite, nous avons extrait 47781 vecteurs de diffraction des images correspondantes. Après l'étape d'indexation, nous avons associé 49 % des vecteurs de diffractions identifiés aux 1096 grains indexés.

Ensuite, juste après la transformation vers la post-perovskite, nous avons extrait les informations suivantes. La proportion de matrice fine est de 22 %. Aussi, celle des plus gros grains est de 78 %. Les vecteurs de diffraction extraits sont au nombre de 111318 parmi lesquels 63 % ont été assignés aux 2841 grains indexés. L'ensemble de ces données sont synthétisées dans le tableau 4.2.

Les clichés de diffraction obtenus à ces conditions de pression et température sont représentés sur la figure 4.5. Ils ont été acquis lors de la rotation de la cellule sur l'ensemble de l'intervalle de rotation disponible $\Delta\omega$. On remarque bien la présence à la fois d'anneaux de Debye continus diffus (matrice fine) et de taches de diffraction discrètes (grains plus imposants). De plus, en comparant les deux figures, nous remarquons que la taille des taches de diffraction et leurs intensités correspondantes sont plus petites après la transformation de phase en NaCoF_3 post-perovskite (gauche).

	P (GPa)	T (K)	Grains prop.(%)	Fine matrix (%)	Extracted G-vectors	Indexed G-vectors (%)	Indexed grains
Pv	14.1	873	57	43	47781	49	1096
pPv	17.5	873	78	22	111318	63	2841

TABLE 4.2 – Résultats lors de la compression avant et après transformation. Les informations suivantes sont spécifiées : l'espèce présente qui peut être soit la NaCoF_3 perovskite (Pv) soit la NaCoF_3 post-perovskite (pPv), la pression, la température, les proportions en grains et en matrice fine, le nombre de vecteurs de diffraction extraits et indexés ainsi que le nombre de grains indexés à ces conditions.

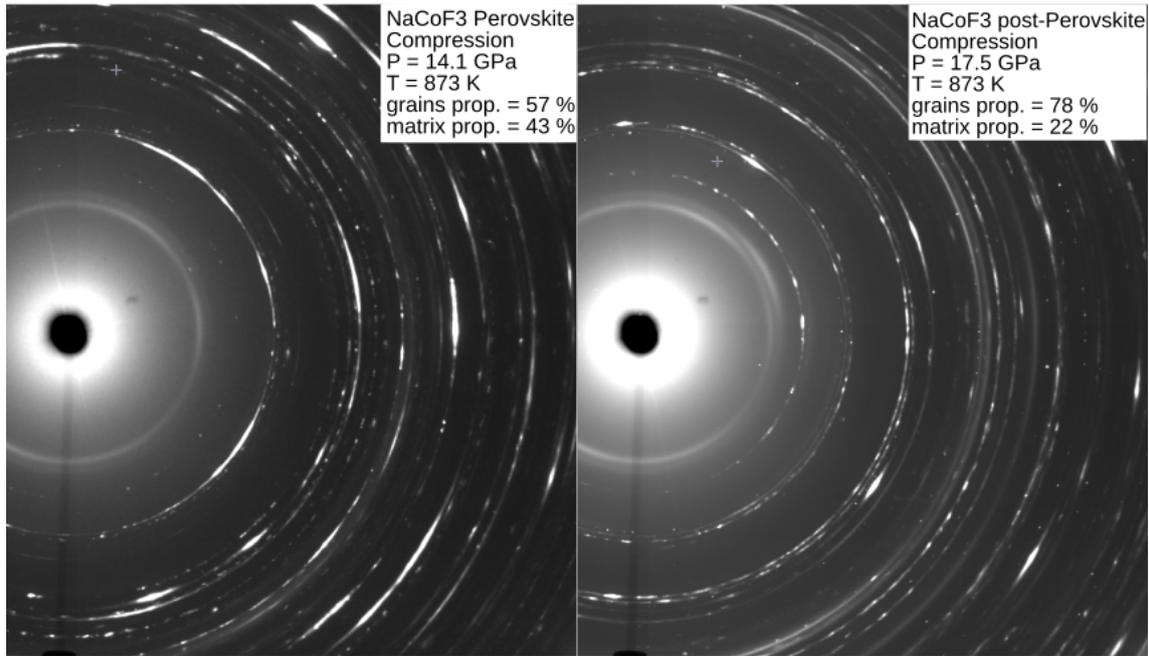


FIGURE 4.5 – Clichés de diffraction collectés lorsque la cellule a tourné sur l'ensemble de l'intervalle $\Delta\omega$ disponible. (gauche) NaCoF_3 perovskite à $P = 14,1$ GPa et 873 K. (droite) NaCoF_3 post-perovskite à $P = 17,5$ GPa et 873 K.

4.2.2 Orientations des grains

Après le processus d'indexation, nous avons pu extraire 1096 grains de NaCoF_3 perovskite juste avant la transformation de phase et 2841 grains de NaCoF_3 post-perovskite juste après la transformation. À partir de chacun des grains indexés, nous avons extrait les angles d'Euler correspondant, représentant leurs orientations. Ainsi, nous avons pu représenter l'orientation de chaque grain dans le repère échantillon (x_s, y_s, z_s) avant et après transformation à l'aide des figures de pôles des axes [100], [010] et [001] (Figures 4.6 (perovskite) et 4.7 (post-perovskite)).

Pour NaCoF_3 perovskite (Fig. 4.6), nous remarquons que la plupart des grains ont l'axe [001] perpendiculaire à la direction de compression x_s . De plus, l'axe [100] des grains est relativement parallèle à la direction de compression. Finalement, les axes [010] des grains sont distribués plus aléatoirement dans toutes les directions avec une petite concentration proche de z_s .

Pour NaCoF_3 post-perovskite (Fig. 4.6), nous remarquons que l'orientation des grains indexés dans le repère échantillon sont similaires aux grains de NaCoF_3 per-

ovskite pour les axes [001]. En effet, leurs axes sont aussi globalement perpendiculaires à l'axe de compression x_s . Les axes [010] sont globalement parallèles à l'axe de compression et les axes [100] sont aléatoirement distribués dans toutes les directions avec une petite concentration proche de z_s .

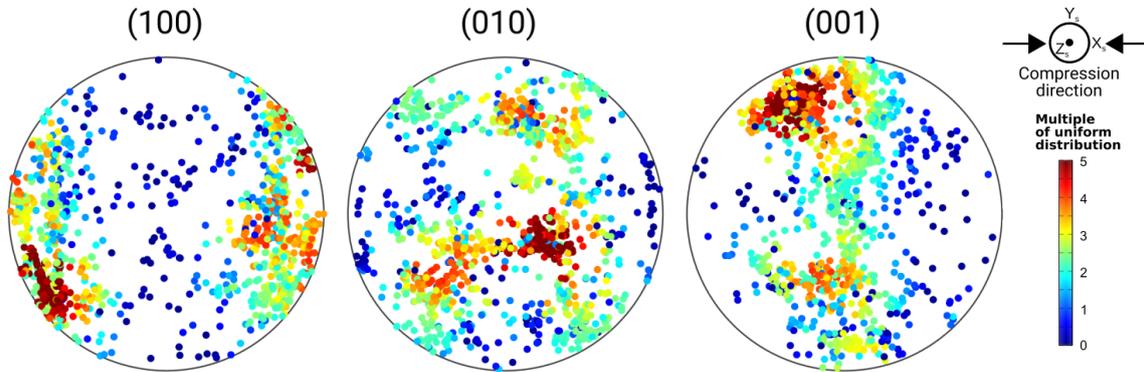


FIGURE 4.6 – Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de NaCoF_3 perovskite indexés avant transformation à 14,1 GPa et 873 K dans le repère échantillon. La direction de compression est parallèle à x_s . Les points sur la figure représentent l'orientation de chaque grain. Les couleurs sur chaque point sont calculées à partir d'une fonction de distribution d'orientation ajustée à l'ensemble des grains indexés.

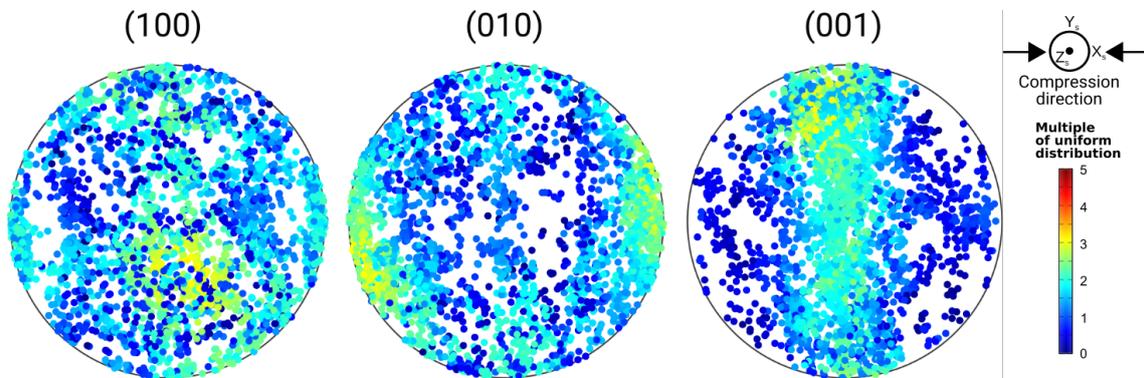


FIGURE 4.7 – Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de NaCoF_3 post-perovskite indexés après transformation à 17,5 GPa et 873 K dans le repère échantillon.

4.2.3 Mécanisme de transformation

Après avoir déterminé l'orientation de chaque grain avant et après transformation, nous sommes enfin à même de pouvoir vérifier s'il existe des relations d'orientation entre les grains de NaCoF_3 perovskite et post-perovskite. La première observation, concernant les figures de pôles avant et après transformation (fig. 4.6 et

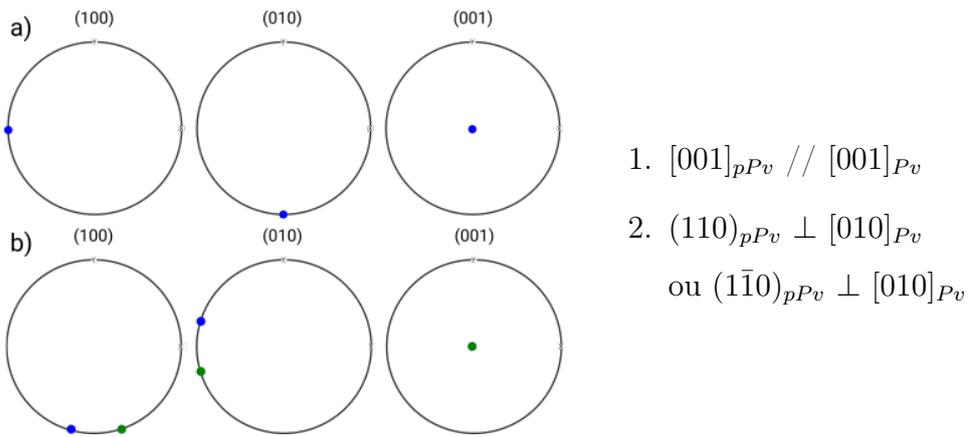


FIGURE 4.8 – Représentation simplifiée du mécanisme suggéré par Dobson et al. (2013) pour une seule orientation d'un grain de perovskite de départ. Figures de pôles des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$ d'un grain avant transformation a) et après transformation b). Pour chaque orientation de grain de perovskite, il y a deux orientations possibles pour la post-perovskite, représentées ici en bleu et vert.

4.7), est la préservation de l'axe $[001]$. La seconde est l'inversement évident des axes $[100]$ et $[010]$ après transformation, ce qui élimine aussitôt le mécanisme suggéré par Tsuchiya et al. (2004). En effet, celui-ci aurait entraîné une rotation de 45° des axes $[100]$ et $[010]$, ce qui n'est pas observé. Enfin, le mécanisme proposé par Oganov et al. (2005) ne correspond pas non plus, car celui-ci prédit pas d'orientation particulière des axes $[100]$ et $[010]$ dans la post-perovskite, contrairement aux observations. Reste le mécanisme suggéré par Dobson et al. (2013), que nous allons tester maintenant.

Dans un premier temps, nous rappelons que les relations d'orientations observées par Dobson et al. (2013) sont : l'axe c de la perovskite parallèle avec l'axe c de la post-perovskite et l'axe b de la perovskite perpendiculaire au plan $\{110\}$ de la post-perovskite (voir figure 4.8 et section 1.4.2).

Nous remarquons qu'à partir d'une seule orientation de perovskite, nous obtenons deux orientations de post-perovskite après transformation. On observe donc la présence de deux variants cristallographiques induits par ce mécanisme. Afin de n'omettre aucune possibilité, nous supposons dans la suite qu'un grain de perovskite donnera lieu à deux grains de post-perovskite. Les deux variants seront donc actifs au cours de la transformation, avec une égale probabilité.

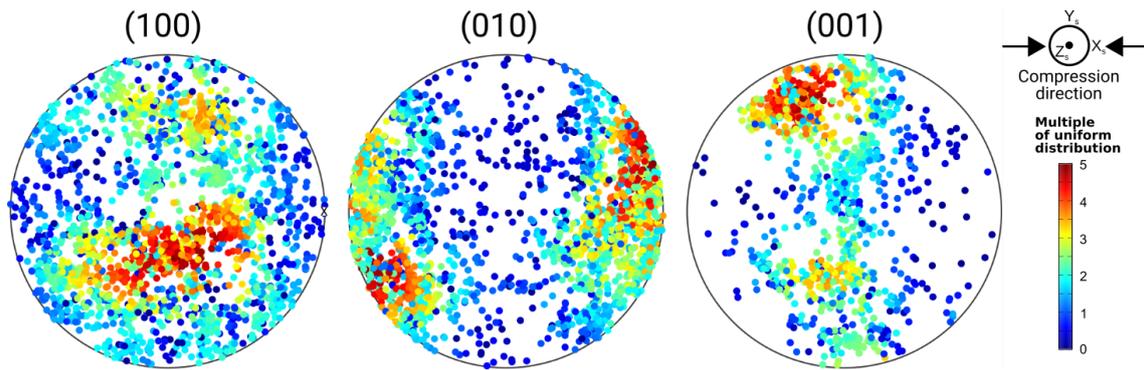


FIGURE 4.9 – Figures de pôles des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$, présentant l'orientation des grains simulés de NaCoF_3 post-perovskite ayant subi la transformation martensitique suggérée par Dobson et al. (2013).

Connaissant alors l'orientation de chacun des grains de NaCoF_3 perovskite, nous pouvons appliquer ce mécanisme et obtenir les orientations simulées des grains de NaCoF_3 post-perovskite. Suite à la présence de deux variants cristallographiques pour chaque orientation de perovskite, nous doublons le nombre de grains obtenus après transformation. Nous obtenons donc 2192 grains simulés de NaCoF_3 post-perovskite. En représentant les orientations de chacun des grains simulés sur des figures de pôles d'axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$, nous obtenons la figure 4.9.

En comparant les figures de pôles expérimentales et simulées des grains de NaCoF_3 post-perovskite (respectivement, Fig. 4.7 et 4.9), nous remarquons une très forte ressemblance. Au premier abord, le mécanisme proposé par Dobson et al. (2013) correspond donc relativement bien aux données expérimentales. Cependant, on constate deux différences. Les textures expérimentales sont moins fortes que celles obtenues par simulation et le nombre de grains indexés dans l'expérience est supérieur au nombre de grains obtenus par simulation (2192 grains simulés contre 2841 grains observés). Aussi, à ce stade, nous pouvons conclure que le mécanisme suggéré par Dobson et al. (2013) est relativement correct mais incomplet pour reproduire complètement nos observations.

Nous avons alors décidé d'ajouter un phénomène de nucléation en plus du mécanisme de transformation martensitique. Cette approche peut être justifiée par l'article de Zahn (2013) qui spécifie que la nucléation est un événement rare mais pas impossible. Cela va se traduire par une génération des 649 grains manquants

possédant des orientations aléatoires. A la suite du mécanisme martensitique et de nucléation aléatoire, nous obtenons les figures de pôles correspondantes aux 2841 grains simulés de NaCoF_3 post-perovskite (Fig.4.10).

Nous pouvons alors remarquer que l'ajout du mécanisme de nucléation aléatoire à celui suggéré par Dobson et al. (2013) comble les deux différences constatées avec le mécanisme de Dobson et al. (2013) seul. En effet, la nucléation, avec son caractère désordonnée, affaiblit la texture. De plus, cela permet d'avoir le même nombre de grains dans l'expérience et la simulation. Finalement, les figures de pôles observées et simulées, Fig. 4.10 et 4.7, se correspondent beaucoup mieux.

En s'appuyant sur la correspondance des figures de pôles simulées et observées de NaCoF_3 post-perovskite, nous avons été en mesure de valider les mécanismes en jeu lors de cette transformation. Nous pouvons conclure que le mécanisme suggéré par Dobson et al. (2013) se réalise pour 80 % des grains et que les grains restants sont générés par nucléation aléatoire.

4.2.4 Distribution des volumes de grain

Une raison supplémentaire à l'utilisation de la cristallographie multigrains est la possibilité d'extraire les tailles de chacun des grains indexés en suivant la méthode développée section 3.6.3. Nous sommes alors capable de suivre l'évolution des vo-

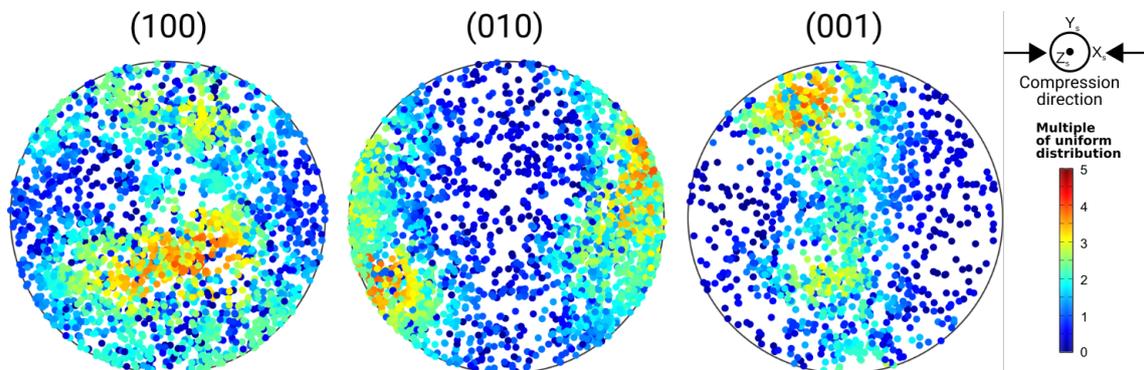


FIGURE 4.10 – Figures de pôles des axes $[100]$, $[010]$ et $[001]$, présentant l'orientation des grains simulés de NaCoF_3 post-perovskite ayant subi la transformation martensitique suggéré par Dobson et al. (2013) et le processus de nucléation aléatoire.

lumes de nos grains en fonction des conditions de pression et de température avant et après transformation. Nous avons donc extrait la distribution des volumes de grains ainsi que de la matrice fine relatives au volume total pour NaCoF_3 perovskite à 14,1 GPa et 873 K (Fig. 4.11) et pour NaCoF_3 post-perovskite à 17,5 GPa et 873 K.

Pour NaCoF_3 perovskite, nous retrouvons les 43 % de matrice fine déterminés à la section 4.2.1 ainsi que la distribution des volumes de grains indexés. Ces grains indexés ont un volume de grains moyen égal à $V_{av} = 1,2 \mu\text{m}^3$. Nous remarquons aussi que la distribution est assez élargie avec quelques gros grains pouvant posséder des volumes supérieurs à $5 \mu\text{m}^3$. Ce profil correspond à une loi bimodale avec deux familles de grains distinctes, la matrice fine et les plus gros grains, de taille comprise entre 0,5 et $5 \mu\text{m}^3$.

Après la transformation de phase, nous obtenons la distribution représentée sur figure 4.12 correspondant au NaCoF_3 post-perovskite à 17,5 GPa et 873 K. On obtient toujours une distribution bimodale comportant 22 % de matrice fine avec une distribution moins élargie du volume des plus gros grains autour d'un volume moyen $V_{av} = 0,7 \mu\text{m}^3$.

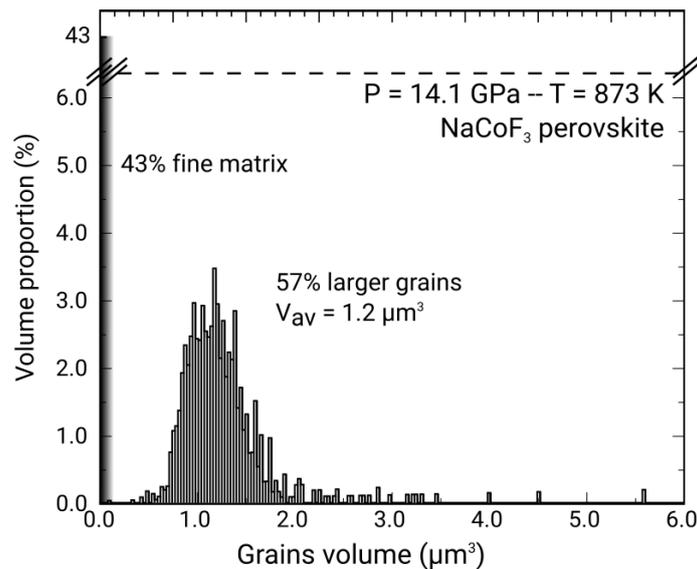


FIGURE 4.11 – Distribution des volumes de grains et de matrices fine de NaCoF_3 perovskite avant transformation à 14,1 GPa et 873 K.

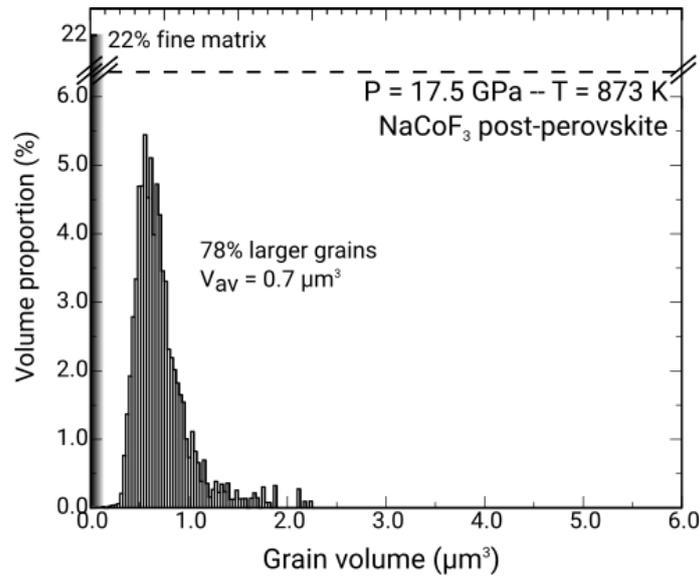


FIGURE 4.12 – Distribution des volumes de grains et de matrices fine de NaCoF_3 post-perovskite après transformation à 17,5 GPa et 873 K.

En comparant ces deux distributions, nous pouvons directement réaliser deux observations concernant l'influence de la transformation sur la microstructure de nos échantillons.

La transformation de phase impacte directement la matrice fine. En effet, les proportions en volumes de la matrice fine sont divisés par deux, allant de 44 % avant transformation jusqu'à 22 % après transformation.

On observe aussi le même phénomène pour les volumes des gros grains avant et après transformation de phase passant d'un volume moyen de $V_{av} = 1,2 \mu\text{m}^3$ à $V_{av} = 0,7 \mu\text{m}^3$. Le profil de la distribution est naturellement moins élargi.

4.3 La transition post-perovskite vers perovskite dans NaCoF_3

4.3.1 Microstructures

Lors de cette expérience, nous avons aussi étudié la transformation de phase inverse, à savoir une transformation allant de NaCoF_3 post-perovskite à NaCoF_3

perovskite. Pour cela, nous avons traité les données de cristallographie multigrains avant la transformation de phase inverse à 17,5 GPa et 873 K et après, à 12,5 GPa et 873 K.

Juste avant la transformation inverse, nous avons déterminé qu'il y avait 68 % de matrice fine et 32 % de plus gros grains. Par la suite, 46120 vecteurs de diffraction ont été extraits parmi lesquels 41 % ont été assignés aux 1083 grains indexés. Après la transformation de phase inverse, de NaCoF₃ post-perovskite vers NaCoF₃ perovskite, la proportion de matrice fine est de 4 % et celle des plus gros grains est de 96 %. Les vecteurs de diffraction extraits sont au nombre de 14813 parmi lesquels 44 % ont été assignés aux 294 grains indexés. L'ensemble de ces données sont synthétisés dans le tableau 4.3.

Les clichés de diffraction obtenus à ces conditions de pression et température sont représentés par la figure 4.13. Ils ont été acquis lors de la rotation de la cellule sur l'ensemble de l'intervalle de rotation disponible $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$. Sur le cliché de diffraction de gauche, représentant la post-perovskite à $P = 17,5$ GPa et $T = 873$ K, on remarque bien la forte proportion en matrice fine mise en évidence par des anneaux de Debye continus. On ne voit que très peu de taches de diffraction distinctes, confirmant la faible proportion en grains. Après la transformation de phase inverse, nous observons, sur le cliché de diffraction de droite, qu'il n'y a pas d'anneau de Debye et donc, très peu de matrice fine. Par contre, il n'y a que des taches de diffraction bien distinctes représentant une forte proportion en grains.

4.3.2 Orientations des grains

Après le processus d'indexation, nous avons pu extraire 1083 grains de NaCoF₃ post-perovskite juste avant la transformation de phase inverse et 294 grains de NaCoF₃ perovskite après transformation. Nous avons alors représenté l'orientation de ces grains avec les figures de pôles suivantes : figure 4.14 pour la post-perovskite avant transformation et figure 4.15 pour la perovskite après transformation.

Pour NaCoF₃ post-perovskite (Fig. 4.14), nous pouvons remarquer une texture

	P (GPa)	T (K)	Grains prop.(%)	Fine grains matrix (%)	Extracted G-vectors	Indexed G-vectors (%)	Indexed grains
pPv	17,5	873	32	68	46120	41	1083
pPv	14,1	873	0	100	-	-	-
Pv	12.5	873	94	6	14813	44	294

TABLE 4.3 – Résultats lors de la décompression avant et après transformation. Les informations suivantes sont spécifiées : l'espèce présente (NaCoF_3 post-perovskite (pPv) ou NaCoF_3 perovskite (Pv)), la pression, la température, la proportions en grains et en matrice fine, le nombre de vecteurs de diffraction extraits et indexés ainsi que le nombre de grains indexés à ces conditions.

similaire à celle obtenue avec la post-perovskite lors de la compression (Fig. 4.7). En effet, la plupart des grains ont l'axe $[001]$ perpendiculaire à la direction de compression x_s . De plus, les axes $[100]$ et $[010]$ sont globalement à 30° de l'axe de compression.

Après la transformation inverse, pour NaCoF_3 perovskite (Fig. 4.15), nous remarquons une diminution significative du nombre de grains. Leur nombre est divisé

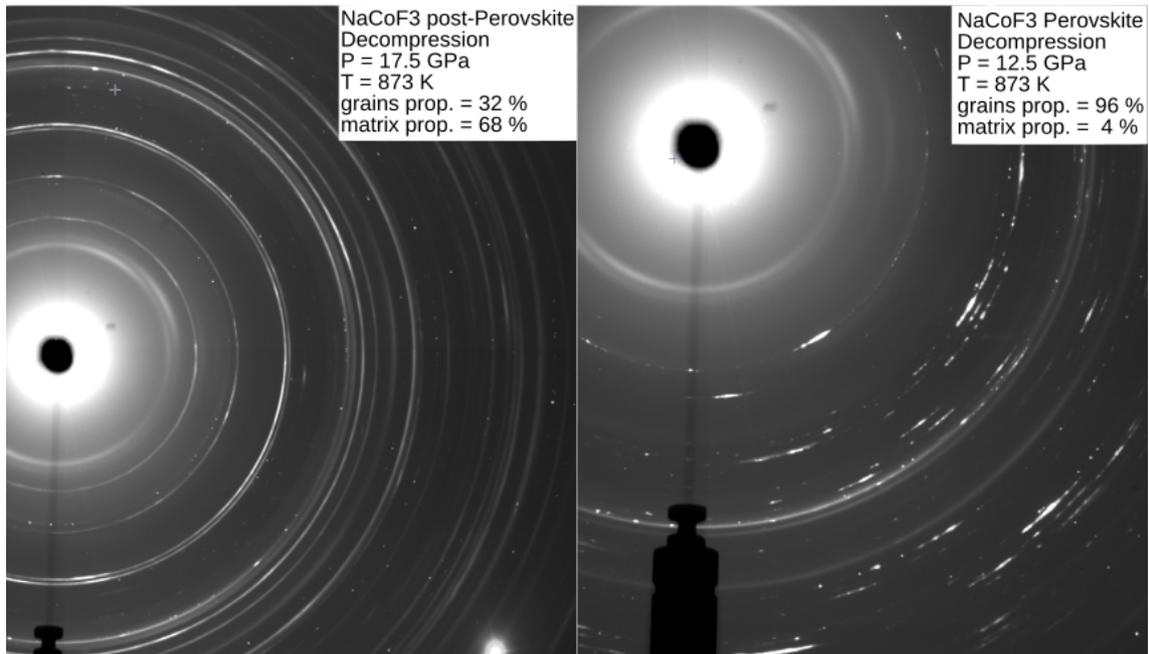


FIGURE 4.13 – Clichés de diffraction collectés lorsque la cellule a tourné sur l'ensemble de l'intervalle $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$. (gauche) NaCoF_3 post-perovskite à $P = 17,5$ GPa et 873 K. (droite) NaCoF_3 perovskite à $P = 12,5$ GPa et 873 K.

par 3. De plus, nous observons qu'il existe deux orientations très dominantes possédant un axe commun, à savoir la direction [001] et que le reste des grains semblent orientés aléatoirement. Grâce au logiciel MTEX (Bachmann et al., 2010b), Nous avons pu extraire l'écartement angulaire entre ces deux orientations dominantes. Cette désorientation angulaire est égale à $\approx 86^\circ$.

4.3.3 Mécanisme de transformation inverse

De même que pour la transformation dans le sens direct, nous souhaitons déterminer le mécanisme de transformation dans le sens inverse. Pour ce faire, nous pouvons, dans un premier temps, comparer les deux figures de pôles avant (Fig. 4.14) et après transformation (Fig. 4.15). Nous ne remarquons aucun lien évident entre celles-ci, contrairement à la transformation dans le sens direct. Cette observation est confortée par le point de mesure à $P = 14,1$ GPa dont l'analyse de cristallographie multigrains n'a pu être menée à son terme. En effet, la transformation de phase dans le sens inverse s'est produite par une suppression des grains de post-perovskite au profit de la matrice fine.

De plus, les orientations des grains de perovskite obtenus étant aléatoires, nous supposons que le mécanisme en jeu, lors de la transformation de phase dans le sens inverse, est un mécanisme de suppression des grains de post-perovskite suivit d'une nucléation aléatoire. Nous observons toutefois 2 orientations dominantes séparées

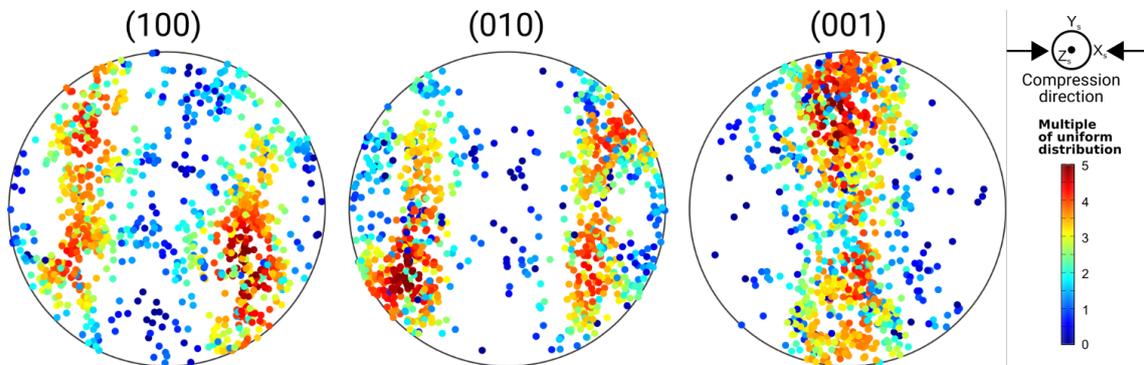


FIGURE 4.14 – Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de NaCoF_3 post-perovskite indexés avant transformation inverse à 17,5 GPa et 873 K.

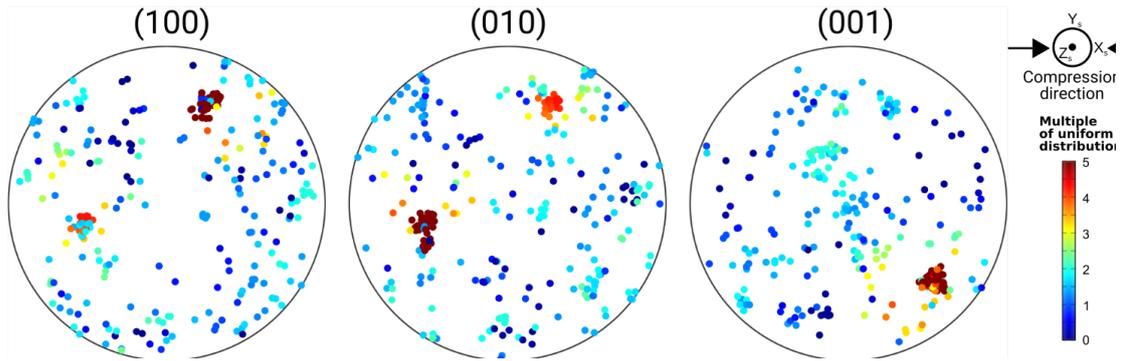


FIGURE 4.15 – Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l’orientation des grains de NaCoF_3 perovskite indexés après transformation à 12,5 GPa et 873 K.

par une rotation de 86° autour de $[001]_{pv}$. La présence de ces deux orientations sera discutée plus tard.

4.3.4 Distribution des volumes de grain

Nous avons aussi pu suivre l’évolution des volumes des grains lors de la transformation de phase inverse (méthode développée section 3.6.3). Nous avons donc extrait la distribution des volumes de grains ainsi que de la matrice fine par rapport au volume total pour NaCoF_3 post-perovskite à 17,5 GPa et 873 K (Fig. 4.16) et pour NaCoF_3 perovskite à 12,5 GPa et 873 K (Fig. 4.17).

Pour NaCoF_3 post-perovskite et perovskite, lors de la décompression, nous avons respectivement, 68 % et 4 % de matrice fine. Pour le volumes moyens des grains de post-perovskite, nous avons conservé un volume de grains moyen égal à $V_{av} = 0,7 \mu\text{m}^3$. Après la transformation inverse, nous obtenons des volumes de grain pouvant aller jusqu’à $50 \mu\text{m}^3$ avec un volume de grain moyen égal à $V_{av} = 7,6 \mu\text{m}^3$. La transformation de phase inverse implique une disparition des grains de post-perovskite au profit d’une matrice fine dont la taille moyenne des grains est inférieure à $0,1 \mu\text{m}^3$ suivie d’une forte croissance de grains de perovskite avec une distribution de volumes très hétérogène.

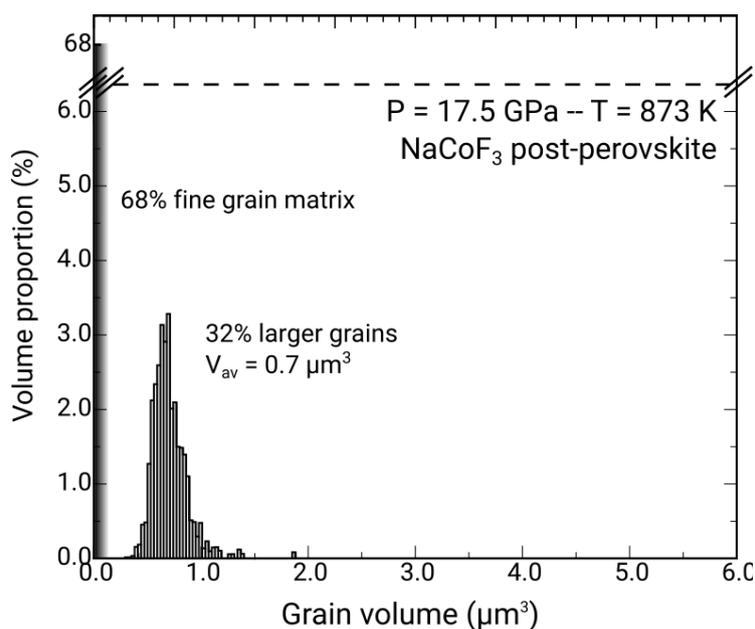


FIGURE 4.16 – Distribution des volumes de grains et de matrice fine de NaCoF₃ post-perovskite avant transformation à 17,5 GPa et 873 K.

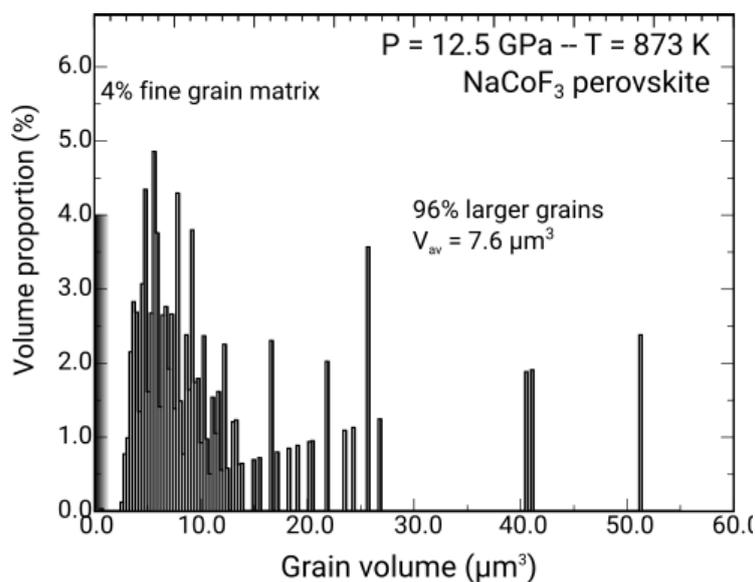


FIGURE 4.17 – Distribution des volumes de grains et de matrice fine de NaCoF₃ perovskite après transformation à 12,5 GPa et 873 K.

4.4 Discussion

4.4.1 Mécanismes de transformation

Grâce à la cristallographie multigrains, nous avons été en mesure d'étudier le mécanisme de transformation de phase de NaCoF_3 perovskite vers post-perovskite respectivement à, $P = 14,1$ GPa, $T = 873$ K et $P = 17,5$ GPa, $T = 873$ K. Nous avons alors extrait et étudié les orientations cristallographiques de nos grains avant et après transformation.

Nous avons confirmé le mécanisme de transformation proposé par Dobson et al. (2013) pour l'analogie structural NaCoF_3 lors de la transformation de la perovskite vers la post-perovskite. En effet, nous avons pu déterminer par des simulations que 80 % des grains de post-perovskite que nous avons indexés dans l'expérience étaient issus du mécanisme martensitique suggéré et que les 20 % restant provenaient d'un processus de nucléation aléatoire.

Nous avons aussi extrait les volumes de nos grains avant et après transformation. On a pu observer l'impact du mécanisme de transformation sur la microstructure de notre échantillon. Ce mécanisme divise par deux la proportion en matrice fine et le volume moyen des grains, recentrant aussi la distribution des volumes des grains autour de la valeur moyenne. La disparition de la matrice fine au cours de la transformation est due à la recristallisation aléatoire de grains de post-perovskite de tailles plus importantes.

Nous avons aussi pu étudier le mécanisme de transformation de phase inverse, de la post-perovskite vers la perovskite, respectivement à $P = 17,5$ GPa, $T = 873$ K et $P = 12,5$ GPa, $T = 873$ K en passant par le cas intermédiaire $P = 14,1$ GPa, $T = 873$ K. Nous sommes en mesure d'affirmer que le mécanisme de transformation dans le sens inverse est différent du mécanisme de transformation dans le sens direct. En effet, ce mécanisme inverse associe une disparition des grains de post-perovskite suivi d'un processus de type nucléation croissance avec la formation de grains de perovskite relativement gros, pouvant avoir des volumes multipliés par 7 par rapport

aux grains de post-perovskite initiaux.

4.4.2 Transformation directe

Pour le mécanisme de transformation de phase de NaCoF_3 dans le sens direct, à savoir un mécanisme martensitique couplé avec un processus de nucléation aléatoire, nous avons été dans l'impossibilité d'appuyer nos constatations par des études fines des positions des grains indexés. En effet, nous avons déterminé que les erreurs de positionnement des grains sont beaucoup trop grandes (voir section 3.4.4). Aussi, nous ne pouvons que nous appuyer sur des mesures angulaires (voir section 3.4.3) qui sont satisfaisantes pour ce genre de constats et théoriquement égale à $0,02^\circ$. Toutefois, nous n'avons pas été en mesure de déterminer grain à grain les relations d'orientations suggérées par Dobson et al. (2013), à savoir, trouver le grain de perovskite père d'un grain de post-perovskite formé.

4.4.3 Transformation inverse

Pour le mécanisme inverse, à savoir de NaCoF_3 post-perovskite vers perovskite, nous n'avons pas trouvé de mécanisme de transformation évident. En effet, avec les figures de pôles et notre cas intermédiaire, nous pensons qu'il s'agisse simplement du processus nucléation-croissance aléatoire qui survient après le mécanisme provoquant la perte des grains de post-perovskite. Concernant la taille des grains observées, on peut légitimement se demander si la formation de ces gros grains provient du mécanisme lui-même ou d'une cinétique de croissance de grains après leurs formations. Concernant cette problématique, nous pouvons être confiant en affirmant que ces tailles de grains conséquentes proviennent bien du mécanisme de transformation inverse de nucléation-croissance puisque les cinétiques de croissance de grains de la perovskite et de la post-perovskite sont très faible devant des temps géologiques et par conséquent des temps expérimentaux (Yoshino and Yamazaki, 2007). Ainsi, le mécanisme de transformation inverse est bien responsable des tailles conséquentes des grains obtenues.

Avant de continuer la discussion, nous rappelons que nous avons volontairement confondu la notion de "grain" et de "domaine de diffraction". Cette confusion garde son sens dans la plupart des cas, et notamment pour le mécanisme de transformation dans le sens direct. Toutefois, cela ne s'applique pas lors de la transformation inverse. En effet, nous remarquons sur la figure 4.15 qu'il existe beaucoup d'orientations de "grains" proches les unes des autres selon deux orientations dominantes. Étant donné le peu de grains indexés, nous pensons qu'il s'agisse d'un seul et même grain composé d'un grand nombre de sous domaines, séparés par des macles.

Cette suggestion s'appuie sur les observations de microscopie électronique sur la perovskite de l'article de Wang et al. (1990). Il spécifie que le maillage selon les plans (110) dans la perovskite prend son origine dans l'interversion des axes a et b , ce que nous avons ici avec les axes [100] et [010], et possèdent un écartement angulaire de 88° . Nous obtenons bien les deux orientations dominantes sur les figures de pôles observées pour la perovskite un écartement angulaire moyen $\approx 86^\circ$. Cette forte similitude renforce notre idée de la présence d'un très gros grain de perovskite comportant de nombreux domaines maclés.

La multiplicité de ces deux orientations dominantes est probablement due à un nombre conséquent de macles. Selon l'article de Wang et al. (1990) et la figure 4.18, cette macle serait à l'origine d'un relâchement des contraintes et s'effectuerait

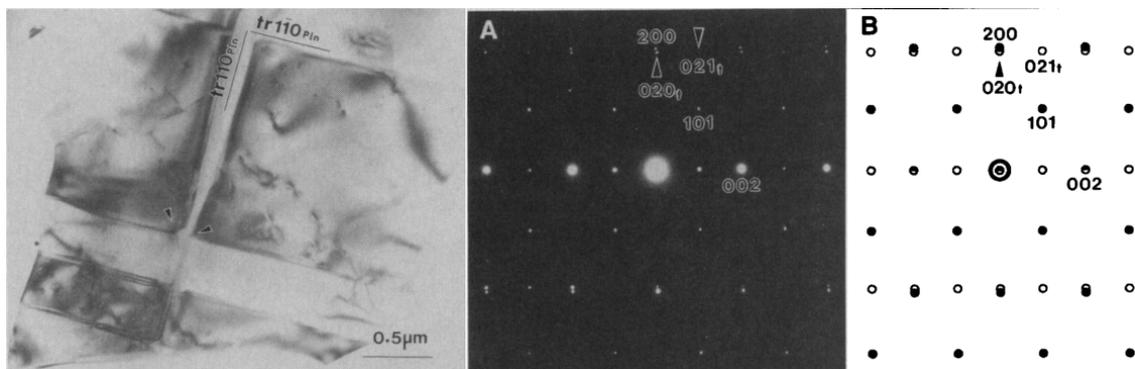


FIGURE 4.18 – Image de microscopie électronique de MgSiO_3 perovskite montrant les domaines de macles avec les limites de domaine (110) et (1-10). On peut apercevoir la courbure de ces domaines de macles. A) Figure de diffraction montrant les domaines de macle (110). B) Illustration de A). Les disques pleins sont issus de la diffraction d'un domaine cristallin tandis que les cercles sont issus du maillage selon (110). Ces figures ont été extraites de l'article de Wang et al. (1990).

généralement lors d'une décompression, ce qui est exactement notre cas. Ces relâchements seraient à l'origine des multiples domaines de diffraction proches les uns des autres. De plus, il précise aussi que ce processus ne s'effectue pas pendant la croissance du grain, confortant ainsi notre hypothèse d'une croissance de grain se produisant uniquement lors du mécanisme de transformation inverse.

Avec l'ensemble de ces informations, nous pensons que le mécanisme de transformation post-perovskite vers perovskite est constitué d'un mécanisme responsable de la disparition des grains de post-perovskite et d'une nucléation croissance aléatoire au cours de laquelle une orientation croît beaucoup plus que les autres formant un gros grain. Par la suite, à cause de la décompression, le phénomène de maclage a eu lieu produisant deux orientations préférentielles. Si à cela, on ajoute le relâchement des contraintes qui induit une courbure des plans de macle, on se retrouve alors avec deux groupes de multiples domaines proches les uns des autres dans l'espace des orientations.

4.5 Mise en contexte : application à la couche D''

Avec les sections précédentes, nous avons été en mesure de déterminer le mécanisme de transformation du couple NaCoF_3 perovskite / post-perovskite à la fois dans le sens direct (perovskite \Rightarrow post-perovskite) et dans le sens indirect (post-perovskite \Rightarrow perovskite). Pour la transformation dans le sens direct, nous avons déterminé le mécanisme de transformation alliant le mécanisme observé par Dobson et al. (2013) à raison de 80 % des grains et un processus de nucléation aléatoire pour les 20 % restants. Cependant, pour la transformation dans le sens indirect, nous avons une disparition totale des grains parents suivit d'un mécanisme de nucléation-croissance aléatoire générant de gros grains. Ainsi, grâce à la cristallographie multi-grains, nous avons été capables de déterminer l'influence de ces transformations sur la microstructure de nos échantillons.

NaCoF_3 étant un bon analogue structural de $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ (voir section 1.3.4), nous pouvons alors extrapoler nos résultats à la transformation $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovs-

kite / post-perovskite. Nous pourrions donc être à même de saisir leurs conséquences sur le fonctionnement de la couche D''.

Cependant, avant d'appliquer nos résultats au manteau profond, nous sommes confrontés à une difficulté concernant l'extrapolation de nos résultats dit de "laboratoires" aux échelles du manteau profond. En effet, n'ayant pas d'échantillon provenant du manteau profond, la taille de grain moyenne nous est inconnue. Une hypothèse raisonnable serait que la taille moyenne de nos grains dans le manteau profond soit la même que celle dans le manteau supérieur qui est typiquement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-4} m (Karato and Wu, 1993; Solomatov et al., 2002). De plus, d'après Yamazaki et al. (1996), la taille moyenne des grains est supposée rester constante pour l'ensemble du manteau profond.

Nous remarquons ici que nous avons extrait des tailles moyennes de grains deux à trois ordres de grandeur inférieures à la taille moyenne des grains supposée dans le manteau profond. Aussi, nous nous attacherons seulement aux effets relatifs de la transformation sur la microstructure et non aux valeurs numériques que nous avons extraites. Nous retiendrons alors que la taille moyenne des grains sera divisée par deux lors de la transformation dans le sens direct puis qu'elle s'effondrera avant d'être multiplié par plus de 7 lors de la transformation inverse vis à vis de la taille de grain moyenne initiale.

4.5.1 À l'approche de la couche D''

Afin d'illustrer nos propos, nous avons représenté un schéma de notre vision actuelle du manteau profond (Fig. 4.19). Supposons qu'une roche en subduction constitué de bridgmanite atteigne la sommet de la couche D''. Cette roche se retrouvant alors dans des conditions de pression et température proche de la transformation de phase en $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ post-perovskite.

Lors de la descente, la bridgmanite se trouve dans le champs de convection du manteau, responsable d'une forte déformation locale. La bridgmanite accumule de la déformation plastique et peut développer une texture, à savoir des orientations cris-

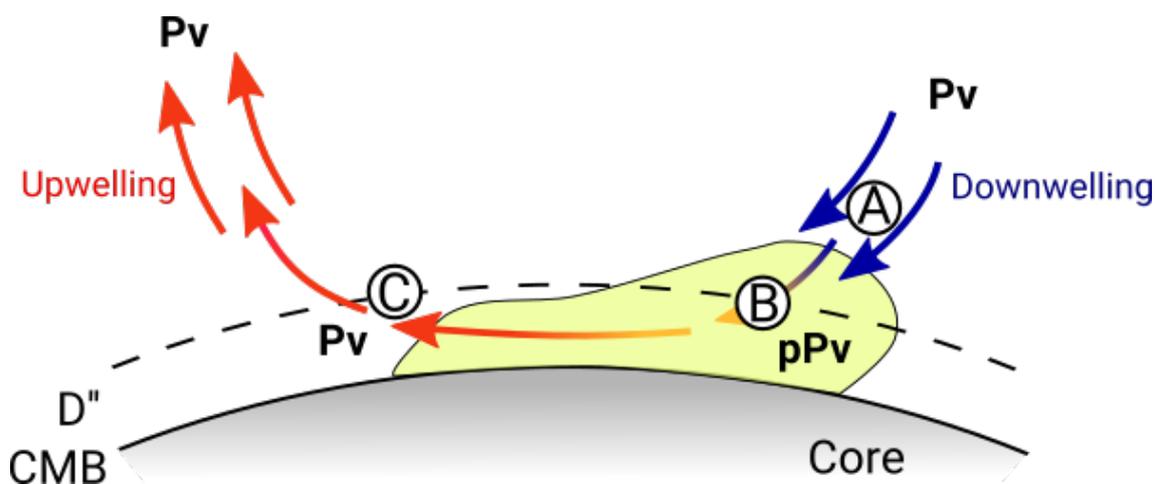


FIGURE 4.19 – Schéma représentant une plaque en subduction au sein de la couche D''. A) Bridgmanite en subduction ayant une texture de déformation. B) $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ post-perovskite dont la texture est héritée après transformation de la pérovskite en subduction. C) Bridgmanite après la transformation inverse de la post-perovskite.

tallographiques privilégiées (Yamazaki et al., 2009; Mainprice et al., 2008; Tsujino et al., 2016). Nous pouvons remarquer, cependant, que les observations sismiques indiquent que la portion du manteau dominé par la bridgmanite est relativement isotrope (Romanowicz and Wenk, 2017). Aussi, l'absence d'anisotropie dans le manteau inférieur reste un problème mal compris. Une explication possibles serait que la déformation de la bridgmanite s'effectuerait par un processus de montées de dislocations et non par glissement (Boioli et al., 2017).

4.5.2 Au sein de la couche D''

Lors de la subduction, la bridgmanite se transforme en post-perovskite (position B sur la figure 4.19). Les grains de post-perovskite hériteront alors de la texture de la phase parente (bridgmanite) au travers des relations observées par Dobson et al. (2013). La post-perovskite pourra alors se déformer une fois la transformation effectuée et donc générer de nouvelles orientations préférentielles au sein la couche D'' (Merkel et al., 2007; Miyagi et al., 2010; Hunt et al., 2016; Nisr et al., 2012).

Cette texture héritée pourrait être à l'origine de la réflexion sismique au sommet de la couche D'' (Ammann et al., 2010; Dobson et al., 2013; Walker et al., 2017). De

plus, concernant l'anisotropie sismiques observée (Romanowicz and Wenk, 2017), celle-ci pourrait être pleinement expliquée à la fois par cette héritage de texture lors de la transformation de phase et par la génération rapide d'orientations préférentielles de cristaux dues au fluage important présent au sein de la couche D'' (Walker et al., 2017).

Concernant la microstructure, la taille des grains sera globalement divisé par deux lors de la transformation de phase. Après la transformation de phase en post-perovskite, nous pouvons nous demander si nos grains obtenus pourront croître dans cette zone. D'après Yoshino and Yamazaki (2007), nous pouvons nous attendre à ce que les tailles moyennes des grains restent sensiblement du même ordre de grandeur.

4.5.3 Après la couche D''

Par la suite, deux événements peuvent entraîner une transformation inverse. Le premier est régi par la subduction. En effet, si la subduction se poursuit, il se peut que, proche de l'interface noyau manteau (position C), les conditions de pression et de température deviennent favorables à la transformation inverse (Lay et al., 2004; Hernlund et al., 2005; Lay et al., 2006). Le deuxième événement se trouve être la convection mantellique. En effet, si la convection se poursuit, la post-perovskite se rapprochera forcément d'un panache. Les températures étant plus élevées, la transformation inverse s'y produira.

Nous savons maintenant que la transformation inverse est un mécanisme diffusif constitué d'un processus d'annihilation de grains de post-perovskite suivit d'une nucléation aléatoire et non une transformation martensitique. Cela a pour conséquence la perte de la mémoire des orientations d'origine, et donc de l'anisotropie sismique. De plus, les tailles de domaines vont brutalement chuter avant de croître de plus d'un ordre de grandeurs rendant possible la présence de gros grains de bridgmanite dans cette région. Ces variations subites des volumes de grains n'ont pas encore été étudiées dans la littérature et va au delà des travaux de cette thèse. Toutefois, il est probable que cela aura des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques et la dynamique de cette région.

4.6 Conclusion

Nous avons vu lors de l'introduction que la transformation de phase MgSiO_3 perovskite / post-perovskite pourrait expliquer les différentes anomalies provoquant des discontinuités des ondes sismiques ainsi que l'anisotropie observée au sein de la couche D". Aussi, Dobson et al. (2013) et Walker et al. (2017) ont montré à l'aide de simulations et d'expériences sur un analogue fluoré qu'il existe un héritage de texture lors de la transformation de phase perovskite / post-perovskite. Ils ont aussi montré que cet héritage de texture combiné aux orientations préférentielles des cristaux pourraient expliquer le comportement et les profils des ondes sismiques au sein de la couche D".

Toutefois, Dobson et al. (2013) n'ont observé cet héritage de texture dû aux relations topotactiques que pour des grains de taille nanométrique. Il convient alors de déterminer si les relations d'orientations observées sont toujours valides à une plus grande échelle. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce chapitre et l'étude qui y est menée. En effet, nous avons utilisé la cristallographie multigrains afin d'étudier le mécanisme de transformation perovskite / post-perovskite avec l'analogue fluoré NaCoF_3 ainsi que son impact sur la microstructure.

Nous avons été en mesure d'étudier le mécanisme de transformation dans le sens direct. Nous avons pu établir que 80 % des grains de perovskite subissent le mécanisme de transformation de phase suggéré par Dobson et al. (2013) et présentent, par conséquent, des relations topotactiques. Les 20 % restant sont générés à l'aide d'un processus de nucléation-croissance aléatoire. Notons toutefois que la nucléation-croissance observée est peut-être un artefact expérimental dû à la présence de matrice fine au sein de plus gros grains de perovskite. Nous avons pu montrer aussi que le mécanisme martensitique induit une division par deux du volume des domaines de diffraction.

Le mécanisme de transformation dans le sens inverse a aussi été étudié. Nous avons observé un mécanisme diffusif annihilant les grains de post-perovskite suivit d'un processus de type nucléation-croissance avec la présence d'une orientation pré-

férentielle prenant le dessus par rapport aux autres. Ce mécanisme possède, en plus, la particularité de générer des grains de taille très importante, ce qui aura probablement des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques et la dynamique de la couche D”.

Cinétique de Transformation dans $(\text{Mg}_{0,86}, \text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$

5.1 Introduction

Nous avons vu, au cours de l'introduction (section 1.1.1), qu'à environ 200 km au-dessus de la limite noyau-manteau, la structure sismique radiale est marquée par une diminution des gradients des vitesses des ondes sismiques et définit ainsi la région appelée couche D" (Bullen, 1950). Nous avons alors attribué cette anomalie à la transformation de phase du principal minéral terrestre du manteau inférieur, appelé bridgmanite, vers sa phase de haute pression $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ -post-perovskite (Murakami et al., 2004; Oganov and Ono, 2004; Lay et al., 2004). Or, les propriétés de la transformation de phase $(\text{Mg}_{0,86}, \text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite (bridgmanite)/post-perovskite jouent un rôle essentiel dans l'évolution du manteau, le refroidissement du noyau et la géodynamique. Ainsi, améliorer nos connaissances de cette transformation de phase aura des impacts importants sur notre compréhension de la dynamique de la terre profonde (Merkel et al., 2007; Garnero and McNamara, 2008; Wookey and Kendall, 2008; Nowacki et al., 2011; Walker et al., 2017).

Nous avons étudié au chapitre précédent le mécanisme de transformation de phase de l'analogue structural NaCoF_3 perovskite/ post-perovskite. Nous avons pu

établir que le mécanisme de transformation dans le sens direct est dominée par un mécanisme de type martensitique (Dobson et al., 2013) accompagné d'une part de nucléation-croissance aléatoire dans l'expérience et que celui dans le sens indirect est un mécanisme de nucléation-croissance aléatoire. Nous avons aussi pu déterminer leur influence sur la microstructure. Toutefois, cette étude s'est portée sur l'analogue structural et non sur le composé présent au sein de la couche D'', à savoir sur $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite / post-perovskite en raison des difficultés expérimentales.

Malgré ces difficultés expérimentales, il est toutefois possible d'étudier quelques propriétés thermodynamiques de la transformation de phase perovskite / post-perovskite avec $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$. Nous allons donc étudier, dans ce chapitre, la cinétique de cette transformation à l'aide d'expériences résolues dans le temps aux conditions de pression et de température proches de la couche D''.

Dans une première partie, nous expliquerons le procédé expérimental utilisé ainsi que les résultats obtenus. Nous vérifierons ensuite l'évolution de la proportion en phase en fonction du temps et des conditions de pression et température. Nous extrairons alors l'énergie d'activation apparente de cette transformation. La section suivante sera dédiée à l'étude des modèles de cinétique présents dans la littérature et leurs applications à nos données. Nous trancherons alors sur la validité de ces modèles pour cette transformation de phase perovskite / post-perovskite. Finalement, nous extrapolerons les résultats à la couche D''.

5.2 Méthodes expérimentales

5.2.1 Montage expérimental

Dans l'intention d'étudier la cinétique de transformation de phase perovskite / post-perovskite et d'en extraire des paramètres thermodynamiques, nous avons réalisé des expériences hautes pressions / hautes températures au synchrotron Petra III à Hambourg (Allemagne).

Nous avons utilisé comme échantillon de départ une enstatite naturelle de composition $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$, déterminée à partir d'une analyse par microsonde (voir section 2.6.1). L'enstatite a alors été chargée dans des cellules à enclumes de diamant avec de l'argon par le procédé décrit section 2.2. On rappelle que l'argon nous sert à la fois de milieu transmetteur de pression mais aussi d'isolant thermique entre les diamants et l'échantillon.

Les cellules diamants utilisées étaient munies de deux diamants à support conique (100 à 150 μm de diamètre de culasse avec des chanfreins à 7.5° jusqu'à 300 μm de diamètre, d'ouverture angulaire 4θ pour le faisceau X de 70°). L'ensemble, enstatite et argon, étaient contenus dans un trou de 40 à 60 μm de diamètre réalisé dans un joint en rhénium. Celui-ci était indenté à $\approx 25 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les expériences ont été effectuées en utilisant un faisceau X monochromatique de haute énergie au synchrotron PETRA III à Hambourg, Allemagne sur la ligne de faisceau P02.2 (Liermann et al., 2015). Le faisceau X avait une taille à mi-hauteur de $\approx 2,5 \mu\text{m}$ à la fois verticalement et horizontalement. La longueur d'onde du faisceau a été réglée sur 0.2918 Å correspondant à 42.49 keV. Les images de diffraction ont été acquises sur un détecteur Perkin Elmer avec 2048×2048 pixels de taille $200 \times 200 \mu\text{m}^2$.

Le chauffage de l'échantillon a été réalisé avec des lasers fibrés Yb hors axe, tels que fournis par la ligne de lumière (Liermann et al., 2015). La taille des points de chauffe sur l'échantillon est de 10 à 30 μm . Les températures des échantillons ont été estimées sur les deux côtés de l'échantillon par pyrométrie du spectre de lumière émis avec un spectrographe Czerny-Turner équipé d'une caméra CCD. La distance détecteur-échantillon, la position centrale du faisceau ainsi que l'inclinaison du détecteur ont été déterminés à l'aide d'un standard CeO_2 . Les images de diffraction ont été enregistrées à une distance de 551,61 mm de l'échantillon (voir Fig. 5.1).

L'argon étant peu présent sur nos images de diffraction, nous avons estimé la pression à partir des volumes élémentaires des phases extraites obtenus grâce à l'affinement Rietveld ainsi que des équations d'états correspondantes de la perovskite (Wolf et al., 2015) et de la post-perovskite (Guignot et al., 2007). Ces équations comprennent les paramètres permettant le calcul de la pression statique grâce à une

équation de Birch-Murnaghan et de la pression thermique avec les paramètres de Mie-Grüneisen.

5.2.2 Mesure et analyse de diffraction des rayons X

Le principe expérimental a été, dans un premier temps, de comprimer l'enstatite à température ambiante jusqu'à ≈ 90 GPa. L'échantillon a alors été converti en bridgmanite en le chauffant au-dessus de 2000 K pendant 30 min tout en balayant celui-ci afin d'avoir une conversion totale. Après le chauffage, les pics de diffraction de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite étaient clairement visibles dans les diagrammes de diffraction. N'ayant pas de pics de diffraction autres que ceux de la perovskite sur le cliché intégré, nous avons bien une phase pure. Par la suite, nous avons comprimé l'échantillon jusqu'à la pression souhaitée. Finalement, nous avons activé la transformation de phase de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ de structure perovskite vers la structure post-perovskite en chauffant l'échantillon à une température constante donnée.

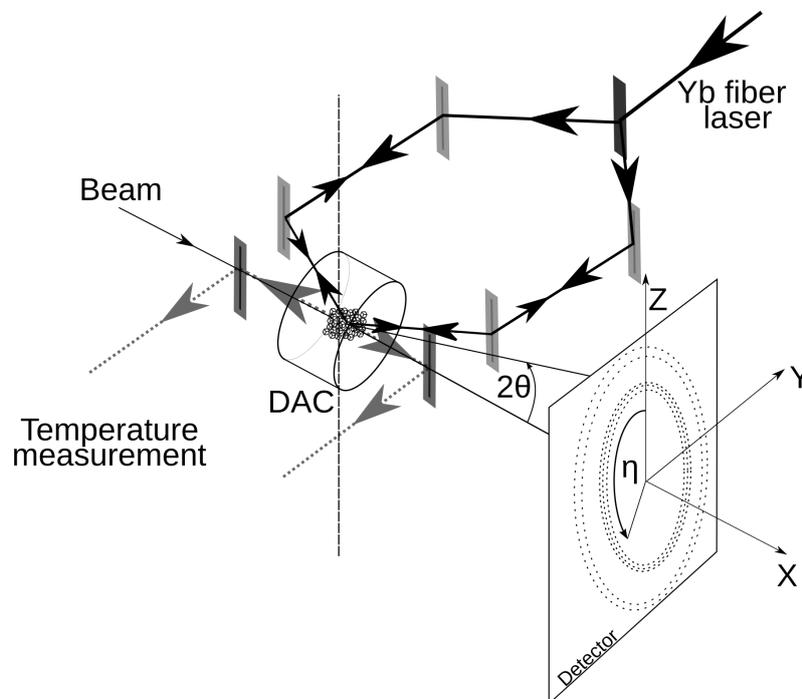


FIGURE 5.1 – Représentation schématique du montage expérimental couplé au chauffage laser.

Pour assurer la qualité des données de cinétique, nous nous sommes assurés qu'il n'y ait pas de gradient de température au sein de notre échantillon. Ces gradients de température peuvent avoir pour origine l'épaisseur de l'échantillon ou encore le contact avec les diamants de celui-ci. Aussi, tous les cas avec des gradients de température de plus de 100 K entre les deux côtés de l'échantillon ou des changements de température de plus de 100 K au fil du temps ont été éliminés. La conversion de Pv en pPv a été surveillée en permanence en recueillant des images de diffraction toutes les 10 s. Après avoir atteint un état stationnaire dans la conversion, l'échantillon a subi une trempe en température. Il a alors atteint très rapidement la température ambiante. L'expérience a été répétée, dans la mesure du possible, à un autre endroit du même échantillon qui n'avait pas été complètement converti en $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ post-perovskite. Sinon, un nouvel échantillon a été utilisé.

5.3 Résultats

Nous avons, lors de ces expériences, étudié avec succès 4 échantillons différents. Parmi ceux-ci, Nous avons activé la transformation de phase $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite vers la post-perovskite à 6 reprises dans le gamme de pression et température suivante : 126-130 GPa et 1600-2400 K. Pour les deux échantillons restants, nous n'avons pas pu activé la transformation de phase pour 6 couples pression / température sur la gamme 116 – 122 GPa et 1600 – 2300 K (voir Tableau 5.1, les quatre premières colonnes).

Ainsi, à chaque couple pression/température, nous pouvons établir une séquence temporelle de diagrammes de diffraction intégrés représentée par les figures 5.2 et 5.3. On remarque que les pics de diffraction de la perovskite diminuent d'intensité sur l'ensemble des séquences temporelles alors que les intensités des pics de diffraction de la post-perovskite augmentent. Cette observation témoigne que la transformation a bien lieu.

Lors de nos expériences, nous avons pu observer un mouvement de l'échantillon par rapport au faisceau X d'analyse. Ainsi, sur la figure 5.3, nous avons précisé quand

il a fallu recentrer l'échantillon. Nous verrons les conséquences de ce mouvement lors du traitement des données et comment nous y avons remédié à la section 5.3.3.

5.3.1 Proportions en phases en fonction du temps

Nous venons d'observer (Fig. 5.2 et 5.3) des séquences temporelles de diagrammes de diffraction intégrés montrant la réalisation de la transformation de phases. Nous avons analysé ces diagrammes de diffraction à l'aide d'un affinement de type Rietveld (section 2.7.3). Ainsi, nous avons extrait les paramètres de maille des phases présentes, qui sont la perovskite, la post-perovskite ou encore l'argon, mais aussi leurs proportions en masse et / ou en volume. Lors de l'affinement, nous avons ignoré l'intervalle angulaire 2θ correspondant aux pics de diffraction de l'argon.

La figure 5.4 représente une partie de la séquence temporelle des diagrammes de diffraction intégrés auxquels on a ajouté le temps correspondant ainsi que la proportion en phase de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ post-perovskite. Nous pouvons remarquer que les pics de diffraction $(020)_{pPv}$ et $(022)_{pPv}$ croissent avec le temps de même que la proportion en phase de la post-perovskite. Au même moment, les pics de diffraction $(002)_{Pv}$, $(020)_{Pv}$ et $(200)_{Pv}$ diminuent d'intensité au cours du temps, ce qui indique une décroissance de la proportion en phase de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite. Ce phénomène est visible pour l'ensemble des pics de diffraction de la perovskite et de la post-perovskite. Nous avons spécifié les proportions finales obtenus pour toutes les conditions de pression et de température explorées dans le tableau 5.1.

Par la suite, nous avons tracé l'évolution de la proportion en phase en fonction du temps mais aussi en fonction des conditions de pression et température explorées (Fig. 5.5). Nous avons donc nos deux jeux de données à deux pressions différentes, $129,5 \pm 1$ GPa (a) et $P = 126,0 \pm 1$ GPa (b) et pour chacune, trois température distinctes, $[1600,1700,1850]$ K (a) et $[1950,2100,2400]$ K (b). Pour les deux pressions, on remarque alors, que plus la température augmente, plus la transformation est rapide. De plus, à plus basse pression et plus hautes températures (b), la cinétique de transformation de phase est plus rapide.

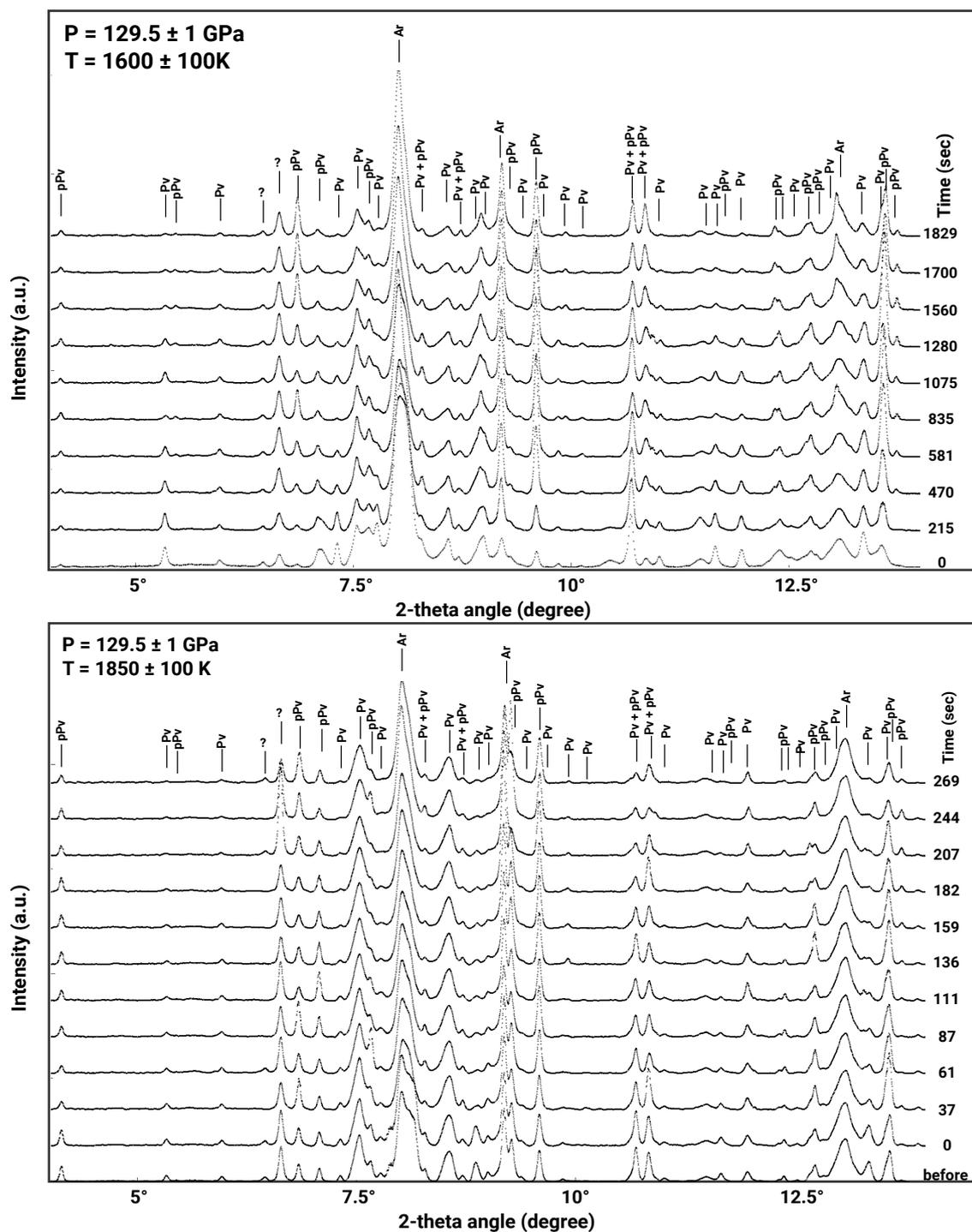


FIGURE 5.2 – Séquences temporelles de diagrammes de diffraction obtenus à 129,5 GPa et 1600 K (haut) et 1850 K (bas) pour lesquels il y a eu une transformation de $(\text{Mg}_{0,86}\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite vers la post-perovskite. Les espèces correspondantes à chaque pic de diffraction sont précisées. On peut y trouver la perovskite (Pv), la post-perovskite (pPv), l'Argon (Ar) et les pics de diffraction inconnus (points d'interrogation).

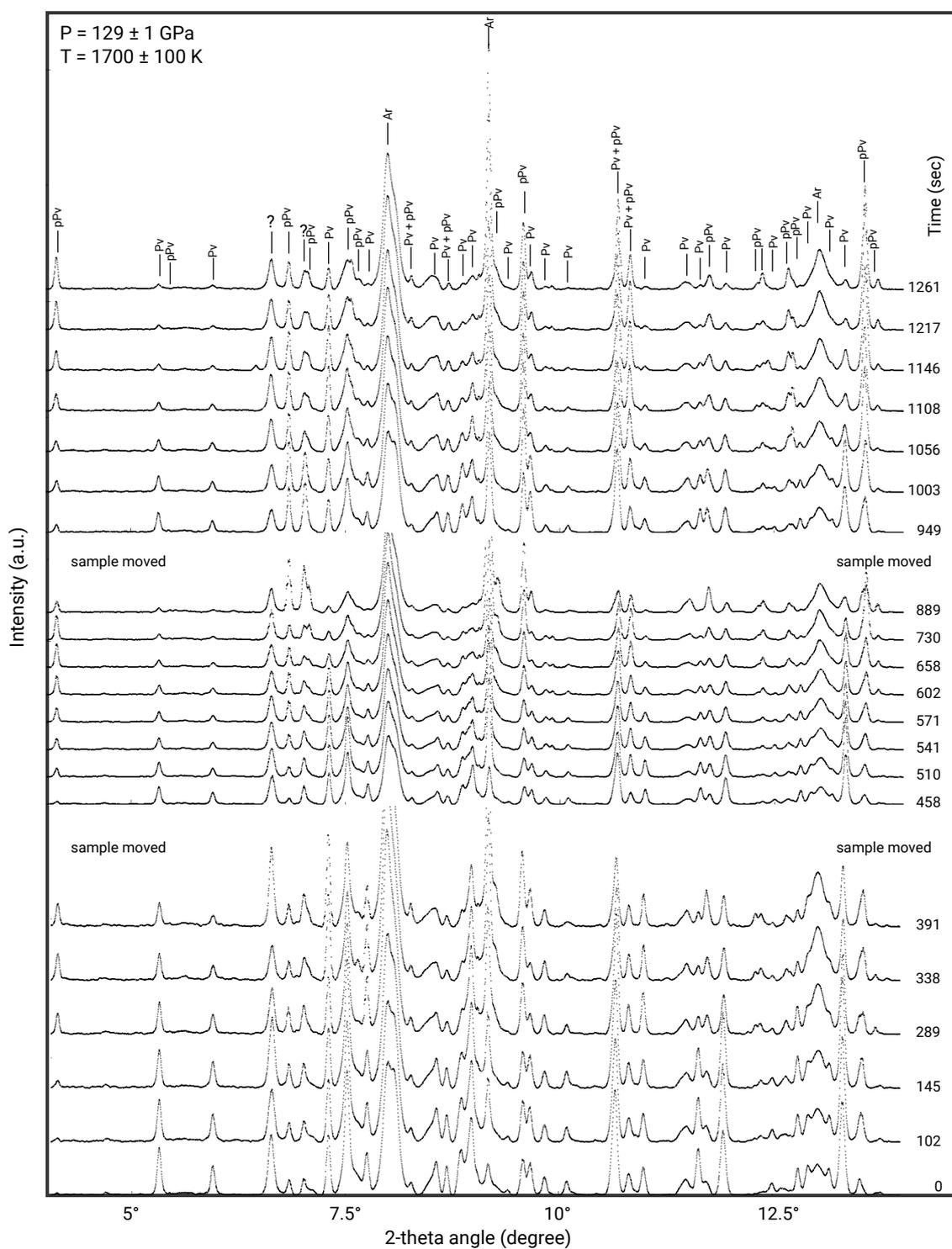


FIGURE 5.3 – Séquence temporelle de diagrammes de diffraction obtenue à 129 GPa et 1700 K pour laquelle il y a eu une transformation de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite vers la post-perovskite.

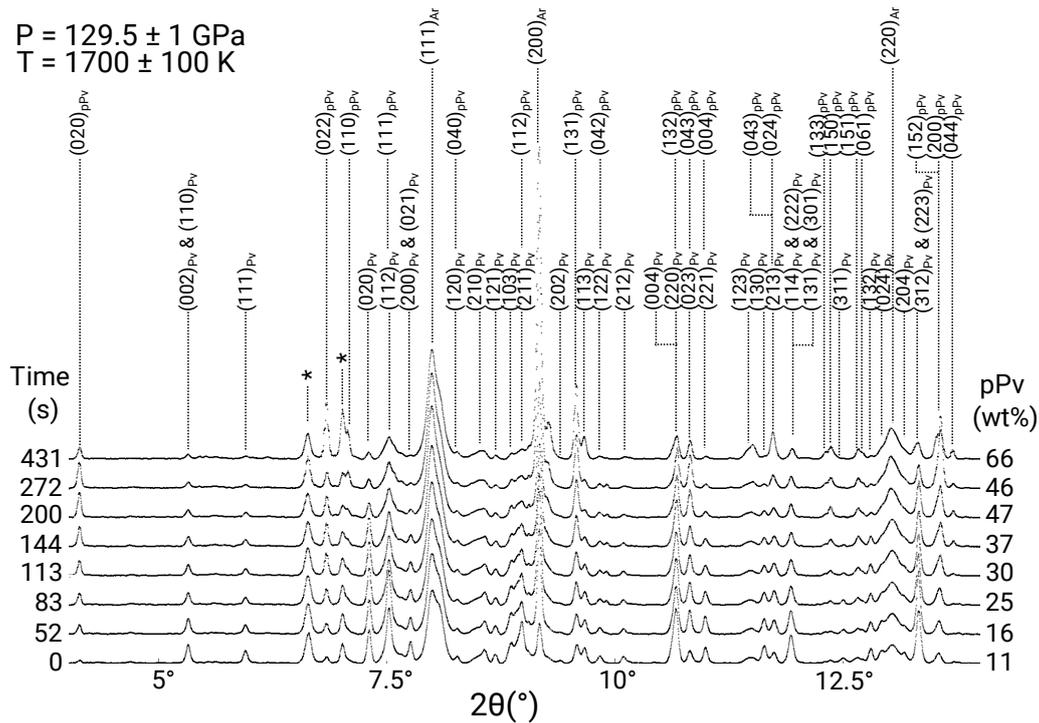


FIGURE 5.4 – Séquence temporelle de diagrammes de diffraction acquise à 128,1 GPa et 1700 K pour laquelle il y a eu une transformation de $(\text{Mg}_{0,86}, \text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite (Pv) vers la post-perovskite (pPv). Les indices de Miller de la plupart des pics de diffraction de la Pv, la pPv et de l'argon (Ar) sont indiqués sur la figure. Les étoiles représentent les pics de diffraction qui n'ont pas été assignés à aucune des phases énoncées précédemment. La proportions en phase de la pPv relativement à l'ensemble (Pv/pPv) ont été obtenues à l'aide d'un affinement de type Rietveld réalisé avec le logiciel Maud. Lors de l'affinement, nous avons ignoré l'intervalle angulaire 2θ correspondant aux pics de diffraction de l'argon.

5.3.2 Construction des diagrammes d'avancement $\xi(t)$

Nous venons d'observer l'évolution temporelle de la proportion en phase en analysant une succession de diagrammes de diffraction intégrées au cours du temps pour différentes conditions de pression et température. Afin de réaliser les diagrammes d'avancement de cette transformation dans le cadre du modèle d'Avrami (Avrami, 1939, 1940, 1941) défini à la section 1.5.1, on définit $\xi(t)$ l'avancement de la réaction au cours du temps t . Ainsi, les proportions résultantes par rapport au temps (Fig. 5.5) ont été analysées pour l'ensemble des couples pression / température avec une conversion réussie en post-perovskite (ou une phase mixte perovskite & post-perovskite). On rappelle que ce modèle s'appuie sur l'équation :

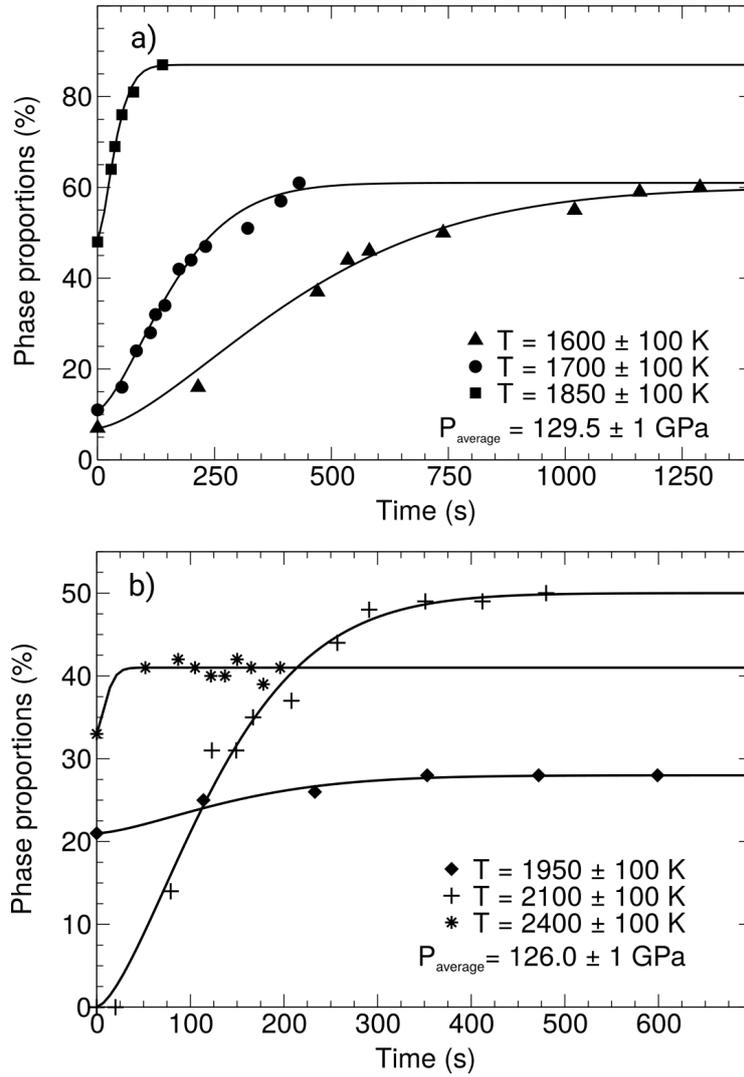


FIGURE 5.5 – Évolution de la proportion en phase de $(\text{Mg}_{0.86}\text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_3$ post-perovskite en fonction du temps pour deux pressions différentes, $P = 129,5 \pm 1 \text{ GPa}$ (a) et $P = 126,0 \pm 1 \text{ GPa}$ (b) et pour trois températures distinctes qui sont, respectivement, $[1600,1700,1850] \text{ K}$ (a) et $[1950,2100,2400] \text{ K}$ (b)

$$\xi(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n}, \quad (5.1)$$

Où $\xi(t)$ est l'avancement de la réaction au cours du temps, n l'exposant d'Avrami et τ le temps caractéristique de transformation. Lors de ce processus, les proportions initiales et finales de pPv (définissant les valeurs 0 et 1 pour ξ) ont été ajustées sur les données. Les valeurs pour n et τ ont été obtenues en utilisant un ajustement linéaire de $\ln\{\ln[1/(1 - \xi)]\}$ en fonction de $\ln(t)$ (Table 5.1 et Fig. 5.6). Les temps

de transformation caractéristiques et les exposants d'Avrami obtenus ont respectivement une incertitude de ± 5 s et 0,1.

L'exposant d'Avrami n varie entre 0,87 et 1,74 et, dans la plupart des cas, est proche de 1,5. Une telle valeur pour n suggère (voir section 1.5.1), pour le mécanisme, une nucléation instantanée homogène avec une croissance contrôlée par la diffusion (Christian, 1975).

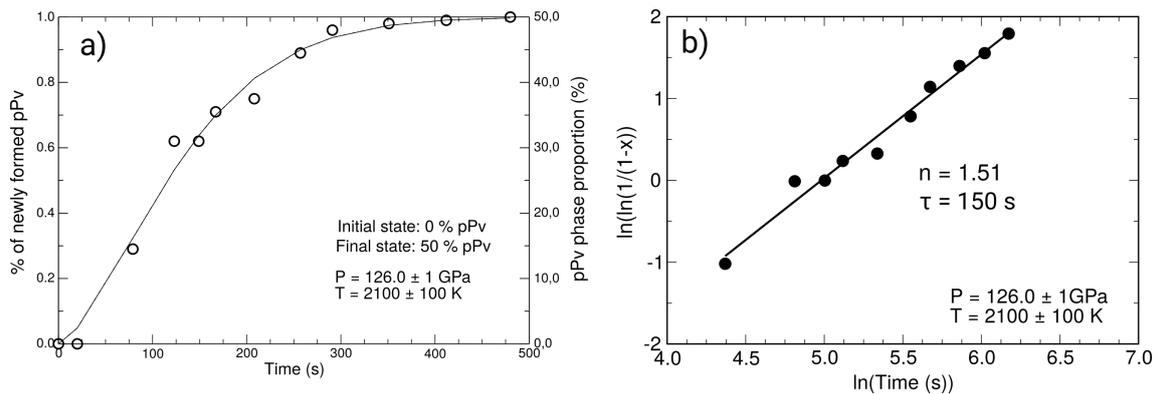


FIGURE 5.6 – Évolution de la proportion en phase de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ post-perovskite en fonction du temps à $P = 126,0 \pm 1$ GPa et $T = 2100$ K. On retrouve en a) l'avancement de la réaction en fonction du temps. On a alors défini 0 et 50 % comme étant les valeurs limites de l'ajustement du modèle d'Avrami. b) Ajustement linéaire de $\ln\{\ln[1/(1 - \xi)]\}$ en fonction de $\ln(t)$. Les paramètres d'ajustement du modèle d'Avrami trouvés sont $n = 1,51$ et $\tau = 150$ s

5.3.3 Correction du mouvement de l'échantillon

Lors de nos expériences, nous avons remarqué une variation brusque de l'intensité des pics de diffraction sur les diagrammes de diffraction intégrés. Cela provient d'un mouvement de l'échantillon face au point de référence imposé par le chauffage laser et le faisceau X. Cela a eu pour conséquence une diminution rapide de la proportion de la post-perovskite. Nous avons alors dû recentrer l'échantillon face au faisceau. Cette procédure est spécifiés par "sample moved" sur la figure 5.3.

Pour illustrer nos propos, nous développerons notre démarche pour le cas suivant $P = 129,5$ GPa et $T = 1600$ K (Fig. 5.7 courbe noire). Nous remarquons qu'entre 13 et 17 min, nous avons du recentrer l'échantillon ce qui se traduit par un décalage temporel de l'avancement de la réaction (Fig. 5.7 courbe rouge).

Sample	P (GPa)	T (K)	n	τ (s)	Final pPv		V (\AA^3)	
					ratio (%)	Pv	Pv	pPv
Pv to pPv	#1	1600	1.74*	502*	60	122.2	120.7	
		1700	1.41*	188*	65	122.6	121.3	
		1850	1.32*	44*	86	122.6	121.3	
Pv to pPv	#2	1950	0.87	166	30	122.7	121.7	
		2100	1.51	149	48	124.0	121.9	
		2400	(1.5)	12	43	123.3	121.8	
Pv	#3	116.8	1700	-	2700	-	124.2	-
		1780	-	3600	-	123.3	-	
		1620	-	1800	-	123.2	-	
	#4	121.0	1700	-	1800	-	123.3	-
		2050	-	1800	-	123.6	-	
		2250	-	1800	-	123.7	-	

TABLE 5.1 – Couples pression/température explorés durant les expériences. Pour les conditions ayant une conversion de la perovskite vers la post-perovskite nous avons précisé : l'exposant d'Avrami (n), les temps caractéristiques de transformation (τ), les proportions finales de pPv obtenues et les volumes moyens mesurés de la Pv et la pPv. Pour les cas explorés sans conversion en pPv : durée d'expérience et les volumes expérimentaux de maille de la Pv. Voir le texte pour une description des erreurs sur chaque paramètre. Les étoiles (*) représentent les cas pour lesquels nous avons dû effectuer une correction de nos données (voir section 5.3.3). Pour le cas #2, l'exposant d'Avrami $n = 1.5$ a été imposé dans le dernier ajustement de l'équation d'Avrami.

Afin d'y remédier, nous avons séparé nos données en deux parties (A) et (B), où l'échantillon de données (B) sera mobile dans le temps (voir Fig 5.8). Nous avons développé un programme nous permettant de minimiser l'écart entre les données des parties (A) et (B). Celui-ci ajuste les données mobiles (B) avec :

$$\xi(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t-t_0}{\tau}\right)^n}, \quad (5.2)$$

où t_0 est le temps de retard de la transformation observée en (B).

Lors de la première itération de l'ajustement, nous fixons la constante t_0 à 0 et ajustons en masse les parties (A) et (B) pour trouver une première estimation de l'exposant d'Avrami n et du temps caractéristique de transformation τ . La deuxième étape consiste à ajuster le temps de retard t_0 de la partie (B) avec l'exposant d'avrami n trouvé précédemment. Le processus est répété jusqu'à obtenir une convergence de n , τ , et t_0 . Enfin les données des ensembles (A) et (B) sont regroupées en utilisant le temps de retard final t_0 et les valeurs finales de n et τ sont obtenues par un ajustement linéaire de $\ln\{\ln[1/(1-\xi)]\}$ en fonction de $\ln(t)$. Dans l'exemple de la figure 5.8, nous trouvons ainsi $n = 1,72$, $t_0 = 529$ s et $\tau = 502$ s.

Cette méthode a été utilisée pour corriger nos données lorsqu'un recentrage de l'échantillon avait été effectué lors de l'expérience. Ces points sont indiqués par une étoile dans les résultats du tableau 5.1.

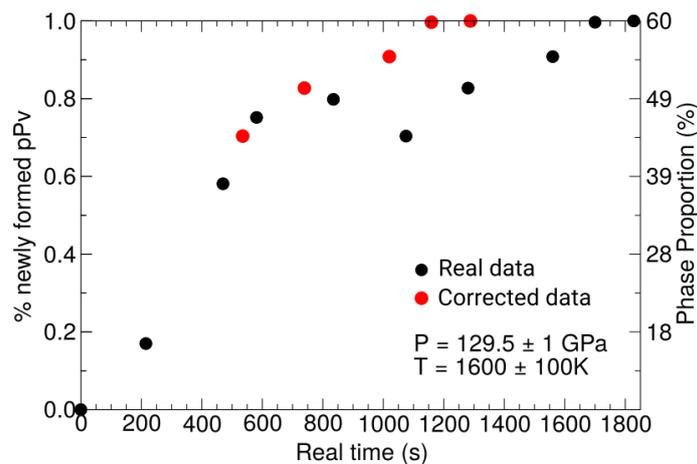


FIGURE 5.7 – Influence de la correction apportée pour corriger les effets dus au mouvement de l'échantillon face au laser et au faisceau de rayons X pour $P = 129,5$ GPa et $T = 1600$ K sur l'évolution de la proportion en phase en fonction du temps. Les points en noir représentent les données réelles tandis que les points en rouge représentent les données corrigées.

5.3.4 Diagramme P/T

Lors de l'affinement de nos données par le modèle d'Avrami, nous avons aussi extrait les temps caractéristiques de transformation τ pour chaque couple pression / température. Nous avons donc spécifié sur la figure 5.9 les proportions en phase post-perovskite obtenues par des disques de différentes tailles ainsi que les temps caractéristiques de transformation pour chaque condition dont l'activation de la transformation de phase a eu lieu. Pour les conditions au cours desquelles il n'y a pas eu de transformation, représentées par des barres d'erreur en lignes pointillés, nous avons spécifiés le temps d'attente à ces conditions. Nous avons aussi précisé sur la figure l'interface noyau manteau ainsi que l'épaisseur présumée de la couche D''.

L'incertitude en température est de ± 100 K et provient de notre choix d'écartier les données pour lesquelles les variations en température étaient trop importantes. La résolution en temps est de 10 s correspondant au temps d'acquisition d'une image sur la ligne de lumière. La pression au sein de l'échantillon a été déterminé

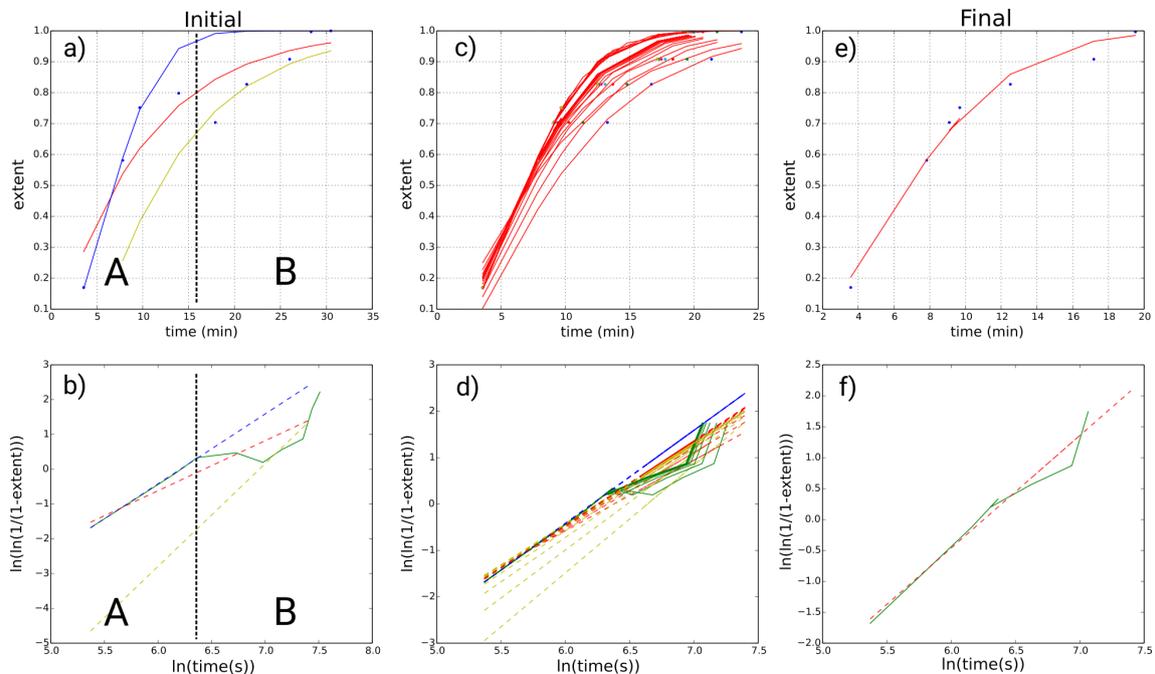


FIGURE 5.8 – Représentation schématique du processus de correction. On y trouve les ajustements non linéaire et linéaire du modèle d'Avrami pour $P = 129,5$ GPa et $T = 1600$ K. le temps de retard ajusté entre les partie A et B dû à un mouvement de l'échantillon face au laser est de 529 secondes.

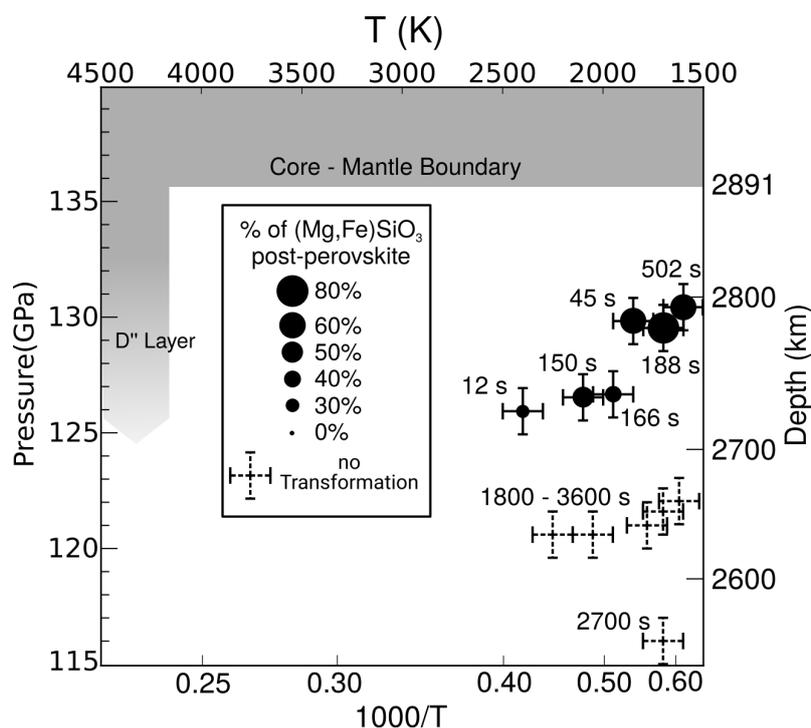


FIGURE 5.9 – Temps caractéristiques de transformation τ mesurés expérimentalement en fonction des conditions de pression et de température. Nous avons aussi précisé les proportions finales obtenues de $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ en faisant varier la taille des disques.

avec les équations d'états correspondantes de la perovskite (Wolf et al., 2015) et de la post-perovskite (Guignot et al., 2007). Toutefois, nous avons noté une certaine incohérence dans les valeurs exactes de la pression déduites au fil du temps pendant la transformation résultant d'une incertitude de ± 1 GPa, au maximum.

Ces variations de pression pourraient être réelles en raison de l'interaction chimique entre la perovskite et la post-perovskite mais pourraient également être un artefact de l'affinement Rietveld sur un échantillon en pleine recristallisation. La comptabilisation de ces changements de pression est réalisable mais introduit des instabilités numériques dans le reste de l'analyse. Ainsi, pour chaque échantillon, nous avons décidé d'utiliser une valeur moyenne de pression déterminée à partir de la perovskite ou de la post-perovskite pendant toute la durée du chauffage en attribuant une incertitude de ± 1 GPa.

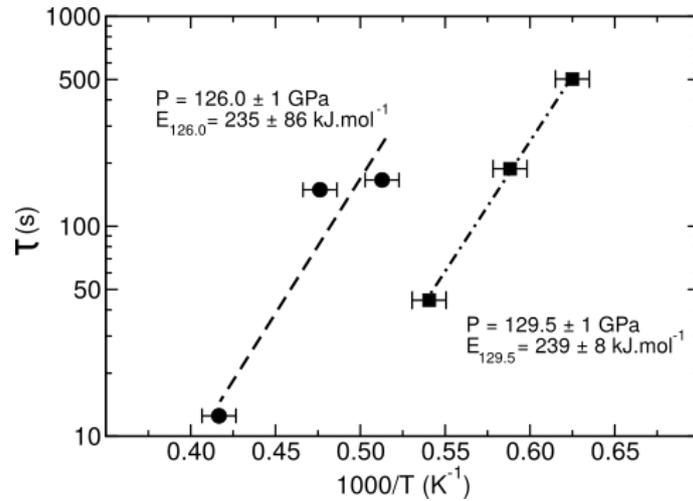


FIGURE 5.10 – Évolution du temps caractéristique de transformation en fonction de la température inverse et extraction des énergies d'activation apparentes. Les données avec des cercles et des ronds sont, respectivement, à $P = 126,0$ GPa et $P = 129,5$ GPa. Les droites représentent l'ajustement des résultats par l'équation d'Arrhénius.

5.3.5 Extraction de l'énergie d'activation apparente

Afin d'aller plus loin dans l'analyse, nous avons représenté les temps de transformation caractéristiques pour nos 6 couples pression / température, pour lesquelles la transformation s'est réalisée, en fonction de la température inverse. On a donc utilisé un diagramme de type Arrhénius, à savoir $\log_{10}(\tau) = f(1000/T)$ sur la figure 5.10. On obtient, pour chaque pression, une relation linéaire indiquant que les temps caractéristiques de transformation ont une dépendance exponentielle avec la température. La pente de la droite donne alors accès à l'énergie d'activation apparente qui est, respectivement, pour $P = 126,0 \pm 1$ GPa et $P = 129,5 \pm 1$ GPa, $E_{126,0} = 235 \pm 86$ KJ.mol⁻¹ ($r^2 = 0,882$) et $E_{129,5} = 239 \pm 8$ KJ.mol⁻¹ ($r^2 = 0,999$). On remarque alors la similitude des énergies d'activation extraites pour les deux pressions. La légère différence entre ces deux valeurs peut être attribuée à l'écart de pression hydrostatiques entre les deux jeux de données.

5.4 Analyse cinétique

Afin de combiner les données mesurées à différentes pressions et différentes températures, y compris celles sans conversion en post-perovskite, et d'extrapoler nos résultats aux conditions de la couche D'', il faut pouvoir déterminer les lois théoriques qui décrivent la cinétique de la transformation de phase. La première indication obtenue concerne l'exposant d'Avrami qui suggère, ici, un mécanisme contrôlé par de la diffusion (Christian, 1975) alors que d'autres auteurs ont suggéré des mécanismes impliquant des transformations par cisaillement (martensitique) (Tsuchiya et al., 2004; Dobson et al., 2013) conforté, de plus, par nos mesures du chapitre 4. Aussi, nous explorerons à la fois les cinétiques des mécanismes de type nucléation-croissance et ceux de type martensitique.

Nous avons testé plusieurs lois de cinétique proposées dans la littérature pour les deux types de mécanismes (Christian, 1975; Poirier, 1981; Carlson, 1983; Madon and Gillet, 1984; Rubie and Thompson, 1985; Liu et al., 2007). Toutefois, sur l'ensemble des mécanismes testés, seulement deux ont réussi à reproduire les données expérimentales : le modèle contrôlé par interface de Turnbull (1956) et Carlson and Rosenfeld (1981) et le modèle par cisaillement de Poirier (1981) et Sotin and Madon (1988).

Pour améliorer notre compréhension des cinétiques des mécanismes de transformation, nous devons définir, au préalable, un paramètre important. Celui-ci est la frontière d'équilibre entre la perovskite et le système binaire perovskite/post-perovskite ce qui nous amènera à introduire le concept de surpression.

5.4.1 Frontière de coexistence de phases

Dans les modèles de cinétique, il est nécessaire de définir la position de la frontière de coexistence $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite et du système binaire $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite/post-perovskite. Celle-ci est contrainte par un point de référence du déclenchement de la transformation mais aussi par sa pente de Clapeyron.

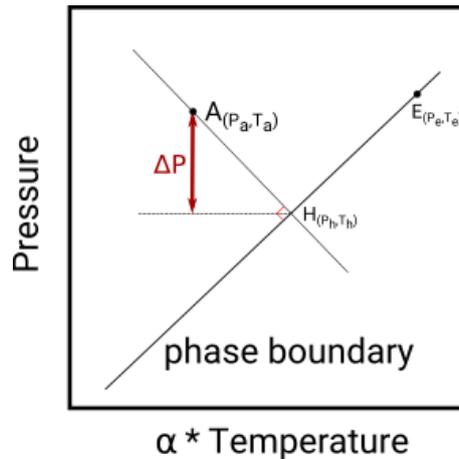


FIGURE 5.11 – Représentation schématique de la surpression ΔP en fonction d'un point A $[P_a, T_a]$, de sa projection sur frontière de phases H $[P_H, T_H]$, définie par un point de référence E $[P_e, T_e]$ de transformation et la pente de Clapeyron α .

Nous avons choisi d'utiliser la pente de Clapeyron extraite des données expérimentales de Catalli et al. (2009). Cette pente est égale à $6,7 \text{ MPa.K}^{-1}$ et est en accord avec celle estimée à partir de mesures sismiques de la profondeur de l'interface supérieure de la couche D'' (Sidorin et al., 1999) ainsi que celle calculée par Tsuchiya et al. (2004). Nous avons extrait le point de référence d'une extrapolation des données de Andrault et al. (2010) sur la figure 6 de l'article et reprise en figure 1.8. La température est celle choisi par Andrault et al. (2010), $T_e = 3300 \text{ K}$, pour réaliser ses calculs. La pression de transformation de référence est a été estimée pour une composition de 14 % de fer. Cela fixe $[P_e; T_e] \approx [128 \text{ GPa}; 3300 \text{ K}]$ comme point de référence pour notre composition.

5.4.2 Surpression

Afin de construire et de comprendre les lois de cinétique des différents mécanismes de transformation, il sera aussi nécessaire de définir ce que l'on appelle la surpression.

Pour illustrer nos propos, nous avons représenté ce que l'on appelle surpression ΔP sur la figure 5.11. Elle est égale au minimum d'écart de pression entre un point de pression et température pour laquelle la transformation s'effectue et la frontière de phases.

Ainsi, la surpression du point A sera ΔP et sera défini par des relations géométriques simples entre les points H, E et A sur la figure 5.11. Le calcul de la surpression est très sensible au choix de la position de la frontière de phases. Nous verrons, lors de la discussion, l'influence du choix de cette droite sur les modèles générés.

5.4.3 Cas du mécanisme de nucléation-croissance

Les équations cinétiques sont généralement ajustées en fonction du taux de croissance de phase et des paramètres physiques comme la pression et la température. Cela requiert une estimation de la taille de grains qui ne peut être extraite facilement lors des expériences en cellule diamants. Nous avons donc modifié les lois de cinétique de la littérature afin de les exprimer en fonction du temps caractéristique de transformation τ .

Une analyse dimensionnelle simple indique que le temps caractéristique de transformation τ est le rapport entre la taille moyenne de grains d et le taux de croissance de la phase produite G . Nous avons donc modifié la loi de nucléation croissance vue à la section 1.5.1 . Cette loi cinétique a été suggérée par Turnbull (1956) et Carlson

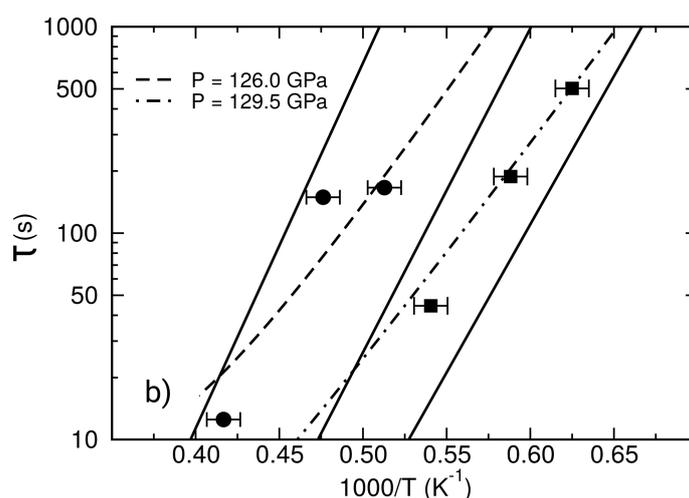


FIGURE 5.12 – Résultats de l'ajustement réalisé pour le modèle de nucléation croissance (Turnbull, 1956; Carlson and Rosenfeld, 1981). Les données avec des cercles et des ronds sont, respectivement, à $P = 126,0$ GPa et $P = 129,5$ GPa. Les courbes en lignes continues représentent notre ajustement à une surpression constante tandis que les courbes en pointillés sont à pression constante. Nous avons extrait le volume d'activation $V^* = 12,8 \pm 5,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et une énergie d'activation absolue $Q_0 = 375 \pm 104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

and Rosenfeld (1981). Le temps caractéristique de transformation peut alors être exprimé par la relation suivante :

$$\tau = \frac{k_0}{T} \star \exp\left(\frac{Q_0 - V^* \Delta P}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]^{-1}, \quad (5.3)$$

où k_0 est une constante, T la température absolue, Q_0 l'énergie d'activation absolue, ΔP la surpression par rapport à la frontière perovskite / (perovskite & post-perovskite), V^* le volume d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits, et ΔG la variation d'énergie libre de la transformation.

La transformation perovskite / post-perovskite se produisant très loin de la pression ambiante, nous avons décidé d'exprimer la dépendance à la pression de transformation avec des surpressions ΔP , expliquées précédemment, plutôt que des pressions absolues P . De plus, en raison de l'absence d'une base de données thermodynamique appropriée pour les phases perovskite et post-perovskite et en suivant la procédure utilisée dans les études précédentes (Kubo et al., 2004), ΔG a été calculé à partir de $\Delta V \Delta P$, où ΔP est la surpression et ΔV le changement de volume molaire lors de la transformation. ΔV est obtenu en calculant l'écart entre les volumes de la perovskite et de la post-perovskite mesurés expérimentalement.

Nous avons représenté sur la figure 5.12 l'ajustement du modèle de nucléation croissance (équation 5.3) avec la limite d'existence de phases sélectionnée précédemment. Nous avons représenté en lignes pointillés cet ajustement pour nos deux pressions moyennes. Nous remarquons que notre ajustement est globalement en accord avec nos données. Nous avons donc extrait le volume d'activation $V^* = 12.8 \pm 5.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et l'énergie d'activation absolue $Q_0 = 375 \pm 104 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Afin de constater l'effet de la surpression, nous avons tracé le modèle trouvé pour différentes surpressions. Nous remarquons que les courbes obtenues à surpression constantes sont bien différentes de celle obtenues à pression constante. Ceci explique la différence entre l'énergie d'activation absolue obtenue ici et les énergie d'activation relatives de la figure 5.10.

Sur la figure 5.13, nous avons pu tracer le modèle ainsi obtenu sur l'ensemble des conditions de pression et température au sein de la couche D". Nous sommes alors capable d'extrapoler les temps caractéristique de transformation à toutes conditions.

Par exemple, à $P = 132$ GPa et $T = 2500$ K, la transformation de phase s'effectuerait en approximativement 1 seconde, alors qu'à $P = 119$ GPa et $T = 1700$ K, elle ne s'effectuerait qu'en 3 jours.

5.4.4 Cas du mécanisme martensitique

Des expressions multiples ont été suggérées pour les modèles de transformation par cisaillement (Sotin and Madon, 1988). Toutefois, ces modèles dépendent de paramètres qui ne sont connus que si le mécanisme de transformation exact est déterminé. Aussi, nous avons utilisé une expression simplifiée et modifiée de celle suggérée par Sotin and Madon (1988) et développée en section 1.5.2 afin de l'adapter aux données. L'ajustement réalisé se base alors sur l'équation :

$$\tau = k_1 \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \left[\sinh\left(\frac{V^* \Delta P}{RT}\right) \right]^{-1} \quad (5.4)$$

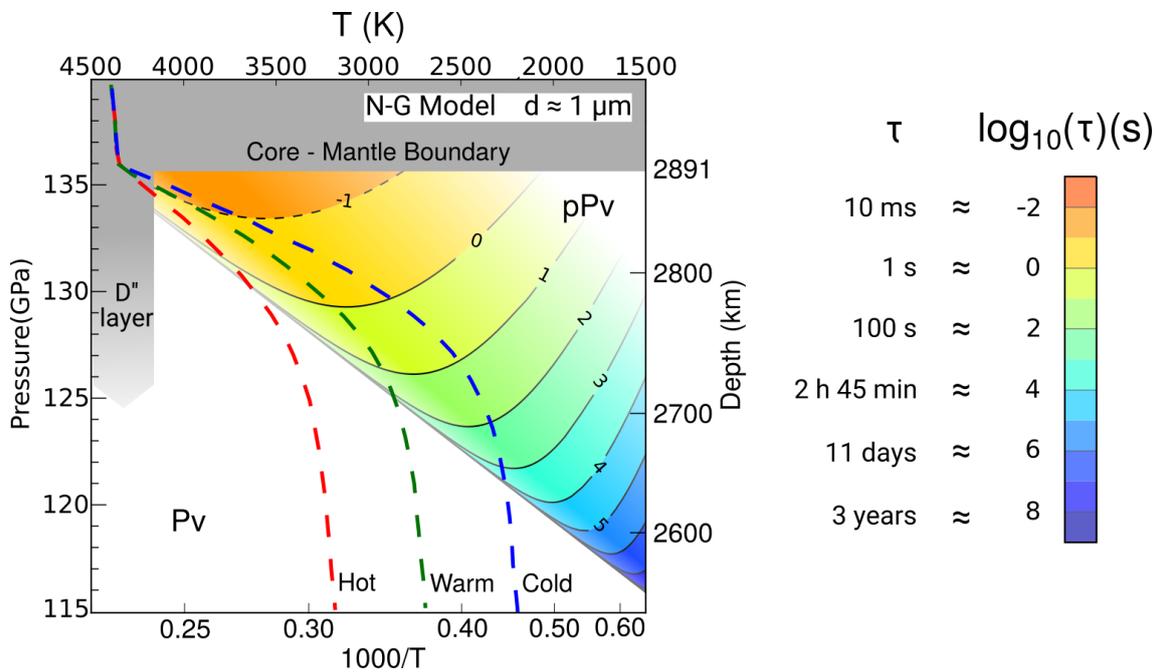


FIGURE 5.13 – Extrapolation de notre modèle obtenu à l'ensemble des conditions de pression et de température au sein de la couche D''. Les temps caractéristiques, en échelle logarithmique, sont représentés par un dégradé de couleurs. Les lignes continues sont à temps caractéristique de transformation constant. Les domaines d'existence de la perovskite et de la post-perovskite sont spécifiés et délimités par la droite de Clapeyron. Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent aux géothermes chauds, tempérés et froids extraits de l'article de Hernlund et al. (2005).

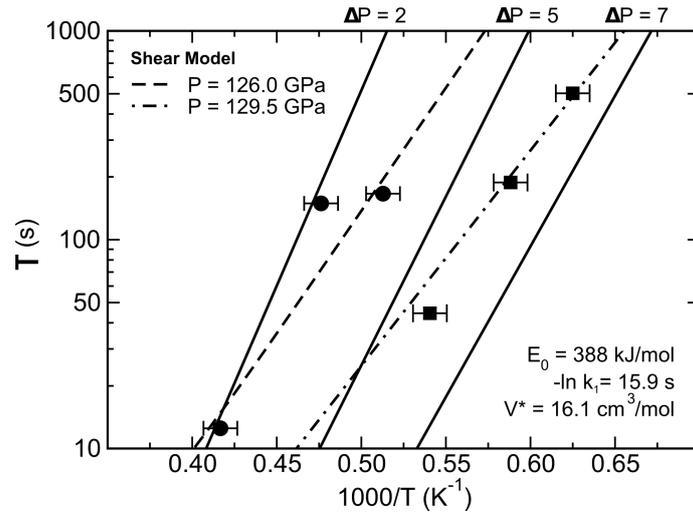


FIGURE 5.14 – Légende similaire à la figure 5.12 avec le modèle martensitique. On a extrait une énergie d'activation absolue $Q_0 = 388 \pm 114 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et un volume d'activation $V^* = 16.1 \pm 6.1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

Où k_1 est une constante, T la température absolue, Q_0 l'énergie d'activation absolue, ΔP la surpression, V^* un volume d'activation et R La constante universelle des gaz parfaits. Dans cette expression, $\exp [Q_0/(RT)]$ représente l'activation thermique et $\sinh [V^*\Delta P/(RT)]$ modélise l'effet de contrainte ou d'une surpression sur le mécanisme de transformation par cisaillement.

Comme lors de la section précédente, nous avons représenté sur la figure 5.14 l'ajustement du modèle de cisaillement (équation 5.4). Celui-ci est aussi relativement bien en accord avec nos données. Nous avons ainsi pu extraire l'énergie d'activation absolue $Q_0 = 388 \pm 114 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et le volume d'activation $V^* = 16.1 \pm 6.1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. Nous avons aussi extrapolé notre modèle sur l'ensemble des conditions proches de la couche D". On remarque que ce modèle est très similaire au précédent modèle de nucléation croissance de part son comportement loin de la droite de Clapeyron. Cependant, ils diffèrent légèrement proche de la limite d'existence de phases.

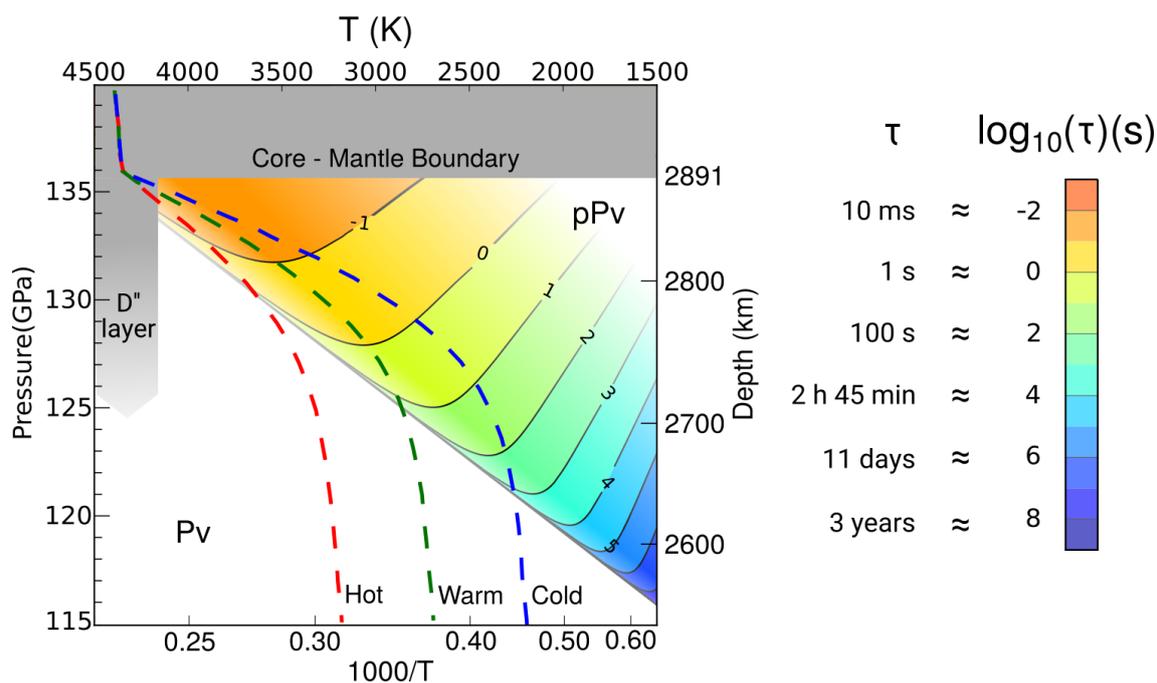


FIGURE 5.15 – Légende similaire à la figure 5.13 pour un modèle martensitique.

5.5 Discussion

5.5.1 Effet de la frontière d'existence des phases

Nous avons réalisé 12 séries de données cinétiques sur la gamme de pression 116-130 GPa et de température 1600-2400 K. Selon les conditions de pression et de température, nous pouvons observer une évolution de la proportion en phase des structures perovskite et post-perovskite. La proportion finale de post-perovskite à l'équilibre dépend alors de l'emplacement dans la boucle du système binaire perovskite/post-perovskite. À ce jour, l'emplacement exact de ce système binaire est encore débattu (Catalli et al., 2009; Andrault et al., 2010) et dépend, notamment, de la composition exacte du matériau au départ, ici la bridgmanite. Les données présentées ici ne permettent pas de résoudre complètement cette controverse, mais nous soutenons l'idée d'une boucle de coexistence couvrant plusieurs GPa et donc plusieurs kilomètres au sein de la couche D'' de la Terre.

Par la suite, nous avons alors testé différents points de référence dans le but

de déterminer si l'emplacement de la frontière de phases modifie le comportement de nos modèles (Fig. 5.16). Nous avons toutefois conservé la pente de Clapeyron qui est assez bien déterminée dans la littérature. Aussi, nous avons essayé les points caractéristiques suivant : $[T_e = 120 \text{ GPa}; P_e = 3300 \text{ K}]$, $[T_e = 125 \text{ GPa}; P_e = 3300 \text{ K}]$ et $[T_e = 130 \text{ GPa}; P_e = 3300 \text{ K}]$.

Pour le modèle de nucléation croissance, les énergies d'activation et les volumes d'activation ajustés à l'équation 5.3 vont, respectivement, de 358 à 451 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 12,8 à 15,4 $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ (Table 5.2), et correspondent toutes également aux données. Loin de la frontière de phases, toutes les valeurs ajustées prédisent la même dépendance en pression et en température des temps caractéristiques de transformation (Fig. 5.16 a,b,c). Pour le modèle martensitique, les valeurs ajustées sont aussi sensibles, comme pour le modèle de nucléation et de croissance, au choix de la limite d'équilibre perovskite / (perovskite & post-perovskite) mais conduisent à des résultats tout aussi cohérents (Tableau 5.2, Figs. 5.16 d, e, f). Par comparaison de nos modèles, on remarque que la position de la frontière de phases a peu d'influence sur leurs comportements loin de la limite entre phases. Ainsi, même si l'emplacement exact de la limite d'existence de phases n'est pas encore complètement établi, nos modèles restent robustes et valides. De plus, nos deux modèles prédisent un comportement similaire des temps caractéristiques de transformation en fonction de la pression et de la température.

5.5.2 Limites du modèle d'Avrami

Les valeurs théoriques n ont été dérivées pour l'équation d'Avrami pour une multitude de processus de nucléation-croissance suivant des modèles géométriques simples (Christian, 1975). Nos données conduisent à une valeur moyenne de l'exposant d'Avrami de $n \approx 1,5$, ce qui suggère une nucléation instantanée homogène avec une croissance contrôlée par diffusion. Cependant, il existe des limites à la théorie cinétique d'Avrami. Celle-ci repose, en effet, sur plusieurs hypothèses qui sont : les transformations doivent être isobares-isothermes, la nucléation apparaît aléatoire et uniforme dans la partie non transformée du matériau, la vitesse de croissance ne

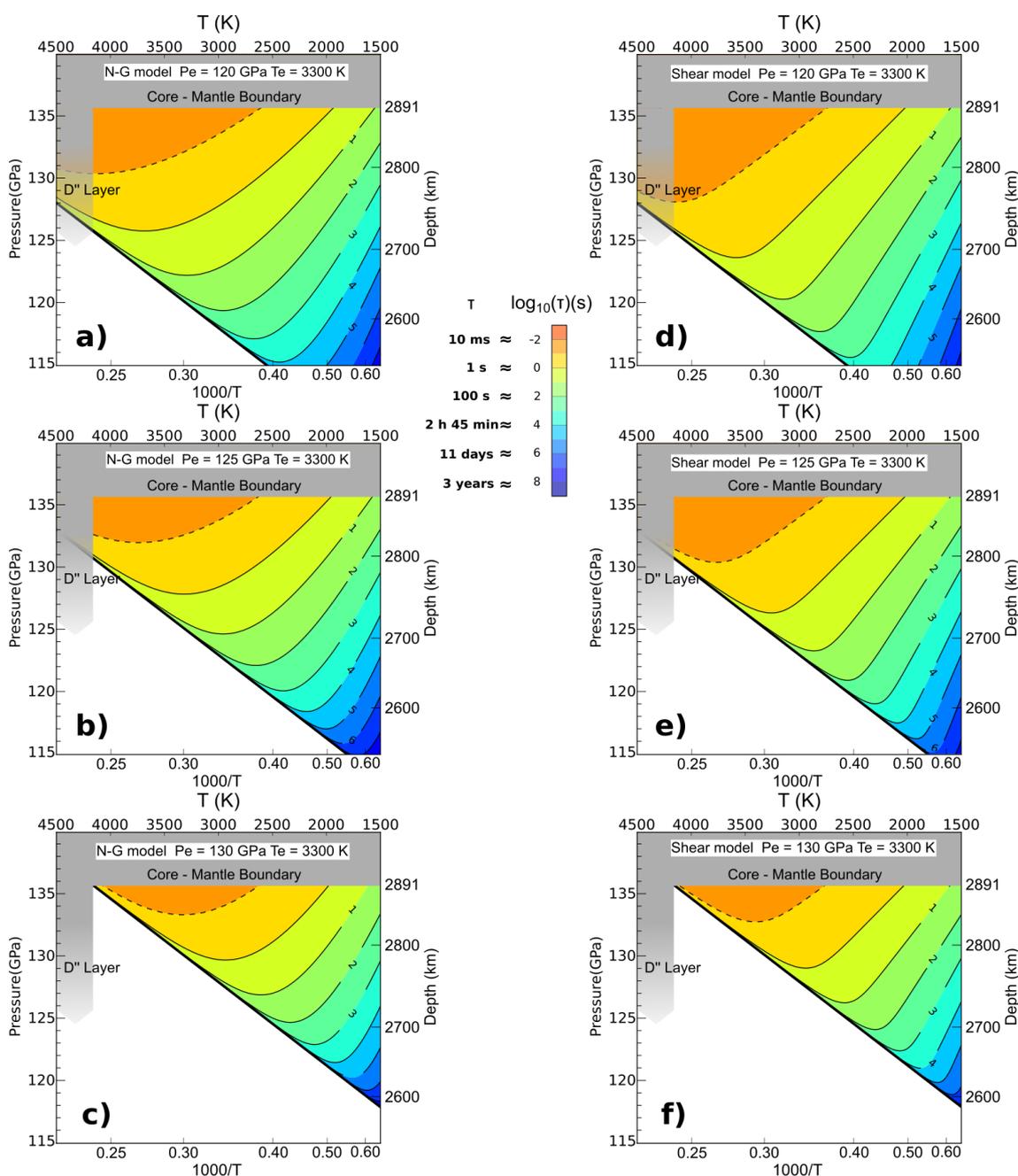


FIGURE 5.16 – Résultats des ajustements des modèles de nucléation croissance (a,b,c) et martensitique (d,e,f) en fonction des différentes positions de la frontière de phases de la transformation perovskite / (perovskite & post-perovskite). Celle-ci est en trait gras noir et l'échelle de couleur représente les temps caractéristiques de transformation en échelle logarithmique. Les détails des paramètres utilisés et obtenus sont listés dans le tableau 5.2. Les temps caractéristiques, en échelle logarithmique, sont représentés par un dégradé de couleurs.

Phase boundary			Nucleation and growth model			Shear transformation model		
α	P_e	T_e	E_a	$\ln k_0$	V^*	E_a	$\ln k_1$	V^*
(GPa.K ⁻¹)	(GPa)	(K)	(kJ.mol ⁻¹)	(s.K)	(cm ³ .mol ⁻¹)	(kJ.mol ⁻¹)	(s)	(cm ³ .mol ⁻¹)
	130	3300	358(94)	16.1(4.9)	12.8(5.0)	369(106)	15.8(14.1)	15.9(6.1)
	<i>128</i>	<i>3300</i>	<i>375(104)</i>	<i>15.8(5.2)</i>	<i>13.7(5.6)</i>	<i>388(114)</i>	<i>15.9(14.2)</i>	<i>16.1(6.1)</i>
6.7×10^{-03}	125	3300	404(117)	15.7(5.4)	14.6(5.8)	413(124)	15.9(14.2)	16.1(6.1)
	120	3300	451(135)	15.5(5.5)	15.4(5.9)	454(139)	15.9(14.2)	16.1(6.1)

TABLE 5.2 – Résultats des ajustements linéaires des modèles de cinétique explorés. Nous avons ajusté à la fois le modèle de nucléation croissance et le modèle martensitique pour différentes positions de la limite d'existence de phase définie par la pente de Clapeyron (α) et un point de référence (P_e and T_e) appartenant à cette droite. Les nombres entre parenthèses sont les incertitudes absolues. Les nombres en italiques indiquent la référence utilisée pour l'ensemble de ce chapitre.

dépend pas de l'avancement de transformation et que la croissance soit identique dans toutes les directions (Jena and Chaturvedi, 1992). Ces hypothèses ne sont pas entièrement respectés dans l'expérience. En l'absence d'éventuelles observations microscopiques des échantillons récupérés, ce mécanisme suggéré devra être complété par d'autres observations à l'avenir.

5.5.3 Pertinence de nos modèles

Les temps caractéristiques de transformation mesurés expérimentalement ont été ajustés en utilisant un modèle de nucléation-croissance ou un modèle par cisaillement. Même si la physique sous-jacente est très différente, les deux modèles s'adaptent bien à nos données (Figs. 5.12 et 5.14) et conduisent à des résultats cohérents similaires dans la gamme de pression et de température supposées au sein de la couche D'' (Figs. 5.13 et 5.15). L'inversion des paramètres cinétiques, par conséquent, ne permet pas de choisir entre les deux modèles.

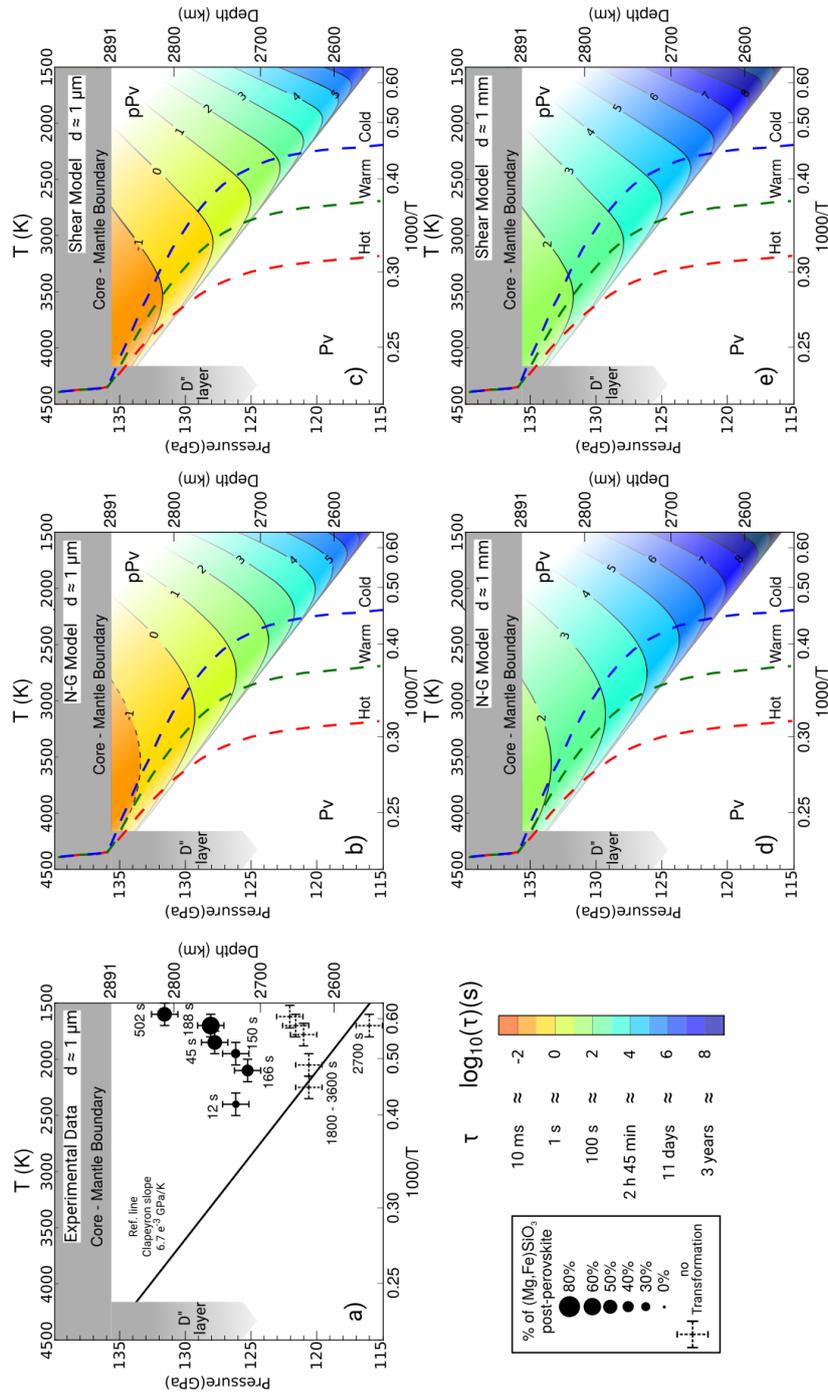


FIGURE 5.17 – a) Mesures expérimentales du temps caractéristique de transformation en fonction de la pression et de la température. b,c) temps caractéristiques de transformation en fonction de la pression et de la température pour le modèle de nucléation croissance et martensitique. Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent aux géothermes chauds, tempérés et froids extrait de l'article de Hernlund et al. (2005). d) $\approx 1 \mu\text{m}$ est la taille de grains typique dans les expériences en cellule diamants. d,e) Extrapolation des figures b) et c) pour une taille de grains $d \approx 1 \text{ mm}$.

Au cours de l'expérience, nous n'avons pas observé la transformation perovskite vers post-perovskite pour plusieurs couples pression / température (Fig. 5.17a). Ces points de mesure ne peuvent donc pas être inclus dans les inversions mathématiques des paramètres cinétiques. Cependant, il est intéressant de noter que les résultats des modèles cinétiques sont cohérents avec ces données puisque les temps caractéristiques de transformation prédits pour ces conditions de pression et température sont supérieurs à 10^3 s. Cette cinétique de transformation, jugée lente pour des températures inférieures à 2000 K et des pressions inférieures à 120 GPa, est également compatible avec les rapports de "lenteur" de la transformation perovskite / post-perovskite dans la littérature et de la difficulté d'établir des diagrammes de phase cohérents dans ce domaine de pression et de température (Catalli et al., 2009; Andrault et al., 2010; Cobden et al., 2015). Au-dessus de 3000 K et 125 GPa, les deux modèles de cinétique suggèrent des temps caractéristiques de transformation τ inférieurs à 1 s. À l'heure actuelle, une telle cinétique "rapide" ne peut pas être mesurée et apparaît comme instantanée.

L'énergie d'activation apparente obtenue à partir du tracé d'Arrhenius pour la transformation de phase perovskite / post-perovskite avec $(\text{Mg}_{0.86}, \text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_3$, 237 kJ.mol^{-1} , est compatible avec d'autres transformations de phase du manteau (Perrillat et al., 2003; Kubo et al., 2004; Perrillat et al., 2005; Perrillat, 2008; Diedrich et al., 2009; Perrillat et al., 2013, 2016). Cependant, cette valeur reste significativement inférieure à celle prédite à partir de la modélisation numérique (Zahn, 2013) indiquant, probablement, des différences dans le mécanisme de transformation.

Les énergies d'activation absolues obtenues pour le modèle de nucléation-croissance et martensitique sont respectivement de 375 et 388 KJ.mol^{-1} . C'est 1,5 fois plus élevé que l'énergie d'activation apparente. Toutefois, ces valeurs dépendent également de l'emplacement de la limite de phase perovskite / (perovskite & post-perovskite) (Tableau 5.2). Physiquement, L'énergie d'activation absolue explique l'effet de la surpression par rapport à la limite de phase (par exemple, Figs. 5.17 b, c) et sont donc plus appropriées pour des extrapolations aux conditions proche de la couche D".

Concernant les volumes d'activation obtenus pour les modèles de nucléation croissance et de cisaillement, ceux-ci sont respectivement de 13,7 et 16,1 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est significativement supérieure à celle mesurée pour les transformations de phase dans $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ (Kubo et al., 2004; Perrillat et al., 2016). Toutefois, elle reste inférieure à celles rapportées pour d'autres transitions telles que la transformation de phase calcite / aragonite (Sotin and Madon, 1988). En l'absence d'autres données sur la transformation perovskite / (perovskite & post-perovskite), ces valeurs semblent raisonnables.

5.5.4 Effet de la taille de grains

Un paramètre important pouvant aussi influencer la cinétique de transformation est la taille des grains. Aussi, nous pouvons, dans un premier temps, légitimement supposer que nos résultats de cinétiques obtenus précédemment et les ajustement réalisés sont valable pour une taille moyenne de grains de l'ordre de 1 μm , à savoir la taille estimée des grains pour une expérience en cellule diamants. Toutefois, nous ne connaissons pas la taille moyenne des grains au sein de la couche D'' et celle-ci pourrait être très différente. Il convient alors d'étudier l'effet de cette taille moyenne des grains sur nos résultats de cinétique, à savoir les temps caractéristiques de transformation.

Pour analyser cet effet, nous avons utilisé une analyse dimensionnelle qui indique que le taux de croissance de la phase produite G est le rapport d'une taille caractéristique de l'échantillon (c'est-à-dire la taille moyenne de grain d) et du temps caractéristique de transformation τ . En supposant un taux de croissance constant G , le temps caractéristique de transformation τ devrait varier proportionnellement à la taille des grains d .

Pour une taille de grain de $\approx 1 \mu\text{m}$, les temps caractéristiques de transformation sont compris entre $\tau \approx 10^{-1}$ et 10^3 s (Figs. 5.17b,c). Si la taille moyenne des grains est ≈ 1 cm, nous prévoyons des temps caractéristiques de transformation compris alors entre $\tau \approx 10^2$ et 10^6 s (Figs. 5.17d,e). Toutefois, même à ces tailles de grain, la transformation perovskite vers post-perovskite reste rapide sur une échelle de temps

géologique et n'affectera probablement pas la dynamique du manteau. Pour les plus petites tailles de grain, cependant, les temps caractéristiques se trouvent dans la plage d'interaction possible avec les ondes sismiques (Durand et al., 2012).

5.5.5 Atténuation sismique

Dans les régions particulières comme les boucles de coexistence de phases, les contraintes induites par les ondes sismiques lors de leurs propagations peuvent localement déséquilibrer un système thermodynamiquement stable conduisant à une transformation de la phase basse pression à la phase haute pression. Cette transformation succincte est une source de dissipation pour les ondes sismiques. Aussi, cette atténuation dépendra essentiellement du temps caractéristique de transformation pour atteindre ce nouvelle équilibre thermodynamique relativement à la période de l'onde sismique (Durand et al., 2012; Ricard et al., 2009; Perrillat et al., 2016).

Nous pourrions éventuellement implémenter nos résultats dans des modèles thermomécaniques, comme celui développé par Ricard et al. (2009) pour prédire l'atténuation des ondes sismiques liée la transition de phase $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ pervoskite post-pervoskite. Nous pourrions ainsi contraindre à la fois l'épaisseur de la boucle de coexistence, les temps caractéristiques de transformation attendus mais aussi la taille moyenne des grains au sein de cette couche. Toutefois, sortant un peu du cadre de la thèse, cette étude ne sera pas réalisée ici.

5.6 Conclusion

Nous avons pu réaliser, avec succès, l'étude cinétique de la transformation de phases perovskite / post-perovskite avec $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ en outrepassant les difficultés expérimentales existantes. Aussi, nous avons pu, à 12 reprises, acquérir des données d'avancement de réaction par diffraction X in-situ. La première approche a été d'étudier ces avancements de réaction par le modèle d'Avrami et une loi d'Arrhénius. Nous avons pu extraire, de cette première approche, une énergie d'activation apparente égal à $E \approx 237 \text{ KJ.mol}^{-1}$ et un exposant d'Avrami $n = 1,5$ suggérant comme mécanisme de transformation une nucléation instantanée homogène avec une croissance contrôlée par diffusion (Christian, 1975).

Par la suite, nous avons pu, à partir des temps caractéristiques de transformation, extrapoler nos données de cinétiques à l'ensemble des conditions proches de la couche D". Pour cela, nous avons utilisé la loi cinétique suggérée par Turnbull (1956) et Carlson and Rosenfeld (1981) modélisant un mécanisme de nucléation croissance. À partir de celui-ci, nous avons pu extraire un volume d'activation $V^* = 12.8 \pm 5.6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et une énergie d'activation absolue $Q_0 = 375 \pm 104 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Toutefois, la littérature ainsi que nos résultats obtenus au chapitre précédent suggèrent un mécanisme martensitique pour la transformation de phase perovskite vers post-perovskite. Nous avons alors extrapolé nos données de cinétique avec une loi cinétique de transformation par cisaillement suggérée par Poirier (1981) et Sotin and Madon (1988) modifiée afin de combler le manque d'information sur les paramètres thermodynamiques de cette transformation. Nous avons alors extrait une énergie d'activation absolue $Q_0 = 388 \pm 114 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et un volume d'activation $V^* = 16.1 \pm 6.1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

Nous avons alors remarqué que les comportements des deux modèles cinétiques sont très similaire et ne permettent pas d'apporter une réponse claire, à travers cette étude cinétique, sur le mécanisme de transformation de phase perovskite / post-perovskite. Nous avons aussi pu apercevoir l'influence de la taille de grains sur les temps caractéristiques avec l'hypothèse forte d'un taux de croissance constant

G.

Finalement, en plus de l'extraction des paramètres thermodynamiques, ces résultats de cinétique sur la transformation de phase perovskite / post-perovskite dans $(\text{Mg}_{0.86},\text{Fe}_{0.14})\text{SiO}_3$ pourraient éventuellement contraindre grâce à une étude d'atténuation des ondes sismiques au sein de la couche D'' à la fois l'épaisseur de la boucle de coexistence, les temps caractéristiques de transformation attendus mais aussi la taille moyenne de grains moyenne au sein de cette couche. Cette étude, en revanche, va bien au delà de cette thèse, concentrée sur la transformation perovskite / post-perovskite, et sera menée en collaboration avec des personnes compétentes sur le sujet.

Conclusion Générale

Durant cette thèse, mon objectif principal a été d'améliorer notre compréhension du mécanisme de transformation perovskite / post-perovskite et d'en étudier la cinétique. En effet, cette transformation de phase s'effectuerait dans $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ au sein de la couche D'' et serait responsable de nombreuses anomalies sismiques observées comme les discontinuités des vitesses de propagation des ondes ou encore l'anisotropie de propagation des ondes sismiques mesurée dans cette zone. Cette transformation n'ayant été découverte que récemment à cause de la difficulté de réalisation des conditions expérimentales requises, nous manquons cruellement d'informations sur ses caractéristiques thermodynamiques, cinétiques, et les mécanismes de transformation.

Pour réaliser ces objectifs, nous avons dû, dans un premier temps, étudier la fiabilité, à l'aide de simulations et d'expériences, d'une technique récemment adaptée au domaine des hautes pressions : la cristallographie multigrains. Grâce à un montage expérimental particulier, elle permet d'étudier des échantillons polycristallins à très haute pression et haute température et d'en extraire les informations suivantes : la position, l'orientation et les contraintes au sein de chaque grain indexé. La résolution angulaire obtenue de cette méthode est de l'ordre de $0,2$ à $0,4^\circ$. Même si les simulations indiquent qu'avec les configurations expérimentales actuelles la résolution spatiale théorique est de $1,2$ à $1,4 \mu\text{m}$, la résolution spatiale expérimentale est beaucoup plus faible. Dans l'état actuel, elle est insuffisante pour des études microstructurales complètes à des conditions extrêmes. Des développements restent donc

nécessaires afin d'améliorer cette résolution spatiale. Concernant la microstructure, nous sommes aussi capables d'extraire les proportions d'une matrice à grains fins par rapport aux grains plus grands, et nous avons, pour la première fois, extrait des distributions de volume de grains. N'ayant pas pu vérifier nos résultats par une caractérisation ex-situ, une perspective évidente d'amélioration serait de vérifier notre méthode sur un échantillon stable aux conditions ambiantes.

Une fois la fiabilité de la cristallographie multigrains établie, nous avons pu appliquer cette méthode à l'étude du mécanisme de transformation de phase perovskite / post-perovskite. Le dispositif expérimental étant assez complexe, nous avons dû étudier le mécanisme de transformation de phase avec un analogue structural, NaCoF_3 . Celui-ci a la particularité de réaliser le même type de transformation de phase que $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ mais à plus basse pression et plus basse température, rendant son étude plus accessible. Aussi, nous avons pu observer et établir ses mécanismes de transformation dans le sens direct, de la structure perovskite vers la structure post-perovskite, et dans le sens inverse. A l'aide de la cristallographie multigrains et de simulations, nous avons pu établir pour le mécanisme de transformation dans le sens direct que 80 % des grains de perovskite subissent le mécanisme de transformation de phase suggéré par Dobson et al. (2013) et présentent, par conséquent, des relations topotactiques. Les 20 % restants peuvent être modélisés à l'aide d'un processus de nucléation-croissance aléatoire. Nous avons aussi pu montrer que ce mécanisme induit une division par deux du volume des domaines de diffraction. Le mécanisme de transformation dans le sens inverse, de post-perovskite vers perovskite, est un mécanisme d'annihilation de grains suivi d'une nucléation-croissance avec une orientation particulière qui se développe au détriment des autres. Ce mécanisme possède, en plus, la particularité de générer des grains de taille très importante.

Nous avons aussi pu réaliser avec succès, l'étude cinétique de la transformation de phase perovskite / post-perovskite avec $(\text{Mg}_{0,86}, \text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$. Nous avons extrait une énergie d'activation apparente égale à $E \approx 237 \text{ KJ.mol}^{-1}$ et un exposant d'Avrami $n = 1,5$ suggérant comme mécanisme de transformation une nucléation instantanée homogène avec une croissance contrôlée par diffusion. À partir de nos résultats,

nous avons pu ajuster deux modèles cinétiques de transformation de phases : un modèle de type nucléation-croissance et un modèle de type martensitique. Nous avons alors extrait des énergies d'activation absolues et des volumes d'actions qui sont respectivement : [$Q_0 = 388 \pm 114 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $V^* = 16.1 \pm 6.1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$] et [$Q_0 = 375 \pm 104 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $V^* = 12,8 \pm 5,6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$]. L'étude cinétique n'a pas permis d'apporter une réponse claire concernant le mécanisme de transformation de phase perovskite / post-perovskite avec $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$. Toutefois, si on prend en compte l'étude des mécanismes de transformation réalisée avec la cristallographie multigrains, le mécanisme de transformation est constitué d'un mécanisme de type martensitique et de type nucléation croissance pour le sens de transformation direct. Il est donc tout à fait correct d'avoir une correspondance pour ces deux mécanismes lors de l'étude cinétique.

Nous avons d'autre part établi un nouveau protocole permettant l'étude des transformations de phase in-situ par cristallographie multigrains. Les capacités techniques ayant évoluées rapidement lors de ma thèse, nous avons été en mesure de réaliser l'expérience de cristallographie multigrains aux conditions de pression et de température de la couche D'' pour étudier la transformation de phase $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ perovskite / post-perovskite dans le sens direct et indirect. Les données seront traitées prochainement en suivant la même démarche qu'avec l'analogue structurale NaCoF_3 . Nous pourrions ainsi vérifier les extrapolations de nos résultats au sein de la couche D''.

Finalement, nos résultats sur les mécanismes de transformation ainsi que leurs impacts sur la microstructure pourraient avoir d'importantes conséquences sur les propriétés mécaniques et dynamiques de la couche D''. De plus, nos résultats de cinétique couplés à des études sur l'atténuation sismique au sein de la couche D'' pourraient éventuellement permettre de contraindre à la fois l'épaisseur de la boucle de coexistence, les temps caractéristiques de transformation attendus mais aussi la taille moyenne des grains au sein de la couche D''.

Table des figures

1.1	Illustration représentant la structure simplifiée de la Terre interne avec ses différentes couches. Le schéma de droite a été extrait de l'article de (Mainprice et al., 2000) et le profil sismique radial correspond au modèle SP6-F de Montagner and Kennett (1996).	7
1.2	Modèle simplifié de pétrologie et d'anisotropie sismiques du manteau et noyau de la Terre extrait de Mainprice (2010). De droite à gauche, nous avons le modèle anisotrope radial des ondes P et S du manteau terrestre extrait de l'article de Panning and Romanowicz (2006). Le schéma au niveau du noyau interne représente la vitesse rapide de propagation des ondes P parallèle à l'axe de rotation de la Terre. La pétrologie du manteau a été extraite de l'article de Ono and Oganov (2005b) pour le modèle pyrolitique, Perrillat et al. (2006) pour le modèle basaltique et Poli and Schmidt (2002) pour le modèle des sédiments argileux.	10
1.3	Anisotropie sismique observée de l'onde azimutale "S", de vitesse de propagation V_s en fonction de la profondeur. La variation de cette amplitude est représentée par les gradients de couleur.	12
1.4	Illustration simplifiée de la couche D'' avec une coupe équatoriale (droite) dont une partie a été agrandie (gauche). On remarque alors les trois structures bien distinctes : LLSVPs, ULVZ et les réflecteurs sismiques. Les couleurs bleues et rouges sont respectivement les vitesses rapides et lentes de propagation des ondes de cisaillement. Cette illustration a été extraite de l'article de Garnero and McNamara (2008). . .	15
1.5	Structure cristallographique de $MgSiO_3$ perovskite (gauche) et post-perovskite (droite). Les atomes Mg sont de couleur orange, O rouge et Si centré dans les octaèdres bleus.	16

1.6	Droites de Clapeyron de la transformation de phase MgSiO_3 perovskite \rightarrow post-perovskite observées expérimentalement avec différents calibrants de pression (Oganov et al., 2005; Hirose et al., 2006) et simulées (Tsuchiya et al., 2004). La taille de la couche D'' a été extraite de Cobden et al. (2015). Figure extraite de la thèse de Goryaeva (2016).	17
1.7	Illustration représentant les différentes pressions de transition pour la transformation perovskite/ post-perovskite pour différentes compositions pour $T = 2500$ K. Le rectangle jaune correspond à l'épaisseur présumée de la couche D''. La ligne grise représente l'interface noyau manteau de la Terre. Ce diagramme a été extrait de l'article de Cobden et al. (2015).	18
1.8	Domaine de coexistence mixte de la perovskite et de la post-perovskite pour le système $(\text{FeAl})_x(\text{MgSi})_{1-x}\text{O}_3$ à $T = 3300$ K. L'ellipse noire représente la pression de transition pour MgSiO_3 obtenue expérimentalement par Murakami et al. (2004). Les informations signalées de couleur verte et rouge correspondent aux compositions de perovskite et post-perovskite obtenues, respectivement, à 142 GPa et 184 GPa. Figure extraite de l'article de Andraut et al. (2010).	19
1.9	Facteur de tolérance pour les analogues structuraux ABO_3 . La zone verte délimite les conditions pour lesquelles la transition de phase s'effectue. Figure extraite de Tateno et al. (2010).	22
1.10	Évolution de l'angle d'inclinaison des octaèdres en fonction de la pression pour différents analogues structuraux de structure perovskite. Le trait en pointillés représente la valeur limite en dessous de laquelle aucun analogue structural ne peut se transformer vers la structure post-perovskite (Tateno et al., 2010).	23
1.11	Rapport axiaux des différents analogues structuraux et de MgSiO_3 . Figure extraite de Tateno et al. (2010).	24
1.12	Évolution de l'angle d'inclinaison des octaèdres en fonction de la pression pour différents analogues structuraux fluorés de structure perovskite. Le trait en pointillés représente la valeur limite en dessous de laquelle aucun analogue structural ne peut se transformer vers la structure post-perovskite (Yusa et al., 2012).	25
1.13	Relation de structure entre les phase perovskite (PV) et la phase post-perovskite (PPV). Le mécanisme de transformation proposé par Tsuchiya et al. (2004) est représenté en a). Celui proposé par Oganov et al. (2005) est représenté en b). Figure extraite de la thèse de Goryaeva (2016).	28

TABLE DES FIGURES

1.14	La ligne en pointillés et la ligne continue représentent le coût énergétique des mécanismes de transformations suggérés respectivement par Tsuchiya et al. (2004) et Oganov et al. (2005). Figure extraite de Oganov et al. (2005).	28
1.15	(Haut) Image de microscopie électronique en transmission à haute résolution d'un échantillon de NaNiF_3 perovskite partiellement transformé. Figure extraite de Dobson et al. (2013). On y trouve des domaines de perovskite (Pv) et post-perovskite (pPv). L'angle 33° entre les domaines de post-perovskite correspond à l'angle calculé pour des macles selon la direction (110) en utilisant les paramètres de maille mesurés par diffraction X. (Bas) Schéma représentant les octaèdres NiF_6 montrant les relations topotactiques entre la perovskite et la post-perovskite.	29
1.16	Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation d'un grain de perovskite (bleu) avant transformation et d'un grain de post-perovskite après transformation en utilisant soit le mécanisme de transformation proposé par Tsuchiya et al. (2004) (vert), soit celui suggéré par Dobson et al. (2013) (rouge). Le mécanisme proposé par Oganov et al. (2005) conserve l'axe [001] mais n'indique pas clairement les relations d'orientations pour les autres axes. Il n'est donc pas représenté complètement.	31
1.17	Diagramme temps / température de la transformation de phase perovskite vers post-perovskite avec les données indiquées dans la littérature.	33
2.1	Domaine de pression et température accessible dans les expériences à haute pression @ S. Merkel	41
2.2	Schéma d'une cellule à enclumes de diamant de type "Chervin" et détail du chargement expérimental (Chervin et al., 1995)	42
2.3	Dispositif utilisé à l'ESRF pour l'indentation. Il est constitué d'un compresseur à droite et de deux micromètres placés en vis à vis. Ils servent à mesurer le déplacement des diamants afin d'avoir un meilleur contrôle de l'épaisseur du joint.	43
2.4	Dispositif utilisé à l'ESRF pour le chargement gaz provenant de Sanchez Technologies. (1) bombonne contenant la cellule diamants. (2) et (3) pompe 1 et 2 contrôlant la membrane et l'environnement de la cellule dans la bombonne (4) Bombonne contenant le gaz que l'on souhaite charger (5) interface visuelle de commande.	45
2.5	Dispositif utilisé à l'ESRF pour mesurer la pression à l'aide du spectre de fluorescence du rubis.	46

2.6	Joint posé au dessus d'une cellule diamants pour laquelle le chargement de l'échantillon a été réalisé. On peut apercevoir les deux morceaux d'or qui serviront de calibrant de pression pour NaCoF ₃	48
2.7	Détail du dispositif de chauffage avec manchon chauffant utilisé à L'ESRF sur la ligne de faisceau ID27 pour les expériences avec NaCoF ₃ . (1) cellule diamants, (2) et (3) thermocouples, (4) boîte à vide, (5) capillaire pour membrane, (6) circuit de refroidissement à eau, (7) connecteur pompe à vide	50
2.8	Détail du dispositif de chauffage interne utilisé à l'ESRF sur ID27. (1) thermocouple, (2) capillaire de fixation et d'alimentation des fours. (3) fours.	51
2.9	Distribution spatiale du laser de chauffe au point focal selon l'axe vertical ainsi que les températures correspondantes. Image extraite de Schultz et al. (2005).	53
2.10	Montage expérimental du chauffage laser à l'ESRF. (1) platine de translation 3D montée sur une platine de rotation dont l'axe est ω (2) Détecteur MAR 165 CCD (3) et (4) lasers Nd-YAG.	54
2.11	Interface graphique des mesures de température à l'ESRF ID27 (A) et PETRA III P02.2 (B).	56
2.12	Microsonde CAMECA SX 100 de l'institut Chevreul à l'Université lille 1	57
2.13	Échantillon d'enstatite naturelle vu au MEB sur lequel la composition à été déterminée par la microsonde CAMECA SX 100. L'échelle est de 200 μm . L'échantillon est clairement homogène (couleur unie) à cette échelle. Les cratères présents sur la photo sont dus au polissage de l'échantillon.	58
2.14	Schéma d'une diffraction de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} . La déviation du faisceau est 2θ	60
2.15	Dispositif expérimental de diffraction axiale en dispersion angulaire.	60
2.16	Cliché de diffraction d'un monocristal de NaCl en structure B1 avec du néon à 26 GPa extrait de l'article de Sinogeikin et al. (2006). Les taches de diffraction du NaCl en structure B1 sont entourées par des cercles. Les indices de Miller associés à chaque tache de diffraction sont annotés au dessus du cercle.	61
2.17	Représentation schématique d'une diffraction sur un ensemble de monocristaux. a) Représentation d'un cliché de diffraction pour quelques monocristaux orientés aléatoirement. b) Cliché de diffraction pour une poudre contenant toutes les orientations cristallines possible. c) Cliché de diffraction pour une poudre texturée.	63

2.18	Affinement par le logiciel MAUD du diagramme de diffraction de NaCoF_3 avec comme calibrant l'or. Les points noirs représentent le diagramme expérimental tandis que la courbe en rouge représente le diagramme calculé. La différence entre les deux est donnée dans l'encadré du bas et permet de visualiser la qualité de l'ajustement.	64
3.1	Représentation schématique du montage expérimental servant à la diffraction multigrains. La rotation de la cellule s'effectue suivant l'axe vertical ω perpendiculaire au faisceau incident.	69
3.2	Schéma d'une cellule à enclumes de diamant. (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 étant plus large, l'accès à l'espace réciproque sera plus large.	70
3.3	Traitement des images de diffraction expérimentales. (a) Image de diffraction brute à $P = 135$ GPa et $\omega = -108.75^\circ$. (b) Même image, après avoir retiré les taches de diffraction du diamant, les ombres de la cellule à enclumes de diamants et le bruit de fond. (c) Taches extraites de toutes les images sur $\Delta\omega = [-120^\circ; -65^\circ]$ et $[60^\circ; 115^\circ]$. (d) Ensemble des taches de diffraction filtrées après avoir supprimé les chevauchements avec des pics du platine et des pics trop faibles ou non affectés à la pPv. Pour chaque tache de diffraction, ω , 2θ , η et l'intensité sont extraites des données de diffraction. Les pics extraits des images de diffraction simulées sont semblables à ceux de la Fig. d.	75
3.4	Exemple d'assignation d'indices h, k et l aux taches de diffraction de MgSiO_3 à $P = 135$ GPa. Pour chaque anneau de Debye d'indices h, k, l sont indiqués la multiplicité et le nombre de G-vecteurs qui lui sont associés. Les calculs cristallographiques de ImageD11 étant simplifiés, il se peut qu'il identifie des pics n'appartenant pas à la structure étudiée. les plans (0,0,1) et (0,2,1) par exemple, ne sont pas des plans de diffraction de MgSiO_3 -pPv de structure orthorhombique et de groupe d'espace $Cmcm$ (63). Nous constatons, heureusement que peu ou pas de taches leurs sont assignées.	78
3.5	Schéma représentant une tache de diffraction pour laquelle les incertitudes expérimentales sont représentées. On y trouve σ_η , σ_ω et $\sigma_{2\theta}$	82

3.6	Schéma illustrant tout le processus d'indexation des grains. (a) Extraction et détermination des vecteurs de diffraction par PeakSearch et ImageD11. (b) Étape d'indexation : assignation des vecteurs de diffraction aux orientations tout en respectant les critères d'incertitudes imposés. Cette tâche est réalisée par Grainspotter. (c) Seconde étape d'affinement réalisé par FitAllB en prenant en compte les orientations pré-définies lors de l'étape précédente afin de déterminer la position, l'orientation et le tenseur des déformations de chaque grain.	85
3.7	Résultats de la simulation : Nombre de pics extrait vs. nombre de grains pour $\Delta\omega = [-5^\circ; 5^\circ]$ (croix), $[-10^\circ; 10^\circ]$ (triangles), $[-20^\circ; 20^\circ]$ (carrés), $[-30^\circ; 30^\circ]$ (cercles) et $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$ (étoiles).	86
3.8	Résultats de la simulation : test de la capacité d'indexation pour 500 grains simulés de départ et $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$. Nombre de grains "erronés" (a,b) et nombre de grain retrouvés (c,d) en fonction du taux de complétude. $\delta\omega = 0,25^\circ$ (symbol vide) and $1,0^\circ$ (symbole grisé). Seuil d'indexation : 10 (losanges), 20 (cercles) et 30 (carrés). Les incertitudes dans GrainSpotter ont été fixées à $\{2\theta; \omega; \eta\} = \{0,07^\circ; 0,1^\circ; 0,5^\circ\}$ (a,c) et $\{2\theta, \omega, \eta\} = \{0,07^\circ; 1,0^\circ; 1,0^\circ\}$ (b,d). Voir le texte pour plus de détails.	87
3.9	Même résultat que sur la figure 3.8 mais avec $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$	89
3.10	Résultats des simulations : Distribution des erreurs pour l'orientation des grains après l'indexation réalisée par Grainspotter (a,b), puis après l'étape d'affinement par FitAllB (c,d), ainsi que la distribution des erreurs en position après FitAllB (e,f). Les simulations ont été effectuées à la fois pour une acquisition sur un intervalle angulaire simple en ω (a,c,e) mais aussi pour le cas où nous avons un intervalle symétrique (b,d,f). Les erreurs en position sont tracées dans le plan transverse (plan du joint de la cellule à enclumes de diamant, bâtons jaunes semi transparents) et le long de l'axe de compression (bâtons gris). Les paramètres d'indexation sont $\{\sigma_{2\theta}; \sigma_\omega; \sigma_\eta\} = \{0,07^\circ; 1,0^\circ; 1,0^\circ\}$ pour l'indexation de l'intervalle angulaire simple et $\{\sigma_{2\theta}; \sigma_\omega; \sigma_\eta\} = \{0,07^\circ; 0,1^\circ; 0,5^\circ\}$ pour l'indexation avec des intervalles symétriques. Le pas angulaire est fixé à $\delta\omega = 1^\circ$	90
3.11	Résultats des simulations : erreurs moyennes sur les orientations des grains pour plusieurs intervalles $\Delta\omega$ après l'indexation réalisée par Grainspotter (carrés blanc avec les barres d'erreur fines) et après l'affinement réalisé par FitAllB (carrés noirs avec les barres d'erreur plus larges). Le taux de complétude et les incertitudes dans Grainspotter ont été respectivement fixés à 50 % et $\{\sigma_{2\theta}; \sigma_\omega; \sigma_\eta\} = \{0,07^\circ; 1,0^\circ; 1,0^\circ\}$. Les barres d'erreur représentent l'écart type moyen.	92

TABLE DES FIGURES

3.12 Résultats expérimentaux : les figures de pôles des axes [100], [010] et [001] représentent l'orientation de chacun des grains indexés de $\text{MgSiO}_3\text{-pPv}$ à 135 GPa. L'axe de compression de la cellule à enclumes de diamants est selon Y_s et le plan du joint est dans le plan ($X_s\text{-}Z_s$). Chaque point représente l'orientation d'un grain. 95

3.13 Résultats expérimentaux : positions des 159 grains de pPv à 135 GPa. l'échantillon est confiné par le joint en rhénium selon le plan ($X_s\text{-}Z_s$). La chambre de l'échantillon est représentée par le cercle de diamètre 50 μm . Le joint est représenté par la partie grisée. Les cercles pleins et vides sont les positions respectives des grains indexés avec un seuil d'indexation de 18 et 15. Le long de l'axe de compression Y_s , l'échantillon est confiné entre les diamants. La taille de l'échantillon suivant cet axe est de $\sim 15 \mu\text{m}$. L'erreur de position des grains suivant l'axe Y_s est importante. 96

3.14 Schéma représentant un échantillon classique de cellule à enclumes de diamant. On y retrouve les deux familles de grains : les grains nanoscopiques et micrométriques. Les grains nanoscopiques, appelés matrice fine, sont représentés en noir et leurs diffractions donnent des anneaux diffus (en gris). Les grains micrométriques sont représentés par le grain rouge, bleu et vert dont les taches de diffraction sont distinctes et bien définies. 98

3.15 (a) Exemple de variation des intensités du pixel (1535,1278) pour chaque orientation, pour un jeu de données sur MgSiO_3 à $P = 135$ GPa. Les images sont numérotées de 29 à 248. (b) Distribution des intensités pour ce même pixel. Les valeurs médiane et moyenne obtenues pour ce pixel sont respectivement de ≈ 748 et ≈ 840 99

3.16 Image Moyenne (A) et médiane (B) du jeu de données obtenu sur l'échantillon NaCoF_3 à $P = 14,1$ GPa. La Moyenne contient la contribution des gros grain et de la matrice fine tandis que la médiane ne contient que la contribution de la matrice fine. 100

3.17 Exemple d'extraction d'intensités de la famille de plans cristallographiques (112) pour NaCoF_3 à 14,1 GPa et 873 K. le profil intégré provenant de la moyenne est en rouge tandis que celui de la médiane est en bleu. 101

3.18 Représentation schématique de la partie éclairée de l'échantillon par le faisceau X incident pour $\omega = -30^\circ, 0^\circ$ et 30° . L'aire totale éclairée est située à droite. 103

3.19 Distribution des intensités de diffraction moyennes de la famille de plans cristallographiques (112) pour les grains indexés de NaCoF_3 à 14.1 GPa et 873 K. 105

3.20 Distribution des tailles de grains pour NaCoF_3 à 14,1 GPa et 873 K. On y trouve une proportion de matrice fine (43 %) et de gros grains (57 %) avec un volume moyen pour les gros grains de $1,2 \mu\text{m}^3$ 105

4.1	Clichés de diffraction intégrés de NaCoF_3 à 873 K. Les notations Pv et pPv représentent l'espèce stable correspondante qui est alors, respectivement, soit la structure perovskite soit la structure post-perovskite. La flèche indique le sens de lecture et donc le cycle compression-décompression effectué.	117
4.2	Diagramme de phase extrait de nos expériences avec NaCoF_3 perovskite/ post-perovskite à 873 K. La compression et la décompression sont, respectivement, représentées par un symbole vide et un symbole plein grisé. Les couleurs rouge et bleu indiquent respectivement la présence de perovskite et de post-perovskite.	118
4.3	Évolution de la proportions en grains et en matrice fine en fonction de la pression lors de compression. les symboles vides représentent NaCoF_3 perovskite et les pleins NaCoF_3 post-perovskite. La flèche noire précise le sens de lecture. La proportion en grains est symbolisée par un carré et la matrice fine est représentée par un disque.	119
4.4	Légende similaire à la figure 4.3 mais les données présentées sont collectées lors de la décompression.	121
4.5	Clichés de diffraction collectés lorsque la cellule a tourné sur l'ensemble de l'intervalle $\Delta\omega$ disponible. (gauche) NaCoF_3 perovskite à $P = 14,1$ GPa et 873 K. (droite) NaCoF_3 post-perovskite à $P = 17,5$ GPa et 873 K.	124
4.6	Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de NaCoF_3 perovskite indexés avant transformation à 14,1 GPa et 873 K dans le repère échantillon. La direction de compression est parallèle à x_s . Les points sur la figure représentent l'orientation de chaque grain. Les couleurs sur chaque point sont calculées à partir d'une fonction de distribution d'orientation ajustée à l'ensemble des grains indexés.	125
4.7	Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de NaCoF_3 post-perovskite indexés après transformation à 17,5 GPa et 873 K dans le repère échantillon.	125
4.8	Représentation simplifiée du mécanisme suggéré par Dobson et al. (2013) pour une seule orientation d'un grain de perovskite de départ. Figures de pôles des axes [100], [010] et [001] d'un grain avant transformation a) et après transformation b). Pour chaque orientation de grain de perovskite, il y a deux orientations possibles pour la post-perovskite, représentées ici en bleu et vert.	126
4.9	Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains simulés de NaCoF_3 post-perovskite ayant subi la transformation martensitique suggérée par Dobson et al. (2013).	127

TABLE DES FIGURES

4.10	Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains simulés de NaCoF ₃ post-perovskite ayant subi la transformation martensitique suggéré par Dobson et al. (2013) et le processus de nucléation aléatoire.	128
4.11	Distribution des volumes de grains et de matrices fine de NaCoF ₃ perovskite avant transformation à 14,1 GPa et 873 K.	129
4.12	Distribution des volumes de grains et de matrices fine de NaCoF ₃ post-perovskite après transformation à 17,5 GPa et 873 K.	130
4.13	Clichés de diffraction collectés lorsque la cellule a tourné sur l'ensemble de l'intervalle $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$. (gauche) NaCoF ₃ post-perovskite à P = 17,5 GPa et 873 K. (droite) NaCoF ₃ perovskite à P = 12,5 GPa et 873 K.	132
4.14	Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de NaCoF ₃ post-perovskite indexés avant transformation inverse à 17,5 GPa et 873 K.	133
4.15	Figures de pôles des axes [100], [010] et [001], présentant l'orientation des grains de NaCoF ₃ perovskite indexés après transformation à 12,5 GPa et 873 K.	134
4.16	Distribution des volumes de grains et de matrice fine de NaCoF ₃ post-perovskite avant transformation à 17,5 GPa et 873 K.	135
4.17	Distribution des volumes de grains et de matrice fine de NaCoF ₃ perovskite après transformation à 12,5 GPa et 873 K.	135
4.18	Image de microscopie électronique de MgSiO ₃ perovskite montrant les domaines de macles avec les limites de domaine (110) et (1-10). On peut apercevoir la courbure de ces domaines de macles. A) Figure de diffraction montrant les domaines de macle (110). B) Illustration de A). Les disques pleins sont issus de la diffraction d'un domaine cristallin tandis que les cercles sont issus du maillage selon (110). Ces figures ont été extraites de l'article de Wang et al. (1990).	138
4.19	Schéma représentant une plaque en subduction au sein de la couche D". A) Bridgmanite en subduction ayant une texture de déformation. B) (Mg,Fe)SiO ₃ post-perovskite dont la texture est héritée après transformation de la pérovskite en subduction. C) Bridgmanite après la transformation inverse de la post-perovskite.	141
5.1	Représentation schématique du montage expérimental couplé au chauffage laser.	148
5.2	Séquences temporelles de diagrammes de diffraction obtenus à 129,5 GPa et 1600 K et 1850 K pour lesquels il y a eu une transformation de (Mg _{0,86} ,Fe _{0,14})SiO ₃ perovskite vers la post-perovskite.	151

5.3 Séquence temporelle de diagrammes de diffraction obtenue à 129 GPa et 1700 K pour laquelle il y a eu une transformation de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite vers la post-perovskite. 152

5.4 Séquence temporelle de diagrammes de diffraction acquise à 128,1 GPa et 1700 K pour laquelle il y a eu une transformation de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ perovskite (Pv) vers la post-perovskite (pPv). Les indices de Miller de la plupart des pics de diffraction de la Pv, la pPv et de l'argon (Ar) sont indiqués sur la figure. Les étoiles représentent les pics de diffraction qui n'ont pas été assignés à aucune des phases énoncées précédemment. La proportions en phase de la pPv relativement à l'ensemble (Pv/pPv) ont été obtenues à l'aide d'un affinement de type Rietveld réalisé avec le logiciel Maud. Lors de l'affinement, nous avons ignoré l'intervalle angulaire 2θ correspondant aux pics de diffraction de l'argon. 153

5.5 Évolution de la proportion en phase de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ post-perovskite en fonction du temps pour deux pressions différentes, $P = 129,5 \pm 1$ GPa (a) et $P = 126,0 \pm 1$ GPa (b) et pour trois températures distinctes qui sont, respectivement, $[1600,1700,1850]K$ (a) et $[1950,2100,2400]K$ (b) 154

5.6 Évolution de la proportion en phase de $(\text{Mg}_{0,86},\text{Fe}_{0,14})\text{SiO}_3$ post-perovskite en fonction du temps à $P = 126,0 \pm 1$ GPa et $T = 2100$ K. On retrouve en a) l'avancement de la réaction en fonction du temps. On a alors défini 0 et 50 % comme étant les valeurs limites de l'ajustement du modèle d'Avrami. b) Ajustement linéaire de $\ln\{\ln[1/(1 - \xi)]\}$ en fonction de $\ln(t)$. Les paramètres d'ajustement du modèle d'Avrami trouvés sont $n = 1,51$ et $\tau = 150$ s 155

5.7 Influence de la correction apporté pour corriger les effets dus au mouvement de l'échantillon face au laser et au faisceau de rayons X pour $P = 129,5$ GPa et $T = 1600$ K sur l'évolution de la proportion en phase en fonction du temps. Les points en noir représentent les données réelles tandis que les points en rouge représentent les données corrigées. 157

5.8 Représentation schématique du processus de correction. On y trouve les ajustements non linéaire et linéaire du modèle d'Avrami pour $P = 129,5$ GPa et $T = 1600$ K. le temps de retard ajusté entre les partie A et B dû à un mouvement de l'échantillon face au laser est de 529 secondes. 158

5.9 Temps caractéristiques de transformation τ mesurés expérimentalement en fonction des conditions de pression et de température. Nous avons aussi précisé les proportions finales obtenues de $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ en faisant varier la taille des disques. 159

5.10 Évolution du temps caractéristique de transformation en fonction de la température inverse et extraction des énergies d'activation apparentes. Les données avec des cercles et des ronds sont, respectivement, à $P = 126,0$ GPa et $P = 129,5$ GPa. Les droites représentent l'ajustement des résultats par l'équation d'Arrhénius. 160

5.11 Représentation schématique de la surpression ΔP en fonction d'un point A [P_a, T_a], de sa projection sur frontière de phases H [P_H, T_H], définie par un point de référence E [P_e, T_e] de transformation et la pente de Clapeyron α 162

5.12 Résultats de l'ajustement réalisé pour le modèle de nucléation croissance (Turnbull, 1956; Carlson and Rosenfeld, 1981). Les données avec des cercles et des ronds sont, respectivement, à $P = 126,0$ GPa et $P = 129,5$ GPa. Les courbes en lignes continues représentent notre ajustement à une surpression constante tandis que les courbes en pointillés sont à pression constante. Nous avons extrait le volume d'activation $V^* = 12,8 \pm 5,6$ cm³.mol⁻¹ et une énergie d'activation absolue $Q_0 = 375 \pm 104$ kJ.mol⁻¹. 163

5.13 Extrapolation de notre modèle obtenu à l'ensemble des conditions de pression et de température au sein de la couche D". Les temps caractéristiques, en échelle logarithmique, sont représentés par un dégradé de couleurs. Les lignes continues sont à temps caractéristique de transformation constant. Les domaines d'existence de la perovskite et de la post-perovskite sont spécifiés et délimités par la droite de Clapeyron. Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent aux géothermes chauds, tempérés et froids extraits de l'article de Hernlund et al. (2005). 165

5.14 Légende similaire à la figure 5.12 avec le modèle martensitique. On a extrait une énergie d'activation absolue $Q_0 = 388 \pm 114$ kJ.mol⁻¹ et un volume d'activation $V^* = 16.1 \pm 6.1$ cm³.mol⁻¹. 166

5.15 Légende similaire à la figure 5.13 pour un modèle martensitique. 167

5.16 Résultats des ajustements des modèles de nucléation croissance (a,b,c) et martensitique (d,e,f) en fonction des différentes positions de la frontière de phases de la transformation perovskite / (perovskite & post-perovskite). Celle-ci est en trait gras noir et l'échelle de couleur représente les temps caractéristiques de transformation en échelle logarithmique. Le détails des paramètres utilisés et obtenus sont listés dans le tableau 5.2. Les temps caractéristiques, en échelle logarithmique, sont représentés par un dégradé de couleurs. 169

5.17 a) Mesures expérimentales du temps caractéristique de transformation en fonction de la pression et de la température. b,c) temps caractéristiques de transformation en fonction de la pression et de la température pour le modèle de nucléation croissance et martensitique. Les lignes rouges, vertes et bleues correspondent aux géothermes chauds, tempérés et froids extrait de l'article de Hernlund et al. (2005). d *approx* $1 \mu\text{m}$ est la taille de grains typique dans les expériences en cellule diamants. d,e) Extrapolation des figures b) et c) pour une taille de grains $d \approx 1 \text{ mm}$ 172

Reliability of multigrain indexing for orthorhombic polycrystals above 1 Mbar: application to MgSiO_3 post-perovskite

Christopher Langrand,^{a,*} Nadège Hilairet,^a Carole Nisr,^b Mathieu Roskosz,^a Gábor Ribárik,^{c,d} Gavin B. M. Vaughan^e and Sébastien Merkel^{a,f}

Received 4 April 2016

Accepted 9 November 2016

Edited by A. Borbély, Ecole National Supérieure des Mines, Saint-Etienne, France

Keywords: three-dimensional X-ray diffraction; high pressure; microstructures; diamond anvil cells; multigrain crystallography; post-perovskite.

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/j

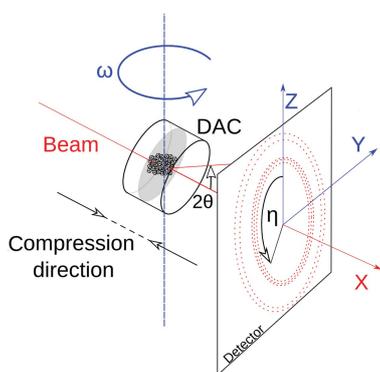
^aUMET – Unité Matériaux et Transformations, CNRS, ENSCL, INRA, Université de Lille, 59000 Lille, France, ^bSchool of Earth and Space Exploration, Arizona State University, Tempe, Arizona, USA, ^cDepartment of Material Physics, Eötvös University, Budapest, Hungary, ^dLaboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for Low-Mass Structures (DAMAS), Université de Lorraine, France, ^eESRF, 38000 Grenoble, France, and ^fInstitut Universitaire de France, 75005 Paris, France. *Correspondence e-mail: christopher.langrand@ed.univ-lille1.fr

This paper describes a methodology for characterizing the orientation and position of grains of an orthorhombic polycrystalline material at high pressure in a diamond anvil cell. The applicability and resolution of the method are validated by simulations and tested on an experimental data set collected on MgSiO_3 post-perovskite at 135 GPa. In the simulations, $\sim 95\%$ of the grains can be indexed successfully with $\sim 80\%$ of the peaks assigned. The best theoretical average resolutions in grain orientation and position are 0.02° and $1.4 \mu\text{m}$, respectively. The indexing of experimental data leads to 159 grains of post-perovskite with 30% of the diffraction peaks assigned with a $0.2\text{--}0.4^\circ$ resolution in grain orientation. The resolution in grain location is not sufficient for *in situ* analysis of spatial relationships at high pressure. The grain orientations are well resolved and sufficient for following processes such as plastic deformation or phase transformation. The paper also explores the effect of the indexing parameters and of experimental constraints such as rotation range and step on the validity of the results, setting a basis for optimized experiments.

1. Introduction

Traditionally, X-ray crystallography analyses either single crystals, which produce a discrete set of diffraction spots, or powders, with smooth diffraction rings. Although successful single-crystal indexing has been performed at pressures near 100 GPa (Finkelstein *et al.*, 2014), samples with mixed characteristics are common in high-pressure diamond anvil cell (DAC) experiments. Such samples are often composed of crystallites with heterogeneous grain sizes, giving numerous diffraction spots within a smoother powder-like diffraction pattern. Recently, multigrain crystallography has emerged as a new approach which, when combined with third-generation synchrotrons, allows the characterization of hundreds of crystals in a polycrystal (Sørensen *et al.*, 2012). Therefore, multigrain crystallography allows microstructural investigations at the grain scale that go beyond averaged polycrystal measurements such as in texture or residual stress analysis (Merkel *et al.*, 2002).

The method has been used with polycrystals for determining grain orientations (Poulsen *et al.*, 2001; Margulies, 2001; Edmiston *et al.*, 2011), refining a crystal structure (Schmidt *et al.*, 2003; Vaughan *et al.*, 2004), analysing strain tensors and positions of individual grains (Martins *et al.*, 2004; Oddershede *et al.*, 2010; Bernier *et al.*, 2011; Schuren *et al.*, 2015; Juul *et al.*, 2016), studying microstructures in deformed



© 2017 International Union of Crystallography

materials (Poulsen *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2013), and following phase transformations (Rosa *et al.*, 2015; Offerman & Sharma, 2012). Multigrain crystallography, however, remains a fairly new technique with numerous pitfalls and potential errors that need to be addressed (Sharma *et al.*, 2012a,b). This technique has been adapted for DAC experiments to characterize microstructure evolution *in situ* at high pressure (Ice *et al.*, 2005; Nisr *et al.*, 2012, 2014; Barton & Bernier, 2012; Rosa *et al.*, 2015) as well as to study high-pressure phases which are not quenchable or can not be synthesized as a single crystal (Zhang *et al.*, 2013). However, *in situ* experiments in the DAC introduce further complications because of the limited access to reciprocal space in such devices.

The present study addresses the applicability of *in situ* multigrain crystallography at high pressure. We rely on an experimental data set collected at 135 GPa on MgSiO₃ post-perovskite, which has an orthorhombic structure and is believed to be important for understanding the nature of the Earth's D'' layer. Using both simulations and experimental data, we validate an indexing protocol and estimate the resolution of the method for determining grain orientations and positions. The first section describes the experiment, the simulation parameters and the data-processing techniques. The second section is dedicated to the analysis of the simulation results by testing the indexing capabilities and associated errors. We then apply the methodology to experimental data collected at 135 GPa on MgSiO₃ post-perovskite in a DAC.

2. Methods

2.1. Experimental methods

The starting material was MgSiO₃ enstatite glass, mixed with platinum powder that served as both a pressure standard and laser absorber (Dewaele *et al.*, 2004). The mixed MgSiO₃–Pt powder was loaded in a DAC. In order to avoid contamination, pure MgSiO₃ enstatite glass was used as a pressure medium. The DAC was equipped with two bevelled diamonds with a conical support (100 μm culet diameter with bevels at 7.5° up to 300 μm diameter, 4θ X-ray aperture 70°). Sample, calibrant and pressure medium were contained in a 50 μm diameter hole drilled in a rhenium gasket indented to 26 μm thickness.

The experiment was performed using monochromatic synchrotron X-ray radiation on beamline ID11 of the ESRF. The X-ray beam was focused to 5 μm vertically and 36 μm horizontally. The beam wavelength was 0.2949 Å (42.04 keV). Diffraction images were acquired on a FReLoN4M detector (Labiche *et al.*, 2007) with 2048 × 2048 pixels of 48.08 × 46.78 μm pixel size at 200.64 mm from the sample. The DAC was placed on an ω-goniometer, with a similar setup to that reported by Rosa *et al.* (2015) (Fig. 1). Diffraction images were collected while the DAC was rotated in ω. The sample-to-detector distance, beam centre position and detector tilt were

determined using an LaB₆ standard with the software *Fit2D* (Hammersley *et al.*, 1996; Hammersley, 2016).

The sample was first compressed at ambient temperature to 132 GPa. It was then heated using off-line lasers for 45 min while scanning the DAC perpendicular to the laser beam over the sample to produce post-perovskite (pPv). After laser heating, the pressure in the sample was 127 GPa and post-perovskite peaks were clearly visible in the diffraction pattern. The pressure was increased to 135 GPa. Multigrain crystallography data were then collected at ambient temperature at this pressure.

Diffraction data for *in situ* multigrain analysis were collected over Δω ranges of [−120°; −65°] and [60°; 115°]. Images were individually exposed for 10–15 s while the cell was rotated in steps of δω = 0.5°, resulting in 220 diffraction images. The available 2θ ranged between 4 and 13.5° because of the shadows induced by the diamond supporting seats.

2.2. Simulations of high-pressure three-dimensional diffraction data sets

The *Fable* software package (<http://sourceforge.net/p/fable/wiki/Home/>) includes the simulator *PolyXSim* (Poulsen *et al.*, 2004; Le Page, 1979), which can be used to estimate the applicability of multigrain crystallography. *PolyXSim* generates three-dimensional X-ray diffraction (XRD) patterns with a given number of grains. For the simulation, we used a horizontal monochromatic incident X-ray beam of 0.2949 Å, a

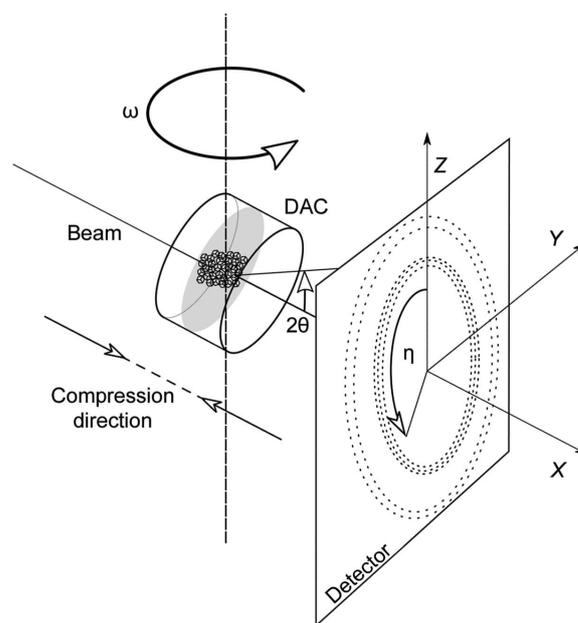


Figure 1
The setup for multigrain crystallography at high pressure. The sample is confined in a DAC in axial geometry with an ω rotation parallel to the Z direction. Diffraction patterns are collected on a flat panel detector orthogonal to the incoming X-ray beam. Images are collected over ω ranges Δω = [−120°; −65°] and [60°; 115°] and individually exposed while the DAC is rotated in steps of δω = 0.5°. The grey area represents the transverse plane, the plane of the gasket, perpendicular to the compression direction.

detector with the same specifications as the FReLoN4M and the same sample-to-detector distance as in the experiment.

The sample geometry was cylindrical, with a diameter of 10 μm and a height of 45 μm . We assumed a fully illuminated sample. The number of input grains in the simulation ranged between 50 and 500. We assumed crystallographic properties similar to those of MgSiO_3 pPv obtained in the experiment: an orthorhombic lattice with space group No. 63 ($CmCm$), and cell parameters $a = 2.446 \text{ \AA}$, $b = 7.984 \text{ \AA}$ and $c = 6.073 \text{ \AA}$. According to the experimental data, the full widths at half-maximum of the peaks were set to 0.07, 0.1 and 0.5° in 2θ , η and ω , respectively. The grain positions and orientations were randomly generated within the cylinder shape, producing a random texture. Strain tensors for each grain were also randomly generated, imposing a normal distribution with a mean value of 0 and a spread of 0.003 on each component of the strain tensor [corresponding to a stress of ~ 10 GPa, using elastic moduli published by Townsend *et al.* (2015)]. Each grain was assumed to be spherical and the grain sizes were generated with a mean value of 1.5 μm . This value is reasonable for samples in DAC experiments. It was also chosen to match globally the number of reflections in the experiment.

At the end of the procedure, *PolyXSim* generates simulated diffraction patterns and an additional file containing a list of the grain diffraction vectors. Here, we used the generated diffraction images and processed them exactly as we would with the experimental data.

To examine various geometries of DAC experiments, simulations were performed with $\delta\omega$ steps of 0.25 and 1° with the following $\Delta\omega$ ranges: $[-5^\circ; 5^\circ]$, $[-10^\circ; 10^\circ]$, $[-20^\circ; 20^\circ]$, $[-30^\circ; 30^\circ]$ and $[-60^\circ; 60^\circ]$. In addition, we performed a simulation with the symmetric range of $[-30^\circ; 30^\circ]$ and $[150^\circ; 210^\circ]$ with $\delta\omega = 1^\circ$. This geometry is possible in some DAC experiments; it doubles the number of \mathbf{G} vectors and it allows the detection of Friedel pairs.

2.3. Pre-processing of experimental diffraction images

DAC experiments induce artefacts in the diffraction images that should be removed before further analysis. These include large single-crystal diffraction spots from the diamond anvils and shadows due to the opening of the DAC body (Fig. 2). The diamond diffraction spots and shadows from the DAC are detected from their large and weak intensities, respectively. For both, we generate a mask grown in Y , Z and ω and filter them out from the diffraction data.

For each pixel on the detector, we calculate the median value of the intensities measured over a range of ω . The median image includes the diffraction originating from the smaller grains within the sample, along with the background signal. For each diffraction image, we subtract this median. Spots from the population of individual larger grains are then clearly visible (Fig. 2c) and can be extracted using a simple high-pass filter (Fig. 2d). Also note that continuous diffraction rings from the sample gasket are most often efficiently removed by this median subtraction procedure.

As described by Nisr *et al.* (2012, 2014) and Rosa *et al.* (2015), the median image can be used for evaluating the sample crystal structure, extracting average cell parameters and obtaining phase proportions with a Rietveld refinement using the *MAUD* software package (Lutterotti *et al.*, 1997).

2.4. Peak extraction and calculation of \mathbf{G} vectors

For both synchrotron and simulated diffraction images, an *ImageD11* algorithm, called *PEAKSEARCH* (Wright, 2005), is used to locate single-crystal peaks and to extract their positions in Y , Z and ω and their intensity. It allows the subtraction of a dark-current image and correction for the spatial distortion of the detector. Peaks are located on the basis of an intensity threshold defined by the user. In our experimental images, the average background noise after pre-processing (median, diamond spot and DAC shadow removal) was ~ 5 absolute counts. The average peak intensity was ~ 70 absolute counts. The threshold was hence set to 20. A similar procedure was used in the simulation. At the end of the procedure, a file containing all peak information is created.

After peak extraction, and only for DAC experiments, the data contain diffraction spots from the calibrant Pt and artefacts such as second-order diffraction from the diamond, which need to be removed. Only well defined MgSiO_3 post-perovskite diffraction rings were preserved (Fig. 2d) in order

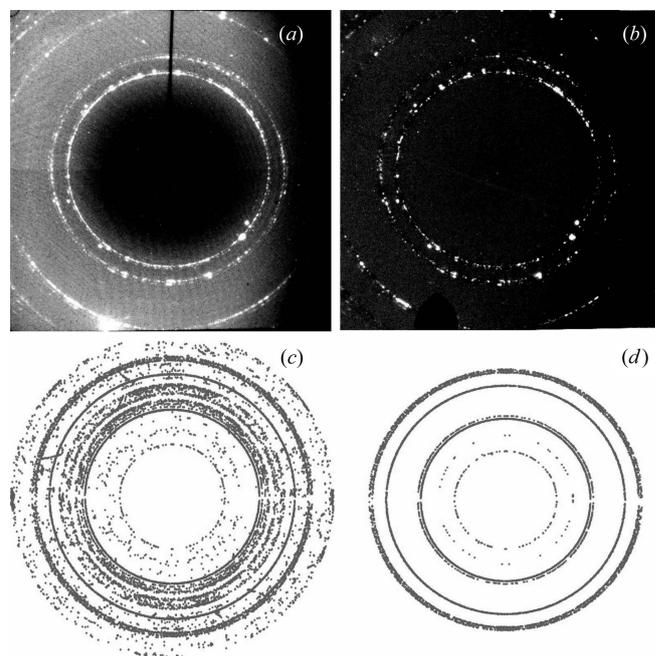


Figure 2
Processing of experimental diffraction images. (a) Raw diffraction image at $P = 135$ GPa and $\omega = -108.75^\circ$. (b) Diamond diffraction spots, shadows from the DAC body and background removed. (c) Spots extracted from all images over $\Delta\omega = [-120^\circ; -65^\circ]$ and $[60^\circ; 115^\circ]$. (d) Filtered collection of spots after removing overlaps with Pt peaks and peaks that are either too weak or not assigned to pPv. For each diffraction spot, ω , 2θ , η and intensity are extracted from the diffraction data. Peaks extracted from synthetic diffraction images are similar to those of part (d) without removing overlaps with those of the calibrant.

to ensure proper indexing of MgSiO₃ post-perovskite, *i.e.* to avoid confusion due to peak overlap between phases.

For both experiments and simulations, we then calculate the corresponding **G** vectors with *ImageD11* (Wright, 2005). The average cell parameters, sample-to-detector distance, detector tilt and diffraction image centre are optimized again with this software. The final output of the procedure is a file containing a list of **G** vectors. Note that the indexing software (*GrainSpotter*, see below) simulates grain orientations and then scans through the **G** vector database for possible matches, based on **G** vector orientation only. Hence, this original assignment of **G** vector types with *ImageD11* does not affect the final indexing.

2.5. Indexing of individual grains

Indexing of individual grains is performed using *GrainSpotter* (Schmidt, 2014). *GrainSpotter* first generates a number of random grain orientations (here 600 000) and, for each, calculates the corresponding theoretical **G** vectors. For each grain orientation, *GrainSpotter* looks for a possible match between the theoretical **G** vectors and those found in the experiment. If the convergence criteria are met (see details below), the grain is assigned. The procedure is repeated for the 600 000 random orientations. We then remove the assigned **G** vectors from the experimental database and add the new grain to the list of indexed grains. This procedure is repeated 1200 times.

GrainSpotter reduces the available orientation space as the number of trials increases. The choice of 600 000 random orientations appeared to be a good compromise above which *GrainSpotter* did not find any new grains. Twelve hundred *GrainSpotter* iterations is an upper limit above which *GrainSpotter* did not find any new grains. The overall procedure takes about 5 h.

During the indexing, experimental and theoretical **G** vectors match if both fall within a given range in ω , η and 2θ .

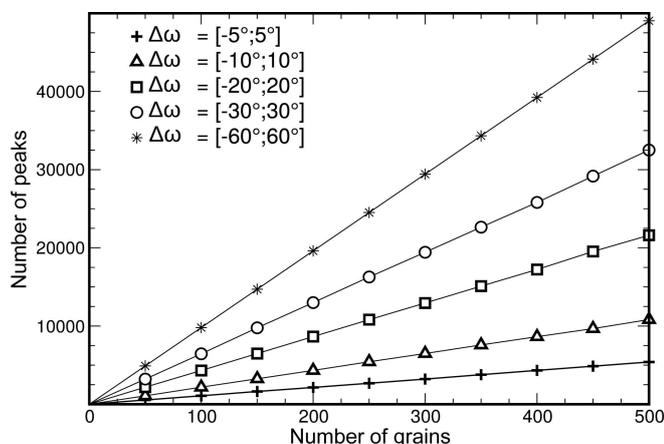


Figure 3 Simulation results: plots of number of peaks *versus* number of grains for $\Delta\omega = [-5^\circ; 5^\circ]$ (crosses), $[-10^\circ; 10^\circ]$ (triangles), $[-20^\circ; 20^\circ]$ (squares), $[-30^\circ; 30^\circ]$ (circles) and $[-60^\circ; 60^\circ]$ (stars).

On the basis of the experimental data and in order to avoid peak overlap, we use $\sigma_{2\theta} = 0.07^\circ$. For ω and η , the uncertainties are estimated from the spread of the experimental diffraction spots. We use a first set of restricted conditions with $\sigma_\eta = 0.1^\circ$ and $\sigma_\omega = 0.5^\circ$, and a second set of extended conditions with $\sigma_\eta = 1.0^\circ$ and $\sigma_\omega = 1.0^\circ$.

In *GrainSpotter*, a grain orientation is accepted when a minimum number of **G** vectors is assigned to the orientation (peak threshold) and when the completeness ratio, which relates the number of expected and found **G** vectors for a given orientation, is higher than a given ratio. We investigate the effect of these criteria on the simulated data by varying the peak threshold between 10 and 30 and the minimum completeness ratio between 20 and 75%. The parameters used for indexing experimental data are based on the simulation results and will be described later.

At the end of the process, *GrainSpotter* provides a list of indexed grains and their associated **G** vectors. For each grain, *GrainSpotter* also calculates the ‘mean internal angle’. This is a descriptor for the quality of the indexed grain orientation, representing the average angle between the theoretical and observed **G** vectors for the reflections associated with a grain. Note that *GrainSpotter* associates a grain with an orientation matrix (*U* matrix) and does not refine the cell parameters (*B* matrix).

The grain position and strain tensor also affect the **G** vector orientations. The *FitAllB* software (Oddershede *et al.*, 2010) is a second-stage program working with outputs from peak searching and *GrainSpotter*. For each grain, on the basis of the *GrainSpotter* indexing, the *FitAllB* algorithm refines the centre-of-mass position, orientation and elastic strain tensor. It can also optimize a number of global parameters relating to the experimental setup (Oddershede *et al.*, 2010). Here, we use the default parameters for *FitAllB*, except for the tolerance for grain refinement (set at 0.0001), the limit for mean internal angle (set at 1) and the minimum number of reflections for each grain (set at 10). At the end of this second refinement stage, each grain is assigned a new orientation matrix, centre-of-mass position and strain tensor.

3. Analysis of simulation results

3.1. Number of **G** vectors

Fig. 3 shows the number of spots found as a function of rotation range $\Delta\omega$ and number of input grains. The number of extracted spots increases linearly with the number of input grains and also increases with the rotation range $\Delta\omega$. For $\Delta\omega = [-5^\circ; 5^\circ]$, $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ and $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$, the numbers of extracted spots for 500 grains are approximately 5000, 32 500 and 49 500, respectively.

The linear increase in the number of extracted spots with the number of grains indicates that peak overlap on the simulated images is not significant in our case. Also note that the simulation results are similar for rotation steps $\delta\omega$ of 0.25 and 1.0° .

3.2. Grain indexing efficiency

In order to validate the indexing procedure, we compare the grains indexed using *GrainSpotter* with the input grains by looking at the product $U_s U_i^{-1}$, where U_s and U_i are the orientation matrices of a starting input grain and an indexed

grain, respectively. The input grain is considered as 'retrieved' by the indexing process if one of the indexed grains matches the following conditions: each diagonal term of $U_s * U_i^{-1}$ is greater than 0.998 and each non-diagonal term is under a threshold of 0.002; we took into account all possible symme-

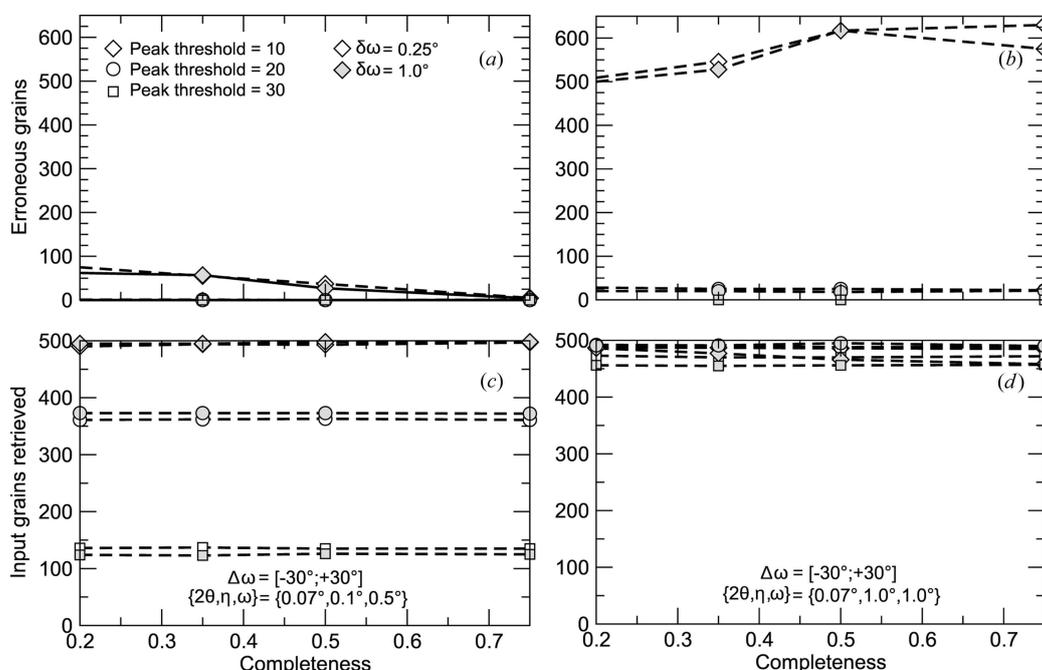


Figure 4 Simulation results: test of indexing capabilities for 500 input grains and $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$. Plots of (a), (b) number of erroneous grains and (c), (d) input grains retrieved versus completeness. $\delta\omega = 0.25^\circ$ (open symbols) and $\delta\omega = 1.0^\circ$ (filled symbols). Peak thresholds: 10 (diamonds), 20 (circles) and 30 (squares). Uncertainties in *GrainSpotter* were set to (a), (b) $\{\sigma_{2\theta}, \sigma_\eta, \sigma_\omega\} = \{0.07^\circ, 0.1^\circ, 0.5^\circ\}$ and (c), (d) $\{\sigma_{2\theta}, \sigma_\eta, \sigma_\omega\} = \{0.07^\circ, 1.0^\circ, 1.0^\circ\}$. See text for more details.

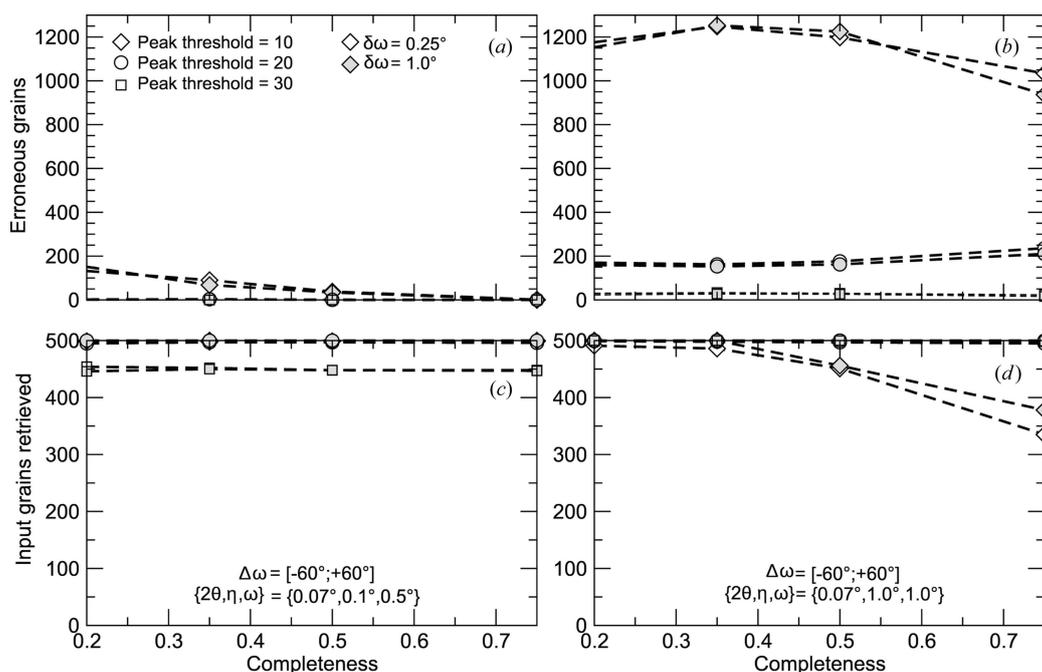


Figure 5 The same as Fig. 4 but with $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$.

Table 1

Simulation results: error estimations for 500 starting random grains after first-stage indexing with *GrainSpotter* and second-stage refinements with *FitAllB*.

Position errors are estimated in the transverse plane (X_sZ_s) and parallel to the compression (Y_s). Indexing parameters are exactly the same as in Fig. 6.

Stage	Parameter	$\Delta\omega$ [-30° ; 30°]	$\Delta\omega$ [-30° ; 30°] and [150° ; 210°]
First	No. of grains indexed	467	484
	Average orientation error	0.19°	0.05°
	Maximum orientation error	0.81°	0.30°
	Average mean internal angle	0.15°	0.07°
	Maximum mean internal angle	0.48°	0.15°
Second	Average orientation error	0.02°	0.02°
	Maximum orientation error	0.19°	0.15°
	Average mean internal angle	0.02°	0.02°
	Maximum mean internal angle	0.16°	0.20°
	Average position error in X_sZ_s	3.3 μm	1.4 μm
	Grains within 10 μm in X_sZ_s	99%	99%
	Grains within 1 μm in X_sZ_s	12%	51%
	Average position error in Y_s	7.7 μm	1.2 μm
	Grains within 10 μm in Y_s	75%	100%
	Grains within 1 μm in Y_s	11%	52%

tries in the orthorhombic system. At the end of the procedure, the indexed grains which are not matched with a starting grain are considered as ‘erroneous’.

Figs. 4 and 5 show the efficiency of the indexing procedure for $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ and $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$. For each, we show the numbers of input grains retrieved and the number of erroneous grains as a function of the indexing parameters. For all cases, the results are similar for rotation steps $\delta\omega$ of 0.25° and 1.0°. Up to 1.0°, the rotation step has little effect on the quality of the indexing. This is important for experiments since, with current setups, collection times with a 1.0° rotation step are a minimum of four times faster than with $\delta\omega = 0.25^\circ$.

For $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ and strict conditions on η and ω (Figs. 4a and 4c), the number of indexed grains depends strongly on the peak threshold. The number of erroneous grains remains low and becomes acceptable (fewer than 50 erroneous grains for 500 input grains) if the completeness ratio is above 50%. Optimal parameters in this case are a peak threshold of 10 and a completeness ratio above 50%. For $\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$ and looser conditions on η and ω (Figs. 4b and 4d), the number of indexed grains depends weakly on the peak threshold. The number of erroneous grains, on the other hand, can become dangerously large (more than 600 erroneous grains for 500 input grains). Optimal parameters in this case are a peak threshold above 20 with little effect of the completeness ratio.

For $\Delta\omega = [-60^\circ; 60^\circ]$ and strict conditions on η and ω (Figs. 5a and 5c), optimal parameters are a peak threshold below 30 and a completeness ratio above 50%. For looser conditions on η and ω (Figs. 5b and 5d), the number of erroneous grains remains large if the peak threshold is below 30. With such a $\Delta\omega$ range, strict conditions on η and ω or a peak threshold above 30 are preferable.

In summary, 95–100% of the input grains can be retrieved with appropriate parameters. For strict conditions on η and ω ,

a low peak threshold is preferable as long as the completeness ratio is sufficiently high. Looser conditions on η and ω also permit a proper indexing but require a higher peak threshold.

3.3. Orientation and position errors

We now test the potential angular and spatial resolution of multigrain crystallography in a DAC. We evaluate the error in the grain orientation by comparing the orientation of an indexed grain with that of the corresponding input grain. To do so, we calculate the relative orientation matrix between the two grains, from which we deduce the orientation error in the indexing. This error evaluation is performed with both orientation matrices, obtained after first-stage indexing (*GrainSpotter*) and second-stage refinement (*FitAllB*) (Fig. 6 and Table 1). This error in the grain orientation will be analysed in comparison with the mean internal angle of the grain (deduced from the indexing or refinement).

With data simulated for single-side data collection ($\Delta\omega = [-30^\circ; 30^\circ]$), the average orientation error is 0.19° after *GrainSpotter* indexing and 0.02° after *FitAllB* refinement. The

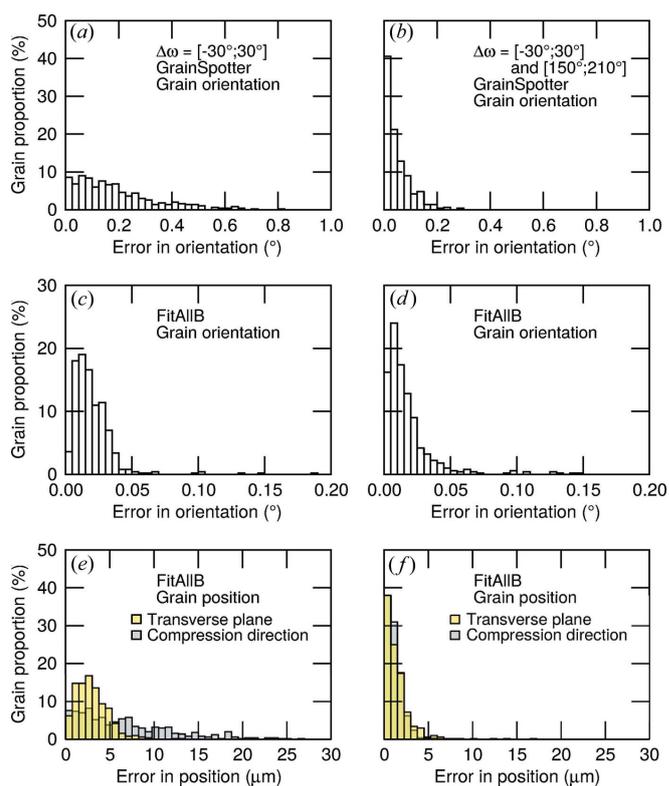


Figure 6 Simulation results: distributions of errors (a), (b) in grain orientation after *GrainSpotter* indexing, (c), (d) in grain orientation after *FitAllB* optimizations and (e), (f) in position after *FitAllB* optimizations. Simulations were performed for data collection on one side in ω [parts (a), (c) and (e)] and with a symmetric ω range [parts (b), (d) and (f)]. Errors in position are plotted in the transverse plane (DAC gasket plane, yellow transparent bars) and along the compression direction (filled grey bars). Indexing parameters are $\{\sigma_{2\theta}, \sigma_\eta, \sigma_\omega\} = \{0.07^\circ, 1.0^\circ, 1.0^\circ\}$ for the one-sided indexing and $\{\sigma_{2\theta}, \sigma_\eta, \sigma_\omega\} = \{0.07^\circ, 0.1^\circ, 0.5^\circ\}$ for the indexing with a symmetric ω range. The rotation step was set to $\delta\omega = 1^\circ$.

Table 2

Indexing results: test of indexing capabilities for 500 input grains and several $\Delta\omega$ ranges (Sim.) and experimental results at 135 GPa (Exp.).

Tolerances for indexing of simulation results: $\{\sigma_{2\theta}, \sigma_{\eta}, \sigma_{\omega}\} = \{0.07^\circ, 1.0^\circ, 1.0^\circ\}$ for single-side data, $\{\sigma_{2\theta}, \sigma_{\eta}, \sigma_{\omega}\} = \{0.07^\circ, 0.1^\circ, 0.5^\circ\}$ for symmetric data. Tolerances for indexing of experimental data: see text.

	$\Delta\omega$	Peak threshold	Grains retrieved	Erroneous grains	G vectors indexed (%)
Sim.	$[-5^\circ; 5^\circ]$	4	197	309	86.3
	$[-10^\circ; 10^\circ]$	7	473	15	90.9
	$[-20^\circ; 20^\circ]$	16	487	3	90.6
	$[-30^\circ; 30^\circ]$	20	491	18	81.6
	$[-60^\circ; 60^\circ]$	30	500	5	82.5
	$[-30^\circ; 30^\circ]$ and $[150^\circ; 210^\circ]$	20	500	40	73.9
Exp.	$[-120^\circ; -65^\circ]$ and $[-60^\circ; 115^\circ]$	20–15	159	Unknown	31.3

corresponding averages of the grains' mean internal angles are 0.15 and 0.02° , respectively. For a symmetric $\Delta\omega$ range ($[-30^\circ; 30^\circ]$ and $[150^\circ; 210^\circ]$), the average orientation error is 0.05° after *GrainSpotter* indexing and 0.02° after *FitAllB* refinement. The corresponding averages of the grains' mean internal angles are 0.07 and 0.02° , respectively.

As for the potential spatial resolution, we recover the distance between the input grain and the corresponding indexed grain along the compression direction and in the transverse plane. With single-side indexing, the average error in the transverse plane is $3.3 \mu\text{m}$, and 99% (12%) of the grains are found within $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) of their original position. Parallel to the compression direction, the average error is $7.7 \mu\text{m}$, and 75% (11%) of the grains are found within $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) of their original position. With a symmetric indexing, the average error in the transverse plane is $1.4 \mu\text{m}$, and 99% (51%) of the grains are found within $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) of their original position. Parallel to the compression direction, the

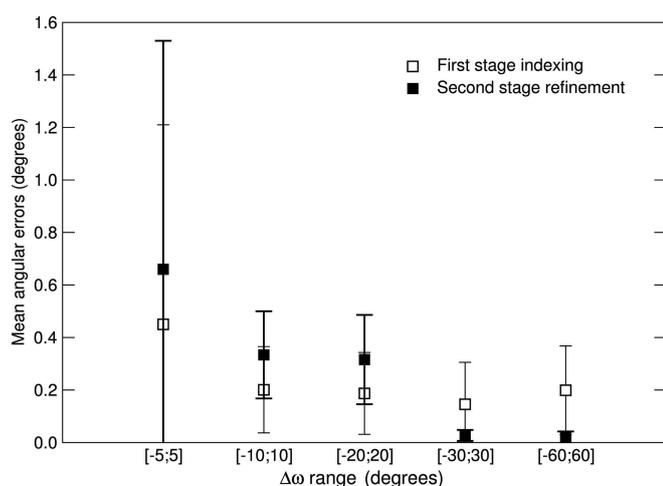


Figure 7

Simulation results: average errors in grain orientation for several $\Delta\omega$ ranges after first-stage *GrainSpotter* indexing (white squares with thin error bars) and second-stage *FitAllB* refinements (black squares with thick error bars). The completeness and uncertainties in *GrainSpotter* were set to 50% and $\{\sigma_{2\theta}, \sigma_{\eta}, \sigma_{\omega}\} = \{0.07^\circ, 1.0^\circ, 1.0^\circ\}$, respectively. Error bars represent two standard deviations from the average value.

average error is $1.2 \mu\text{m}$, and 100% (55%) of the grains are found within $10 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m}$) of their original position. Note, however, that in both cases there are a few outlier grains found far from their original position.

3.4. Effect of rotation range

A DAC limits the rotation range $\Delta\omega$. Hence, we test the effect of $\Delta\omega$ on the indexing (Table 2). Indexing is poor with $\Delta\omega = [-5^\circ; 5^\circ]$, with a lower number of input grains retrieved. For the other ranges, the sample can be indexed with about 80–90% of the **G** vectors assigned.

As shown in Fig. 7, the average error in the grain orientation after *GrainSpotter* indexing depends only weakly on $\Delta\omega$ above $\Delta\omega = [-10^\circ; 10^\circ]$ and is of the order of 0.2° . The *FitAllB* second-stage refinement does not improve the results for $\Delta\omega$ ranges up to $[-20^\circ; 20^\circ]$. For larger $\Delta\omega$, the improvement is significant with average orientation errors of 0.02° (Fig. 7 and Table 1).

4. Indexing of experimental data sets

4.1. Indexing procedure

The indexing of experimental data is based on the simulation results and optimized to increase the number of indexed grains. We use **G** vectors extracted for both $\Delta\omega$ ranges available in the data. We start with **G** vector matching tolerances of $\sigma_{2\theta} = 0.07^\circ$, $\sigma_{\eta} = 0.1^\circ$ and $\sigma_{\omega} = 0.5^\circ$. We perform 400 cycles of *GrainSpotter* indexing with each of the 600 000 random starting orientations. The number of peaks and the completeness threshold are set at 20 peaks and 50%, respectively, allowing the indexing of a first set of well defined grains. The indexed **G** vectors are removed from the list and less well defined grains are found by repeating the procedure with peak thresholds of 18, 16 and 15. The **G** vector matching tolerances are then increased to $\sigma_{2\theta} = 0.07^\circ$, $\sigma_{\eta} = 1.0^\circ$ and $\sigma_{\omega} = 1.0^\circ$ for a final indexing with a peak threshold of 15. At the end of the procedure, all indexed grains in *GrainSpotter* are re-processed through the second-stage refinement in *FitAllB*.

4.2. Number of grains

The experimental diffraction patterns include diffraction from the post-perovskite sample and the platinum pressure calibrant. To avoid mis-indexing of post-perovskite grains, 2θ regions with platinum peaks were entirely removed from the analysis. We also removed 2θ regions where the post-perovskite peaks were not clearly defined.

We then extracted 8598 diffraction spots (Fig. 2d) at 135 GPa. Comparing the number of spots with those from the simulations is not straightforward because of the supplementary shadows introduced by the DAC body, the effects of diamond single-crystal diffraction spots and the limitation in 2θ regions to avoid overlap with the pressure calibrant. A rough estimate predicts between 100 and 200 grains. At the end of the indexing, we had indexed 159 grains.

4.3. Grain orientations

Fig. 8 presents the individual grain orientations plotted as pole figures. They are calculated from the Euler angles of each grain using the *MTEX* software (Bachmann *et al.*, 2010). This information is important for understanding the microstructural properties of post-perovskite at high pressure. A detailed analysis of texture information collected on this data set, however, is beyond the scope of the current paper. Fig. 8 shows a texture with the [100] and [010] axes at approximately 30° from the compression axis.

It is not possible to evaluate orientation errors as was done with the simulations since, in the experiment, the true grain orientations are unknown. The averages of the mean internal angles for the indexed grains are 0.19° for grains indexed with 18 or more peaks and 0.39° for grains indexed with 15–18 peaks.

4.4. Grain positions

In the experiment, the pPv sample was confined within a 50 μm diameter and ~15 μm thickness hole in the DAC gasket. The adjusted positions of the centres of mass of the indexed grains should therefore lie within those limits. The actual results are presented in Fig. 9.

The adjusted centre-of-mass positions of grains indexed with a peak threshold of 18 and above are found to lie mostly within the gasket hole (Fig. 9a). In contrast, grains indexed with a peak threshold between 15 and 17 can be up to 30 μm away from the hole. As in previous DAC studies (Nisir *et al.*, 2012, 2014), the spatial resolution along the compression direction is very poor, with errors of up to 300 μm.

5. Discussion

5.1. Grain retrieval capabilities

The simulations indicate that ~95% of 500 input grains can be successfully indexed with ~80% of the diffraction peaks assigned. For such a number of grains, peak overlap is not significant. Tolerances in η , ω and 2θ for \mathbf{G} vector matching should be set according to the data to avoid confusion between different \mathbf{G} vectors. Other parameters controlling the quality of the indexing are the peak threshold and the completeness ratio. We find that a successful indexing can be obtained by first setting strict parameters and then progressively decreasing the peak threshold and tolerances on η and

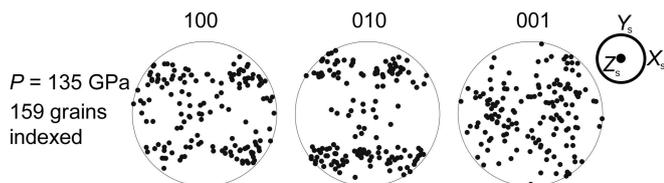


Figure 8 Experimental results: 100, 010 and 001 pole figures representing the orientation of the indexed MgSiO₃ pPv grains at 135 GPa. The compression axis of the DAC is along Y_s and the plane of the gasket is in X_sZ_s. Each dot represents the orientation of a single grain.

ω . The tolerances on 2θ should remain strict to avoid confusion between diffraction lines. This procedure allows the indexing of a first set of well defined and less strained grains with a large number of associated \mathbf{G} vectors. Supplementary collections of less well defined or highly stressed grains are then indexed after removing the assigned \mathbf{G} vectors from the database and lowering the indexing conditions.

In the experimental data at 135 GPa, we indexed 159 grains with an average of 17 peaks per grain, corresponding to ~30% of the diffraction peaks. The weaker performance of the indexing for the experimental data compared with the simulated data set can be attributed to multiple reasons. First, the experimental data are filtered to avoid confusion with the pressure calibrant. Second, the grains in the experiment can move in and out of the incoming X-ray beam while the DAC is being rotated, which was not taken into account in the

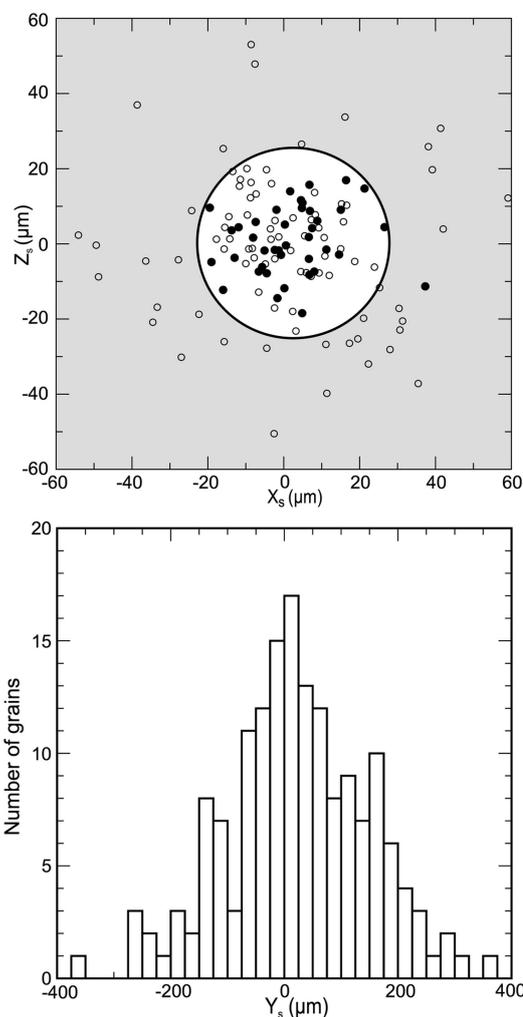


Figure 9 Experimental results: the positions of the 159 pPv grains indexed at 135 GPa. Along X_s and Z_s, the sample is confined by the rhenium gasket (hole diameter 50 μm, represented by the grey shadow as a guide to the eye for the size of the gasket hole). Filled and open circles are the positions of grains indexed with peak thresholds set to 18 and 15, respectively. Along Y_s, the sample is confined between the diamond anvils (~15 μm). The errors in the determination of Y_s grain positions are significant.

simulation. Third, despite our efforts, the DAC itself might have been wobbling on the rotation stage as data were being collected. Fourth, the stress levels in the experiment might be higher than in the simulations, making the indexing more difficult.

5.2. Errors in grain orientations

In the simulations, errors in grain orientation after second-stage *FitAllB* refinements and for sufficient rotation ranges are 0.02° on average and up to 0.19 and 0.15° for single-side and symmetric indexing, respectively. In comparison, the mean internal angles of the indexed grains are 0.02° on average and up to 0.20 and 0.16° , respectively (Table 1). The mean internal angle and the global error in the grain orientation are hence of the same order of magnitude. We did not, however, find a direct correlation between the actual error in the grain orientation and the mean internal angle in the indexing.

Symmetric data collection, which includes Friedel pairs, does improve the accuracy of grain orientation determination. There are still, however, a few grains remaining with an orientation error of up to 0.15° . Hence, symmetric indexing does not fully guarantee better results in orientation.

Another important consequence of this analysis is that the reduced rotation range in a DAC is not a limitation for determining the grain orientation in multigrain crystallography, as long as the parameters are optimized to avoid erroneous grain indexing (Fig. 7). Above rotation ranges of $\Delta\omega = [-20^\circ; 20^\circ]$, the grain orientations are well retrieved.

In the experiment, the averages of the mean internal angles of the indexed grains are 0.19° for grains indexed with 18 or more peaks and 0.39° for grains indexed with 15–18 peaks. The errors in the grain orientation should be of the same order of magnitude. The grain orientation is determined from measurements of multiple **G** vectors well constrained by the diffraction geometry. This allows precise measurements of orientation distributions in the DAC, which can be useful for understanding processes such as plasticity-induced grain rotations or phase transformations.

5.3. Errors in grain positions

From the simulation, we expect average errors of the order of 3.3 and $1.4 \mu\text{m}$ in the transverse plane for single-side and symmetric indexing, respectively. Parallel to the beam, we expect average errors of 7.7 and $1.2 \mu\text{m}$, respectively. Unlike for grain orientation, the simulations indicate that symmetric data collection drastically improves the resolution in grain localization.

In our best simulation, the average error in grain location should be $1.2 \mu\text{m}$ (Fig. 6f). Considering the size of a sample in the DAC, this theoretical resolution might remain insufficient for microstructural studies at high pressure as grain sizes can often reach below $1 \mu\text{m}$. It should be noted, however, that in the best simulation 50% of the grains are located within $1 \mu\text{m}$ (Table 1) and there are developments underway for improving the spatial resolution of multigrain crystallography on beamlines such as ID11 at the ESRF.

In the experimental data, the observed errors in grain localization in the plane of the gasket are larger than those estimated in the simulations (Fig. 9). With a peak threshold of 18, the retrieved grain positions lie mostly within the gasket hole. On the other hand, grains indexed with a peak threshold between 15 and 17 can be up to $30 \mu\text{m}$ away from the hole. Decreasing the peak threshold decreases the resolution in grain localization. The average mean internal angle for grains with a peak threshold above 18 is 0.19° , while that for grains indexed with 15–17 **G** vectors is 0.39° . Hence, there is a correlation between the mean internal angle of an indexed grain and the capability of retrieving its position. As in previous DAC studies (Nisr *et al.*, 2012, 2014), the spatial resolution along the compression direction is very poor, with errors of up to $300 \mu\text{m}$ (ten times larger than estimated from the simulations).

A minimum of 12 observables are necessary to retrieve grain orientation (three parameters), position (three parameters) and strain tensors (six parameters). Each **G** vector provides three observables. In theory, four independent **G** vectors could be sufficient to invert the full grain properties. As shown in Fig. 9, experimental errors and non-independent sets of diffraction peaks greatly increase this threshold.

The reasons for the loss of spatial resolution in the experiment *versus* the simulation are not clear but may be purely mechanical, such as a motion of the ω -rotation axis or a wobble of the DAC and, hence, of the sample with rotation. The spatial resolution along the compression direction may be improved by collecting diffraction data in a radial geometry in addition to the conventional axial diffraction geometry. Note, however, that the average resolution found in the simulations is $\sim 1 \mu\text{m}$. This is larger than the crystal size in a DAC experiment and hence might be of limited use. The analysis of experimental data, based on a symmetric indexing, indicates that the actual errors in the grain positions are larger, of the order of $30 \mu\text{m}$. As it stands, this spatial resolution may not be sufficient for microstructural studies in a DAC.

5.4. Effect of rotation range and step

From the simulations, we find that a rotation range $\Delta\omega$ between 20 and 120° and rotation step of $\delta\omega = 1^\circ$ is sufficient for indexing at least 500 pPv grains in a DAC at 135 GPa. With rotation ranges up to 40° , the expected error in grain orientation is well below 1° . For rotation ranges above 40° , the expected orientation error for each grain is below 0.1° . This is important when designing multigrain crystallography DAC experiments, as increasing the rotation range is geometrically difficult.

We find that $\delta\omega$ can be increased to 1° as long as peak overlap in ω is not significant. With most current beamline designs, data collection for small $\delta\omega$ steps is time consuming. As shown here, this is not an issue for grain orientation determination. The experimental setups, however, could be greatly improved by the use of continuous data collection during sample rotation, as for some tomography experiments. This would greatly enhance data-collection times and also the

resolution of the method. Indeed, in the analysis, some images are lost owing to the high background of a diamond single-crystal spot. The impact of diamond single-crystal spots would be limited with shorter rotation intervals. Moreover, collection over smaller rotation intervals would allow the calculation of local median images for limited ranges of rotation, and hence improve the efficiency of background removal.

6. Conclusion

High-pressure experiment samples are typically of the order of 10–100 μm overall with micrometre-sized individual grains. Such small samples lead to spotty diffraction patterns. This limitation is generally regarded as a flaw in high-pressure studies. Here, we use both simulations and experiments to demonstrate that multigrain crystallography can make constructive use of these spotty diffraction patterns for high-pressure research. The method allows the indexing of hundreds of grains at pressures well above 100 GPa and determines their orientation matrices within $\sim 0.2\text{--}0.4^\circ$.

The spatial resolution, on the other hand, is weaker. Simulations indicate that current experimental setups with data collection on a symmetric ω range can lead to a 1.2–1.4 μm theoretical resolution in the grain position. The analysis of actual experimental data, however, shows that the true resolution is much weaker. In any case, sample grain sizes in experiments under extreme conditions can often be below 1 μm . We thus expect that, as it stands, the spatial resolution of multigrain XRD might be too weak for full microstructural studies at high pressure, including spatial/topotactic relations.

According to simulations, a rotation range $\Delta\omega$ of 40° and a rotation step $\delta\omega$ of 1° are sufficient to index nearly all of 500 pPv grains in a DAC at 135 GPa, with good results concerning the orientations of the indexed grains. The limited range of rotation in DAC experiments is not limiting while trying to index a sample grain by grain and decipher their orientations. This will be useful for multiple studies, such as the search for new high-pressure phases or the analysis of microstructures and textures induced by phase transformations or plastic deformation.

According to our results, a good indexing strategy, and the most successful, involves recovering the most complete and less strained grains first by setting strict parameters on the **G** vector locations, completeness ratio and number of peaks per grain. One can then successively attempt to extract the less complete and potentially less defined grains.

Strains in each individual crystallite were included in the simulation (§2.2) but we did not investigate the capability of multigrain XRD for retrieving strain tensors in detail. The present study also did not account for the complicated background that can occur in DAC experiments, such as a supplementary powder or amorphous signal in the data set. This would have an effect on peak detection and probably explain some of the disagreement between the performance of the indexing on experimental and simulated data. These could be the focus of a further study.

Supplementary information attached to this paper includes the input files for *PolyXSim* and the peaks extracted from the experimental data at 135 GPa, along with the *ImageD11* input file for calibration. These are provided as a reference data set to the community for the development of algorithms and methods related to multigrain crystallography at high pressure.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Université de Lille, the Région Hauts-de-France and the PNP programme of the CNRS/INSU for their financial support. The authors wish to thank the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for the allocation of beamtime on ID11, the ESRF high-pressure sample environment group for their support, M. Hanfland from beamline ID09 at ESRF for the use of his off-line laser, all the contributors to the development of the *Fable* package, the two anonymous reviewers for their comments, and J. Bernier, J. Oddershede and A. Rosa for fruitful discussions. GR is grateful for partial support from the French State through the programme ‘Investment in the Future’ operated by the National Research Agency (ANR), grant No. ANR-11-LABX-0008-01, LabEx-DAMAS.

References

- Bachmann, F., Hielscher, R., Jupp, P. E., Pantleon, W., Schaebe, H. & Wegert, E. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 1338–1355.
- Barton, N. R. & Bernier, J. V. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 1145–1155.
- Bernier, J. V., Barton, N. R., Lienert, U. & Miller, M. P. (2011). *J. Strain Anal. Eng. Des.* **46**, 527–547.
- Dewaele, A., Loubeyre, P. & Mezouar, M. (2004). *Phys. Rev. B*, **70**, 094112.
- Edmiston, J. K., Barton, N. R., Bernier, J. V., Johnson, G. C. & Steigmann, D. J. (2011). *J. Appl. Cryst.* **44**, 299–312.
- Finkelstein, G. J., Dera, P. K., Jahn, S., Oganov, A. R., Holl, C. M., Meng, Y. & Duffy, T. S. (2014). *Am. Mineral.* **99**, 35–43.
- Hammersley, A. P. (2016). *J. Appl. Cryst.* **49**, 646–652.
- Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Hanfland, M., Fitch, A. N. & Hausermann, D. (1996). *High Pressure Res.* **14**, 235–248.
- Ice, G. E., Dera, P., Liu, W. & Mao, H.-k. (2005). *J. Synchrotron Rad.* **12**, 608–617.
- Juul, N. Y., Winther, G., Dale, D., Koker, M. K. A., Shade, P. & Oddershede, J. (2016). *Scr. Mater.* **120**, 1–4.
- Labiche, J., Mathon, O., Pascarelli, S., Newton, M. A., Ferre, G. G., Curfs, C., Vaughan, G., Homs, A. & Carreiras, D. F. (2007). *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 091301.
- Le Page, Y. & Gabe, E. J. (1979). *J. Appl. Cryst.* **12**, 464–466.
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H., Schultz, A. S. & Richardson, J. W. Jr (1997). *J. Appl. Phys.* **81**, 594–600.
- Margulies, L. (2001). *Science*, **291**, 2392–2394.
- Martins, R. V., Margulies, L., Schmidt, S., Poulsen, H. F. & Leffers, T. (2004). *Mater. Sci. Eng. A*, **387–389**, 84–88.
- Merkel, S., Wenk, H. R., Shu, J., Shen, G., Gillet, P., Mao, H.-k. & Hemley, R. J. (2002). *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **107**, ECV3.
- Nisr, C., Ribárik, G., Ungár, T., Vaughan, G. B. M., Cordier, P. & Merkel, S. (2012). *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **117**, B03201.
- Nisr, C., Ribárik, G., Ungár, T., Vaughan, G. B. M. & Merkel, S. (2014). *High Pressure Res.* **34**, 158–166.
- Oddershede, J., Schmidt, S., Poulsen, H. F., Sørensen, H. O., Wright, J. & Reimers, W. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 539–549.
- Offerman, S. E. & Sharma, H. (2012). *C. R. Phys.* **13**, 268–279.

- Poulsen, H. F., Fu, X., Knudsen, E., Lauridsen, E. M., Margulies, L. & Schmidt, S. (2004). *Mater. Sci. Forum*, **467–470**, 1363–1372.
- Poulsen, H. F., Nielsen, S. F., Lauridsen, E. M., Schmidt, S., Suter, R. M., Lienert, U., Margulies, L., Lorentzen, T. & Juul Jensen, D. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 751–756.
- Rosa, A. D., Hilairat, N., Ghosh, S., Garbarino, G., Jacobs, J., Perrillat, J.-P., Vaughan, G. & Merkel, S. (2015). *J. Appl. Cryst.* **48**, 1346–1354.
- Schmidt, S. (2014). *J. Appl. Cryst.* **47**, 276–284.
- Schmidt, S., Poulsen, H. F. & Vaughan, G. B. M. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 326–332.
- Schuren, J. C., Shade, P. A., Bernier, J. V., Li, S. F., Blank, B., Lind, J., Kenesei, P., Lienert, U., Suter, R. M., Turner, T. J. M., Dimiduk, D. & Almer, J. (2015). *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **19**, 235–244.
- Sharma, H., Huizenga, R. M. & Offerman, S. E. (2012a). *J. Appl. Cryst.* **45**, 693–704.
- Sharma, H., Huizenga, R. M. & Offerman, S. E. (2012b). *J. Appl. Cryst.* **45**, 705–718.
- Sørensen, H. O., Schmidt, S., Wright, J. P., Vaughan, G. B. M., Techert, S., Garman, E. F., Oddershede, J., Davaasambu, J., Paithankar, K. S., Gundlach, C. & Poulsen, H. F. (2012). *Z. Kristallogr.* **227**, 63–78.
- Townsend, J. P., Tsuchiya, J., Bina, C. R. & Jacobsen, S. D. (2015). *Phys. Earth Planet. Inter.* **244**, 42–48.
- Vaughan, G., Schmidt, S. & Poulsen, H. F. (2004). *Z. Kristallogr.* **219**, 813–825.
- Wang, L., Li, M., Almer, J., Bieler, T. & Barabash, R. (2013). *Front. Mater. Sci.* **7**, 156–169.
- Wright, J. (2005). *ImageD11*, <https://sourceforge.net/projects/fable/files/ImageD11/>.
- Zhang, L., Meng, Y., Dera, P., Yang, W., Mao, W. L. & Mao, H.-k. (2013). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **110**, 6292–6295.

Bibliographie

- Akaogi, M., Shirako, Y., Kojitani, H., Nagakari, T., Yusa, H., and Yamaura, K. (2014). High-pressure transitions in NaZnF_3 and NaMnF_3 perovskites, and crystal-chemical characteristics of perovskite-postperovskite transitions in ABX_3 fluorides and oxides. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 228 :160–169.
- Akber-Knutson, S., Steinle-Neumann, G., and Asimow, P. D. (2005). Effect of al on the sharpness of the MgSiO_3 perovskite to post-perovskite phase transition : Effect of al on mgsio_3 . *Geophysical Research Letters*, 32(14).
- Akimoto, S.-i. and Fujisawa, H. (1966). Olivine-spinel transition in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ at 800°C . *Earth and Planetary Science Letters*, 1(4) :237–240.
- Ammann, M., Brodholt, J., Wookey, J., and Dobson, D. (2010). First-principles constraints on diffusion in lower-mantle minerals and a weak D'' layer. *Nature*, 465(7297) :462.
- Andrault, D., Fiquet, G., Itie, J.-P., Richet, P., Gillet, P., Hausermann, D., and Hanfland, M. (1998). Thermal pressure in the laser-heated diamond-anvil cell : an x-ray diffraction study. *European Journal of Mineralogy-Ohne Beihefte*, 10(5) :931–940.
- Andrault, D., Muñoz, M., Bolfan-Casanova, N., Guignot, N., Perrillat, J.-P., Aquilanti, G., and Pascarelli, S. (2010). Experimental evidence for perovskite and post-perovskite coexistence throughout the whole D'' region. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(1) :90–96.
- Anzellini, S., Dewaele, A., Mezouar, M., Loubeyre, P., and Morard, G. (2013). Melting of iron at earth's inner core boundary based on fast x-ray diffraction. *Science*, 340(6131) :464–466.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. i : General theory. *The Journal of chemical physics*, 7(12) :1103–1112.
- Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *The Journal of chemical physics*, 8(2) :212–224.
- Avrami, M. (1941). Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. iii. *The Journal of chemical physics*, 9(2) :177–184.
- Bachmann, F., Hielscher, R., Jupp, P. E., Pantleon, W., Schaeben, H., and Wegert, E. (2010a). Inferential statistics of electron backscatter diffraction data from within individual crystalline grains. *Journal of Applied Crystallography*, 43(6) :1338–1355.
- Bachmann, F., Hielscher, R., and Schaeben, H. (2010b). Texture analysis with MTEX—free and open source software toolbox. *Solid State Phenomena*, 160 :63–68.
- Barton, N. R. and Bernier, J. V. (2012). A method for intragranular orientation and lattice strain distribution determination. *Journal of Applied Crystallography*, 45(6) :1145–1155.

- Basinski, Z. (1957). The instability of plastic flow of metals at very low temperatures. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 240, pages 229–242. The Royal Society.
- Basinski, Z. (1959). Thermally activated glide in face-centred cubic metals and its application to the theory of strain hardening. *Philosophical Magazine*, 4(40) :393–432.
- Benedetti, L. R. and Loubeyre, P. (2004). Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Research*.
- Bernal, F. L., Yusenkov, K. V., Sottmann, J., Drathen, C., Guignard, J., Løvvik, O. M., Crichton, W. A., and Margadonna, S. (2014). Perovskite to postperovskite transition in NaFeF_3 . *Inorganic Chemistry*, 53(22) :12205–12214.
- Bernier, J. V., Barton, N. R., Lienert, U., and Miller, M. P. (2011). Far-field high-energy diffraction microscopy : A tool for intergranular orientation and strain analysis. *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, 46(7) :527–547.
- Birch, F. (1952). Elasticity and constitution of the earth's interior. *Journal of Geophysical Research*, 57(2) :227–286.
- Boehler, R. (2006). New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. *Review of Scientific Instruments*, 77(11) :115103.
- Boehler, R. and Chopelas, A. (1991). A new approach to laser heating in high pressure mineral physics. *Geophysical Research Letters*.
- Boioli, F., Carrez, P., Cordier, P., Devincere, B., Gouriet, K., Hirel, P., Kraych, A., and Ritterbex, S. (2017). Pure climb creep mechanism drives flow in earth's lower mantle. *Science Advances*, 3(3) :e1601958.
- Bragg, W. L. (1912). The specular reflection of x-rays. *Nature*.
- Buerger, M. (1951). Phase transformations in solids. *John Wiley*, page 183.
- Bullen, K. (1950). An earth model based on a compressibility-pressure hypothesis. *Geophysical Journal International*, 6(s1) :50–59.
- Bunge, H. (1969). *Mathematische methoden der texturanalyse*. Akad.-Verlag.
- Busing, W. R. and Levy, H. A. (1967). Angle calculations for 3-and 4-circle x-ray and neutron diffractometers. *Acta Crystallographica*, 22(4) :457–464.
- Cai, Y., Wei, Y., Ming, X., Du, F., Meng, X., Wang, C., and Chen, G. (2011). Prediction of the phase transition from ferromagnetic perovskite to non-magnetic post-perovskite in SrRuO_3 : A first-principles study. *Solid State Communications*, 151(10) :798–801.
- Caracas, R. (2005). Effect of chemistry on the stability and elasticity of the perovskite and post-perovskite phases in the $\text{MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system and implications for the lowermost mantle. *Geophysical Research Letters*, 32(16).
- Carlson, W. D. (1983). Aragonite-calcite nucleation kinetics : an application and extension of avrami transformation theory. *The Journal of Geology*, 91(1) :57–71.
- Carlson, W. D. and Rosenfeld, J. L. (1981). Optical determination of topotactic aragonite-calcite growth kinetics : metamorphic implications. *The Journal of Geology*, 89(5) :615–638.
- Catalli, K., Shim, S. ., and Prakapenka, V. (2009). Thickness and clapeyron slope of the post-perovskite boundary. *Nature*, 462(7274) :782–785.
- Cheng, J.-G., Zhou, J.-S., and Goodenough, J. B. (2010). Stress-induced perovskite to post-perovskite transition in CaIrO_3 at room temperature. *Physical Review B*, 82(13).

- Chervin, J., Canny, B., Besson, J., and Pruzan, P. (1995). A diamond anvil cell for ir microscopy. *Review of scientific instruments*, 66(3) :2595–2598.
- Christian, J. (1975). *Transformations in metals and alloys*, Pergamon, New York.
- Cobden, L. and Thomas, C. (2013). The origin of D'' reflections : A systematic study of seismic array data sets. *Geophysical Journal International*, 194(2) :1091–1118.
- Cobden, L., Thomas, C., and Trampert, J. (2015). Seismic detection of post-perovskite inside the earth. In *The Earth's Heterogeneous Mantle*, pages 391–440. Springer.
- Cottaar, S., Li, M., McNamara, A. K., Romanowicz, B., and Wenk, H.-R. (2014). Synthetic seismic anisotropy models within a slab impinging on the core–mantle boundary. *Geophysical Journal International*, 199(1) :164–177.
- Davies, D., Goes, S., and Lau, H. (2015). Thermally dominated deep mantle LLSVPs : a review. In *The Earth's Heterogeneous Mantle*, pages 441–477. Springer.
- Debye, P. (1912). Zur theorie der spezifischen wärmen. *Annalen der Physik*, 344(14) :789–839.
- Dewaele, A., Belonoshko, A. B., Garbarino, G., Ocelli, F., Bouvier, P., Hanfland, M., and Mezouar, M. (2012). High pressure high temperature equation of state of KCl and KBr. *Physical Review B*, 85(21) :214105.
- Dewaele, A., Loubeyre, P., and Mezouar, M. (2004). Equations of state of six metals above 94 GPa. *Physical Review B*, 70(9).
- Diedrich, T., Sharp, T., Leinenweber, K., and Holloway, J. (2009). The effect of small amounts of H₃O on olivine to ringwoodite transformation growth rates and implications for subduction of metastable olivine. *Chemical Geology*, 262(1) :87–99.
- Dobson, D., McCormack, R., Hunt, S., Ammann, M., Weidner, D., Li, L., and Wang, L. (2012). The relative strength of perovskite and post-perovskite NaCoF₃. *Mineralogical Magazine*, 76(4) :925–932.
- Dobson, D. P., Hunt, S. A., Lindsay-Scott, A., and Wood, I. G. (2011). Towards better analogues for MgSiO₃ post-perovskite : NaCoF₃ and NaNiF₃, two new recoverable fluoride post-perovskites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 189(3) :171–175.
- Dobson, D. P., Miyajima, N., Nestola, F., Alvaro, M., Casati, N., Liebske, C., Wood, I. G., and Walker, A. M. (2013). Strong inheritance of texture between perovskite and post-perovskite in the D'' layer. *Nature Geoscience*, 6(7) :575–578.
- Dubrovinskaia, N. and Dubrovinsky, L. (2003). Whole-cell heater for the diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 74(7) :3433–3437.
- Durand, S., Chambat, F., Matas, J., and Ricard, Y. (2012). Constraining the kinetics of mantle phase changes with seismic data. *Geophysical Journal International*, 189(3) :1557–1564.
- Dziewonski, A. M. and Anderson, D. L. (1981). Preliminary reference earth model. *Physics of the earth and planetary interiors*, 25(4) :297–356.
- Edmiston, J. K., Barton, N. R., Bernier, J. V. and Johnson, G. C., and Steigmann, D. J. (2011). Precision of lattice strain and orientation measurements using high-energy monochromatic x-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 36 :299–312.
- Eyring, H. (1936). Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of chemical physics*, 4(4) :283–291.
- Fang, C.-M. and Ahuja, R. (2006). Structures and stability of ABO₃ orthorhombic perovskites at the Earth's mantle conditions from first-principles theory. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 157(1-2) :1–7.

- Fujino, K., Nishio-Hamane, D., Suzuki, K., Izumi, H., Seto, Y., and Nagai, T. (2009). Stability of the perovskite structure and possibility of the transition to the post-perovskite structure in CaSiO_3 , FeSiO_3 , MnSiO_3 and CoSiO_3 . *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 177(3-4) :147–151.
- G. Fiquet, P. Richet, G. M. (1999). High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel. *Physics and Chemistry of Minerals*.
- Garnero, E. J. and Helmburger, D. V. (1995). A very slow basal layer underlying large-scale low-velocity anomalies in the lower mantle beneath the Pacific : evidence from core phases. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 91(1-3) :161–176.
- Garnero, E. J. and McNamara, A. K. (2008). Structure and dynamics of earth's lower mantle. *science*, 320(5876) :626–628.
- Gérard, Y. (1987). *Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite*. PhD thesis, Université Rennes 1.
- Gillet, P., Sautter, V., Harris, J., Reynard, B., Harte, B., and Kunz, M. (2002). Raman spectroscopic study of garnet inclusions in diamonds from the mantle transition zone. *American Mineralogist*, 87(2-3) :312–317.
- Goryaeva, A. (2016). *Modélisation à l'échelle atomique des dislocations et de la plasticité dans la post-perovskite MgSiO_3* . PhD thesis, Lille 1.
- Green, D. and Ringwood, A. (1963). Mineral assemblages in a model mantle composition. *Journal of Geophysical Research*, 68(3) :937–945.
- Grocholski, B., Catalli, K., Shim, S.-H., and Prakapenka, V. (2012). Mineralogical effects on the detectability of the postperovskite boundary. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109(7) :2275–2279.
- Grüneisen, E. (1912). Theorie des festen zustandes einatomiger elemente. *Annalen der Physik*, 344(12) :257–306.
- Guignot, N., Andrault, D., Morard, G., Bolfan-Casanova, N., and Mezouar, M. (2007). Thermoelastic properties of post-perovskite phase MgSiO_3 determined experimentally at core-mantle boundary P-T conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(1-2) :162–168.
- Hammersley, A. P., Svensson, S. O., Hanfland, M., Fitch, A. N., and Hausermann, D. (1996). Two-dimensional detector software : From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Research*, 14 :235–248.
- Harris, J., Hutchison, M. T., Hursthouse, M., Light, M., and Harte, B. (1997). A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower-mantle diamonds. *Nature*, 387(6632) :486–488.
- Hernlund, J. W., Thomas, C., and Tackley, P. J. (2005). A doubling of the post perovskite phase boundary and structure of the earth's lowermost mantle. *Nature*, 434(7035) :882.
- Hirose, K. (2005). Clapeyron slope of the post-perovskite phase transition in CaIrO_3 . *Geophysical Research Letters*, 32(13).
- Hirose, K., Sinmyo, R., Sata, N., and Ohishi, Y. (2006). Determination of post-perovskite phase transition boundary in MgSiO_3 using Au and MgO pressure standards : post-perovskite phase transition boundary. *Geophysical Research Letters*, 33(1).
- Hunt, S. A., Walker, A. M., and Mariani, E. (2016). In-situ measurement of texture development rate in CaIrO_3 post-perovskite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 257 :91–104.
- Hustoft, J., Catalli, K., Shim, S.-H., Kubo, A., Prakapenka, V. B., and Kunz, M. (2008). Equation of state of NaMgF_3 postperovskite : Implication for the seismic velocity changes in the D'' region. *Geophysical Research Letters*, 35(10).

- Ice, G. E., Dera, P., Liu, W., and Mao, H.-k. (2005). Adapting polychromatic X-ray microdiffraction techniques to high-pressure research : energy scan approach. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(5) :608–617.
- Itaka, T., Hirose, K., Kawamura, K., and Murakami, M. (2004). The elasticity of the MgSiO₃ post-perovskite phase in the earth's lowermost mantle. *Nature*, 430(6998) :442–445.
- Ita, J. and Stixrude, L. (1992). Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 97(B5) :6849–6866.
- Jackson, I. (2007). 2.17 : Properties of rocks and minerals : physical origins of anelasticity and attenuation in rock. *Treatise on Geophysics, Mineral Physics*, 2 :493–525.
- Jamieson, J., Fritz, J., and Manghnani, M. (1982). Pressure measurement at high temperature in x-ray diffraction studies : gold as a primary standard. *High-pressure research in Geophysics*, 12 :27–48.
- Jayaraman, A. (1983). Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, 55(1) :65–108.
- Jena, A. and Chaturvedi, M. (1992). *Phase transformation in materials*. Prentice Hall.
- Juul, N. Y., Winther, G., Dale, D., Margaret K.A. Koker, P. S., and Oddershede, J. (2016). Elastic interaction between twins during tensile deformation of austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*, page 120.
- Karato, S.-i. and Karki, B. B. (2001). Origin of lateral variation of seismic wave velocities and density in the deep mantle. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 106(B10) :21771–21783.
- Karato, S.-i. and Wu, P. (1993). Rheology of the upper mantle : a synthesis. *Science*, 260(5109) :771–778.
- Kauzmann, W. (1941). Flow of solid metals from the standpoint of the chemical-rate theory. *Trans. AIME*, 143 :57–83.
- Kieffer, S. W. (1979). Thermodynamics and lattice vibrations of minerals : 1. mineral heat capacities and their relationships to simple lattice vibrational models. *Reviews of Geophysics*, 17(1) :1–19.
- Klotz, S., Chervin, J., Munsch, P., and Le Marchand, G. (2009). Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(7) :075413.
- Kojitani, H., Shirako, Y., and Akaogi, M. (2007). Post-perovskite phase transition in CaRuO₃. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 165(3) :127–134.
- Kubo, A., Kiefer, B., Shim, S.-H., Shen, G., Prakapenka, V. B., and Duffy, T. S. (2008). Rietveld structure refinement of MgGeO₃ post-perovskite phase to 1 Mbar. *American Mineralogist*, 93(7) :965–976.
- Kubo, T., Ohtani, E., and Funakoshi, K.-i. (2004). Nucleation and growth kinetics of the α - β transformation in Mg₂SiO₄ determined by in situ synchrotron powder X-ray diffraction. *American Mineralogist*, 89(2-3) :285–293.
- Labiche, J. ., Mathon, O., Pascarelli, S., Newton, M. A., Ferre, G. G., Curfs, C., Vaughan, G., Homs, A., and Carreiras, D. F. (2007). Invited article : 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. *Review of Scientific Instruments*, 78(9).
- Lauridsen, E. M., Schmidt, S., Suter, R., and Poulsen, H. F. (2001). Tracking : a method for structural characterization of grains in powders or polycrystals. *Journal of applied crystallography*, 34(6) :744–750.
- Lay, T., Heinz, D., Ishii, M., Shim, S.-H., Tsuchiya, J., Tsuchiya, T., Wentzcovitch, R., and Yuen, D. (2004). Multi-disciplinary impact of the deep mantle post-perovskite phase transition.

- Lay, T., Hernlund, J., and Buffett, B. A. (2008). Core–mantle boundary heat flow. *Nature geoscience*, 1(1) :25–32.
- Lay, T., Hernlund, J., Garnero, E. J., and Thorne, M. S. (2006). A post-perovskite lens and D'' heat flux beneath the central Pacific. *science*, 314(5803) :1272–1276.
- Le Page, Y. and Gabe (1979). E.j. *Journal of Applied Crystallography*, 12 :454–466.
- Liermann, H.-P., Konôpková, Z., Morgenroth, W., Glazyrin, K., Bednarčík, J., McBride, E. E., Petitgirard, S., Delitz, J. T., Wendt, M., Bican, Y., Ehnes, A., Schwark, I., Rothkirch, A., Tischer, M., Heuer, J., Schulte-Schrepping, H., Kracht, T., and Franz, H. (2015). The Extreme Conditions Beamline P02.2 and the Extreme Conditions Science Infrastructure at PETRA III. *Journal of Synchrotron Radiation*, 22(4) :908–924.
- Lindsay-Scott, A., Dobson, D., Nestola, F., Alvaro, M., Casati, N., Liebske, C., Knight, K. S., Smith, R. I., and Wood, I. G. (2014). Time-of-flight neutron powder diffraction with milligram samples : the crystal structures of NaCoF₃ and NaNiF₃ post-perovskites. *Journal of Applied Crystallography*, 47(6) :1939–1947.
- Liu, F., Sommer, F., Bos, C., and Mittemeijer, E. (2007). Analysis of solid state phase transformation kinetics : models and recipes. *International materials reviews*, 52(4) :193–212.
- Liu, H.-Z. (2005). Octahedral tilting evolution and phase transition in orthorhombic NaMgF₃ perovskite under pressure. *Geophysical Research Letters*, 32(4).
- Lutterotti, L. (1997). Maud, material analysis using diffraction. 2008.
- Madon, M. and Gillet, P. (1984). A theoretical approach to the kinetics of calcite / aragonite transition : application to laboratory experiments. *Earth and planetary science letters*, 67(3) :400–414.
- Mainprice, D. (2010). 2.16 seismic anisotropy of the deep earth from a mineral and rock physics perspective. *Mineral Physics : Treatise on Geophysics*, page 437.
- Mainprice, D., Barruol, G., and Ismail, W. B. (2000). The seismic anisotropy of the earth's mantle : from single crystal to polycrystal. *Earth's Deep Interior : Mineral physics and tomography from the atomic to the global scale*, pages 237–264.
- Mainprice, D., Tommasi, A., Ferré, D., Carrez, P., and Cordier, P. (2008). Predicted glide systems and crystal preferred orientations of polycrystalline silicate mg-perovskite at high pressure : Implications for the seismic anisotropy in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 271(1) :135–144.
- Maniguet, L. (2013). Principes de base et évolutions du meb.
- Manthilake, M. A. G. M., de Koker, N., and Frost, D. J. (2011). Thermal conductivity of CaGeO₃ perovskite at high pressure : thermal conductivity of CaGeO₃ perovskite. *Geophysical Research Letters*, 38(8).
- Mao, W. L., Meng, Y., Shen, G., Prakapenka, V. B., Campbell, A. J., Heinz, D. L., Shu, J., Caracas, R., Cohen, R. E., Fei, Y., and others (2005). Iron-rich silicates in the earth's D'' layer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(28) :9751–9753.
- Mao, W. L., Shen, G., Prakapenka, V. B., Meng, Y., Campbell, A. J., Heinz, D. L., Shu, J., Hemley, R. J., and Mao, H.-k. (2004). Ferromagnesian postperovskite silicates in the D'' layer of the earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(45) :15867–15869.
- Margulies, L., Winther, G., and Poulsen, H. F. (2001). In situ measurement of grain rotation during deformation of polycrystals. *Science*, 291(5512) :2392–2394.
- Martin, C. D., Crichton, W. A., Liu, H., Prakapenka, V., Chen, J., and Parise, J. B. (2006a). Phase transitions and compressibility of NaMgF₃ neighborite in perovskite and post-perovskite related structures. *Geophysical Research Letters*, 33(11).

- Martin, C. D., Crichton, W. A., Liu, H., Prakapenka, V., Chen, J., and Parise, J. B. (2006b). Rietveld structure refinement of perovskite and post-perovskite phases of NaMgF_3 neighborite at high pressures. *American Mineralogist*, 91(10) :1703–1706.
- Martin, C. D. and Parise, J. B. (2008). Structure constraints and instability leading to the post-perovskite phase transition of MgSiO_3 . *Earth and Planetary Science Letters*, 265(3) :630–640.
- Martins, R. V., Margulies, L., Schmidt, S., Poulsen, H. F., and Leffers, T. (2004). Simultaneous measurement of the strain tensor of 10 individual grains embedded in an Al tensile sample. *Materials Science and Engineering A*, 387-389 :84 – 88. 13th International Conference on the Strength of Materials.
- Matar, S. F., Demazeau, G., and Largeteau, A. (2008). Ab initio investigation of perovskite and post-perovskite CaPtO_3 . *Chemical Physics*, 352(1-3) :92–96.
- Matsui, M. (2010). High temperature and high pressure equation of state of gold. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 215.
- Matsui, M., Ito, E., Katsura, T., Yamazaki, D., Yoshino, T., Yokoyama, A., and Funakoshi, K.-i. (2009). The temperature-pressure-volume equation of state of platinum. *Journal of Applied Physics*, 105(1) :013505.
- McDonough, W. F. and Rudnick, R. L. (1998). Mineralogy and composition of the upper mantle. *Reviews in mineralogy*, 37 :139–164.
- McNamara, A. K., Van Keken, P. E., and Karato, S.-I. (2002). Development of anisotropic structure in the earth's lower mantle by solid-state convection. *Nature*, 416(6878) :310–314.
- McNamara, A. K., van Keken, P. E., and Karato, S.-I. (2003). Development of finite strain in the convecting lower mantle and its implications for seismic anisotropy. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 108(B5).
- Merkel, S., Hemley, R. J., and kwang Mao, H. (1999). Finite-element modeling of diamond deformation at multimegabar pressures. *Applied Physics Letters*.
- Merkel, S., Hemley, R. J., kwang Mao, H., and Teter, D. M. (2000). Finite-element modeling and ab initio calculations of megabar stresses in the diamond anvil cell. *Science and Technology of High Pressure, Proceedings of the AIRAPT-17*,
- Merkel, S., Kubo, A., Miyagi, L., Speziale, S., Duffy, T. S., Mao, H.-k., and Wenk, H.-R. (2006). Plastic deformation of MgGeO_3 post-perovskite at lower mantle pressures. *Science*, 311(5761) :644–646.
- Merkel, S., McNamara, A. K., Kubo, A., Speziale, S., Miyagi, L., Meng, Y., Duffy, T. S., and Wenk, H.-R. (2007). Deformation of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ post-perovskite and D'' anisotropy. *Science*, 316(5832) :1729–1732.
- Metsue, A. and Tsuchiya, T. (2012). Thermodynamic properties of $(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{SiO}_3$ perovskite at the lower-mantle pressures and temperatures : an internally consistent $\text{lsda}+$ u study. *Geophysical Journal International*, 190(1) :310–322.
- Mie, G. (1903). Zur kinetischen theorie der einatomigen körper. *Annalen der Physik*, 316(8) :657–697.
- Miyagi, L., Kanitpanyacharoen, W., Kaercher, P., Lee, K. K., and Wenk, H.-R. (2010). Slip systems in MgSiO_3 post-perovskite : implications for D'' anisotropy. *Science*, 329(5999) :1639–1641.
- Montagner, J.-P. (2002). Seismic anisotropy tomography. In *Imaging of Complex Media with Acoustic and Seismic Waves*, pages 191–232. Springer.
- Montagner, J.-P. and Kennett, B. (1996). How to reconcile body-wave and normal-mode reference earth models. *Geophysical Journal International*, 125(1) :229–248.
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2004). Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO_3 . *Science*, 304(5672) :855–858.

- Murnaghan, F. D. (1937). Finite deformations of an elastic solid. *American Journal of Mathematics*, 59(2) :235–260.
- Nishio-Hamane, D., Fujino, K., Seto, Y., and Nagai, T. (2007). Effect of the incorporation of FeAlO₃ into MgSiO₃ perovskite on the post-perovskite transition. *Geophysical Research Letters*, 34(12).
- Nisr, C. (2011). *Caractérisation des dislocations in situ dans les minéraux sous haute pression*. PhD thesis, Université Lille 1.
- Nisr, C., Ribarik, G., Ungár, T., Vaughan, G. B. M., Cordier, P., and Merkel, S. (2012). High resolution three-dimensional x-ray diffraction study of dislocations in grains of MgGeO₃ post-perovskite at 90 GPa. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 117(3).
- Nisr, C., Ribarik, G., Ungár, T., Vaughan, G. B. M., and Merkel, S. (2014). Three-dimensional x-ray diffraction in the diamond anvil cell : Application to stishovite. *High Pressure Research*, 34(2) :158–166.
- Niwa, K., Miyajima, N., Seto, Y., Ohgushi, K., Gotou, H., and Yagi, T. (2012). In situ observation of shear stress-induced perovskite to post-perovskite phase transition in CaIrO₃ and the development of its deformation texture in a diamond-anvil cell up to 30 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 194–195 :10–17.
- Niwa, K., Yagi, T., and Ohgushi, K. (2011). Elasticity of CaIrO₃ with perovskite and post-perovskite structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38(1) :21–31.
- Niwa, K., Yagi, T., Ohgushi, K., Merkel, S., Miyajima, N., and Kikegawa, T. (2007). Lattice preferred orientation in CaIrO₃ perovskite and post-perovskite formed by plastic deformation under pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 34(9) :679–686.
- Nowacki, A., Wookey, J., and Kendall, J.-M. (2011). New advances in using seismic anisotropy, mineral physics and geodynamics to understand deformation in the lowermost mantle. *Journal of Geodynamics*, 52(3) :205–228.
- Oddershede, J., Schmidt, S., Poulsen, H. F., Sorensen, H. O., Wright, J., and Reimers, W. (2010). Determining grain resolved stresses in polycrystalline materials using three-dimensional X-ray diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 43(3) :539–549.
- Offerman, S. E. and Sharma, H. (2012). Following individual grains during solid-state phase transformations with 3DXRD microscopy. *Comptes Rendus Physique*, 13(3) :268 – 279. Use of large scale facilities for research in metallurgy.
- Oganov, A. R., Martoňák, R., Laio, A., Raiteri, P., and Parrinello, M. (2005). Anisotropy of earth's D" layer and stacking faults in the MgSiO₃ post-perovskite phase. *Nature*, 438(7071) :1142–1144.
- Oganov, A. R. and Ono, S. (2004). Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in earth's D" layer. *Nature*, 430(6998) :445–448.
- Ohta, K., Onoda, S., Hirose, K., Sinmyo, R., Shimizu, K., Sata, N., Ohishi, Y., and Yasuhara, A. (2008). The electrical conductivity of post-perovskite in earth's D" layer. *Science*, 320(5872) :89–91.
- Ono, S. and Oganov, A. (2005a). In situ observations of phase transition between perovskite and CaIrO₃-type phase in MgSiO₃ and pyrolitic mantle composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3–4) :914–932.
- Ono, S. and Oganov, A. R. (2005b). In situ observations of phase transition between perovskite and CaIrO₃-type phase in MgSiO₃ and pyrolitic mantle composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3) :914–932.
- Panning, M. and Romanowicz, B. (2006). A three-dimensional radially anisotropic model of shear velocity in the whole mantle. *Geophysical Journal International*, 167(1) :361–379.
- Park, R., Carroll, R., Bliss, P., Burns, G., Desmaris, R., Hall FB, and Herzkovitz, M., MacKenzie, D., McGuire, E., Reed, R., Sparks, L., and Wang, T. (1993). *Manual on the Use of Thermocouples in Temperature Measurement : 4th Edition*.

- Perrillat, J. (2008). Kinetics of high-pressure mineral phase transformations using in situ time-resolved x-ray diffraction in the paris-edinburgh cell : a practical guide for data acquisition and treatment.
- Perrillat, J., Chollet, M., Durand, S., van de Moortèle, B., Chambat, F., Mezouar, M., and Daniel, I. (2016). Kinetics of the olivine–ringwoodite transformation and seismic attenuation in the earth’s mantle transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 433 :360–369.
- Perrillat, J., Daniel, I., Bolfan-Casanova, N., Chollet, M., Morard, G., and Mezouar, M. (2013). Mechanism and kinetics of the α – β transition in san carlos olivine $\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SiO}_4$. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 118(1) :110–119.
- Perrillat, J., Daniel, I., Lardeaux, J.-M., and Cardon, H. (2003). Kinetics of the coesite–quartz transition : application to the exhumation of ultrahigh-pressure rocks. *Journal of Petrology*, 44(4) :773–788.
- Perrillat, J.-P. (2005). *Evolution pétrologique des lithosphères en subduction : approche expérimentale in situ des transformations minéralogiques et de leurs cinétiques*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I.
- Perrillat, J.-P., Daniel, I., Koga, K. T., Reynard, B., Cardon, H., and Crichton, W. A. (2005). Kinetics of antigorite dehydration : a real-time x-ray diffraction study. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(3) :899–913.
- Perrillat, J.-P., Ricolleau, A., Daniel, I., Fiquet, G., Mezouar, M., Guignot, N., and Cardon, H. (2006). Phase transformations of subducted basaltic crust in the upmost lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 157(1) :139–149.
- Planck, M. (1900). Über irreversible strahlungsvorgänge. *Annalen der Physik*, 306(1) :69–122.
- Poirier, J. (1981). On the kinetics of olivine-spinel transition. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 26(3) :179–187.
- Poirier, J. P. (1976). *Plasticité à haute température des solides cristallins*. Ed. Eyrolles.
- Poli, S. and Schmidt, M. W. (2002). Petrology of subducted slabs. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 30(1) :207–235.
- Poulsen, H. F., Fu, X., Knudsen, E., Lauridsen, E. M., Margulies, L., and Schmidt, S. (2004). 3DXRD - mapping grains and their dynamics in 3 dimensions. *Materials Science Forum*, 467-470 :1363–1372.
- Poulsen, H. F., Garbe, S., Lorentzen, T., Jensen, D. J., Poulsen, F. W., Andersen, N. H., Frello, T., Feidenhans’l, R., and Graafsma, H. (1997). Applications of high-energy synchrotron radiation for structural studies of polycrystalline materials. *Journal of Synchrotron Radiation*, 4(3) :147–154.
- Poulsen, H. F., Nielsen, S. F., Lauridsen, E. M., Schmidt, S., Suter, R. M., Lienert, U., Margulies, L., Lorentzen, T., and Juul Jensen, D. (2001). Three-dimensional maps of grain boundaries and the stress state of individual grains in polycrystals and powders. *Journal of Applied Crystallography*, 34(6) :751–756.
- Prescher, C. and Prakapenka, V. B. (2015). Dioplas : a program for reduction of two-dimensional x-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Research*, 35(3) :223–230.
- Ricard, Y., Matas, J., and Chambat, F. (2009). Seismic attenuation in a phase change coexistence loop. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 176(1) :124–131.
- Ricard, Y., Mattern, E., and Matas, J. (2005). Synthetic tomographic images of slabs from mineral physics. *Earth’s Deep Mantle : Structure, Composition, and Evolution*, pages 283–300.
- Ricolleau, A., Perrillat, J.-p., Fiquet, G., Daniel, I., Matas, J., Addad, A., Menguy, N., Cardon, H., Mezouar, M., and Guignot, N. (2010). 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. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 115(B8).

- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*.
- Ringwood, A. (1956). Melting relationships of Ni-Mg olivines and some geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10(5-6) :297–303.
- Romanowicz, B. and Wenk, H.-R. (2017). Anisotropy in the deep earth. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 269 :58–90.
- Rosa, A. D., Hilaiet, N., Ghosh, S., Garbarino, G., Jacobs, J., Perrillat, J.-P., Vaughan, G., and Merkel, S. (2015). In situ monitoring of phase transformation microstructures at earth's mantle pressure and temperature using multi-grain XRD. *Journal of Applied Crystallography*, 48(5) :1346–1354.
- Rost, S., Garnero, E. J., Williams, Q., and Manga, M. (2005). Seismological constraints on a possible plume root at the core-mantle boundary. *Nature*, 435(7042) :666.
- Rubie, D. and Thompson, A. (1985). Kinetics of metamorphic reactions at elevated temperatures and pressures : an appraisal of available experimental data. In *Metamorphic Reactions*, pages 27–79. Springer.
- Rubie, D. C. (1990). An in Situ X Ray Diffraction Study of the Kinetics of the Ni₂SiO₄ Olivine-Spinel Transformation.
- Sautter, V. and Gillet, P. (1994). Les diamants, messagers des profondeurs de la terre. *La recherche*, (271) :1238–1245.
- Schmidt, S. (2014). Grainspotter : A fast and robust polycrystalline indexing algorithm. *Journal of Applied Crystallography*, 47(1) :276–284.
- Schmidt, S., Poulsen, H. F., and Vaughan, G. B. M. (2003). *Journal of Applied Crystallography*, 44(2) :326–332.
- Schultz, E., Mezouar, M., Crichton, W., Bauchau, S., Blattmann, G., Andrault, D., Fiquet, G., Boehler, R., Rambert, N., Sitaud, B., et al. (2005). Double-sided laser heating system for in situ high pressure high temperature monochromatic x-ray diffraction at the esrf. *High Pressure Research*, 25(1) :71–83.
- Schuren, J. C., Shade, P. A., Bernier, J. V., Li, S. F., Blank, B., Lind, J., Kenese, P., Lienert, U., Suter, R. M., Turner, T. J., M. Dimiduk, D., and Almer, J. (2015). New opportunities for quantitative tracking of polycrystal responses in three dimensions. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19 :235–244.
- Shieh, S. R., Dorfman, S. M., Kubo, A., Prakapenka, V. B., and Duffy, T. S. (2011). Synthesis and equation of state of post-perovskites in the (Mg,Fe)₃Al₂Si₃O₁₂ system. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(3-4) :422–428.
- Shieh, S. R., Duffy, T. S., Kubo, A., Shen, G., Prakapenka, V. B., Sata, N., Hirose, K., and Ohishi, Y. (2006). Equation of state of the postperovskite phase synthesized from a natural (Mg,Fe)SiO₃ orthopyroxene. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(9) :3039–3043.
- Shim, S.-H., Duffy, T., Jeanloz, R., and Shen, G. (2004). Stability and crystal structure of MgSiO₃ perovskite to the core-mantle boundary. *Geophysical Research Letters*, 31(10).
- Shim, S.-H. and Duffy, T. S. (2000). Constraints on the p-v-t equation of state of MgSiO₃ perovskite. *American Mineralogist*.
- Shim, S.-H., Duffy, T. S., and Takemura, K. (2002). Equation of state of gold and its application to the phase boundaries near 660 km depth in earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2) :729–739.
- Shim, S.-H., Kubo, A., and Duffy, T. S. (2007). Raman spectroscopy of perovskite and post-perovskite phases of MgGeO₃ to 123 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(1-2) :166–178.

- Shukla, G., Topsakal, M., and Wentzcovitch, R. M. (2015). Spin crossovers in iron-bearing MgSiO_3 and MgGeO_3 : Their influence on the post-perovskite transition. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 249 :11–17.
- Sidorin, I., Gurnis, M., and Helmberger, D. V. (1999). Evidence for a ubiquitous seismic discontinuity at the base of the mantle. *Science*, 286(5443) :1326–1331.
- Sinogeikin, S., Bass, J., Prakapenka, V., Lakshtanov, D., Shen, G., Sanchez-Valle, C., and Rivers, M. (2006). Brillouin spectrometer interfaced with synchrotron radiation for simultaneous x-ray density and acoustic velocity measurements. *Review of scientific instruments*, 77(10) :103905.
- Solomatov, V., El-Khozondar, R., and Tikare, V. (2002). Grain size in the lower mantle : constraints from numerical modeling of grain growth in two-phase systems. *Physics of the Earth and planetary interiors*, 129(3) :265–282.
- Sørensen, H. O., Schmidt, S., Wright, J. P., Vaughan, G. B. M., Techert, S., Garman, E. F., Oddershede, J., Davaasambu, J., Paithankar, K. S., Gundlach, C., and Poulsen, H. F. (2012). Multigrain crystallography. *Zeitschrift für Kristallographie*, 227(1) :63–78.
- Sotin, C. and Madon, M. (1988). Generalized nonlinear inversion of kinetics data : application to the calcite-aragonite transformation. *Physics of the earth and planetary interiors*, 52(1-2) :159–171.
- Speziale, S., Zha, C.-S., Duffy, T. S., Hemley, R. J., and Mao, H.-k. (2001). Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa : Implications for the pressure-volume-temperature equation of state. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 106(B1) :515–528.
- Stackhouse, S. (2005). High temperature elastic anisotropy of the perovskite and post-perovskite polymorphs of Al_2O_3 . *Geophysical Research Letters*, 32(13).
- Syassen, K. (2008). Ruby under pressure. *High Pressure Research*.
- Takemura, K. and Dewaele, A. (2008). Isothermal equation of state for gold with a he-pressure medium. *Physical Review B*.
- Tateno, S., Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2006). High-pressure behavior of MnGeO_3 and CdGeO_3 perovskites and the post-perovskite phase transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(10) :721–725.
- Tateno, S., Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2009). Determination of post-perovskite phase transition boundary up to 4400 k and implications for thermal structure in D'' layer. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1) :130–136.
- Tateno, S., Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2010). Structural distortion of CaSnO_3 perovskite under pressure and the quenchable post-perovskite phase as a low-pressure analogue to MgSiO_3 . *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 181(1-2) :54–59.
- Tateno, S., Kei Hirose, K., Sata, N., and Ohishi, Y. (2005). Phase relations in $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ to 180 GPa : Effect of Al on post-perovskite phase transition. *Geophysical Research Letters*, 32(15).
- Thomas, C., Kendall, J.-M., and Lowman, J. (2004). Lower-mantle seismic discontinuities and the thermal morphology of subducted slabs. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(1) :105–113.
- Thomas, C., Wookey, J., Brodholt, J., and Fieseler, T. (2011). Anisotropy as cause for polarity reversals of D'' reflections. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3) :369–376.
- Townsend, J. P., Tsuchiya, J., Bina, C. R., and Jacobsen, S. D. (2015). First-principles investigation of hydrous post-perovskite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 244 :42 – 48.
- Tschauner, O., Ma, C., Beckett, J. R., Prescher, C., Prakapenka, V. B., and Rossman, G. R. (2014). Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in earth, in a shocked meteorite. *Science*, 346(6213) :1100–1102.

- Tsuchiya, T., Tsuchiya, J., Umemoto, K., and Wentzcovitch, R. M. (2004). Phase transition in MgSiO_3 perovskite in the earth's lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3-4) :241–248.
- Tsujino, N., Nishihara, Y., Yamazaki, D., Seto, Y., Higo, Y., and Takahashi, E. (2016). Mantle dynamics inferred from the crystallographic preferred orientation of bridgmanite. *Nature*, 539(7627) :81–84.
- Turnbull, D. (1956). Phases changes. *Solid State Physics*, 3 :225–306.
- Vaughan, G., Schmidt, S., and Poulsen, H. F. (2004). Multicrystal approach to crystal structure solution and refinement. *Zeitschrift für Kristallographie/International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials*, 219 :813–825.
- Vinet, P., Smith, J. R., Ferrante, J., and Rose, J. H. (1987). Temperature effects on the universal equation of state of solids. *Physical Review B*, 35(4) :1945.
- Walker, A. M., Dobson, D. P., Wookey, J., Nowacki, A., and Forte, A. M. (2017). The anisotropic signal of topotaxy during phase transitions in D". *Physics of the Earth and Planetary Interiors*.
- Wang, L., Li, M., Almer, J., Bieler, T., and Barabash, R. (2013). Microstructural characterization of polycrystalline materials by synchrotron x-rays. *Frontiers of Materials Science*, 7(2) :156–169.
- Wang, Y., Guyot, F., Yeganeh-Haeri, A., and Liebermann, R. C. (1990). Twinning in MgSiO_3 perovskite. *Science*, 248(4954) :468–473.
- Weber, M. (1993). P-and s-wave reflections from anomalies in the lowermost mantle. *Geophysical Journal International*, 115(1) :183–210.
- Williams, Q. and Garnero, E. J. (1996). Seismic evidence for partial melt at the base of earth's mantle. *Science*, 273(5281) :1528.
- Wolf, A. S., Jackson, J. M., Dera, P., and Prakapenka, V. B. (2015). The thermal equation of state of $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ bridgmanite (perovskite) and implications for lower mantle structures. *Journal of Geophysical Research B : Solid Earth*, 120(11) :7460–7489.
- Wookey, J. and Kendall, J.-M. (2008). Constraints on lowermost mantle mineralogy and fabric beneath siberia from seismic anisotropy. *Earth and Planetary Science Letters*, 275(1) :32–42.
- Wookey, J., Stackhouse, S., Kendall, J.-M., Brodholt, J., Price, G. D., et al. (2005). Efficacy of the post-perovskite phase as an explanation for lowermost mantle seismic properties. *Nature*, 438(7070) :1004.
- Wright, J. (2005). Imaged11.
- Xiao, P., Cheng, J.-G., Zhou, J.-S., Goodenough, J. B., and Henkelman, G. (2013). Mechanism of the CaIrO_3 post-perovskite phase transition under pressure. *Physical Review B*, 88(14).
- Yakovlev, S., Avdeev, M., and Mezouar, M. (2009). High-pressure structural behavior and equation of state of NaZnF_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 182(6) :1545–1549.
- Yamazaki, D. (2006). Generation of pressures to 60 GPa in Kawai-type apparatus and stability of MnGeO_3 perovskite at high pressure and high temperature. *American Mineralogist*, 91(8-9) :1342–1345.
- Yamazaki, D., Ito, E., Katsura, T., Yoshino, T., Zhai, S., Fukui, H., Shatskiy, A., Guo, X., Shan, S., Okuchi, T., Tange, Y., Higo, Y., and Funakoshi, K.-i. (2011). Phase boundary between perovskite and post-perovskite structures in MnGeO_3 determined by in situ X-ray diffraction measurements using sintered diamond anvils. *American Mineralogist*, 96(1) :89–92.
- Yamazaki, D. and Karato, S.-i. (2002). Fabric development in $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ during large strain, shear deformation : implications for seismic anisotropy in earth's lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 131(3) :251–267.

- Yamazaki, D., Kato, T., Ohtani, E., Toriumi, M., et al. (1996). Grain growth rates of MgSiO₃ perovskite and periclase under lower mantle conditions. *Science*, 274(5295) :2052–2054.
- Yamazaki, D., Yoshino, T., Matsuzaki, T., Katsura, T., and Yoneda, A. (2009). Texture of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite and ferro-periclase aggregate : Implications for rheology of the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174(1-4) :138–144.
- Yoshino, T. and Yamazaki, D. (2007). Grain growth kinetics of CaIrO₃ perovskite and post-perovskite, with implications for rheology of D'' layer. *Earth and Planetary Science Letters*, 255(3-4) :485–493.
- Yusa, H., Shirako, Y., Akaogi, M., Kojitani, H., Hirao, N., Ohishi, Y., and Kikegawa, T. (2012). Perovskite-to-Postperovskite Transitions in NaNiF₃ and NaCoF₃ and Disproportionation of NaCoF₃ Postperovskite under High Pressure and High Temperature. *Inorganic Chemistry*, 51(12) :6559–6566.
- Zahn, D. (2013). Nucleation mechanism and kinetics of the perovskite to post-perovskite transition of mgsio 3 under extreme conditions. *Chemical Physics Letters*, 573 :5–7.
- Zhang, F. and Oganov, A. R. (2006). Mechanisms of Al³⁺ incorporation in MgSiO₃ post-perovskite at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 248(1-2) :69–76.
- Zhang, L., Meng, Y., Dera, P., Yang, W., Mao, W. L., and Mao, H.-k. (2013). Single-crystal structure determination of (Mg,Fe)SiO₃ postperovskite. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(16) :6292–6295.
- Zhang, L., Meng, Y., and Mao, H.-k. (2016). Unit cell determination of coexisting post-perovskite and H-phase in (Mg,Fe)SiO₃ using multigrain XRD : compositional variation across a laser heating spot at 119 GPa. *Progress in Earth and Planetary Science*, 3(1).
- Zhernenkov, M., Fabbris, G., Chmaissem, O., Mitchell, J., Zheng, H., and Haskel, D. (2013). Pressure-induced volume collapse and structural phase transitions in SrRuO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 205 :177–182.

Résumé

Aux conditions de pression et température de la couche D", située à 2700 km de profondeur sous la surface terrestre, la Bridgmanite (Pv), le minéral le plus abondant dans le manteau profond, se transforme en sa phase de haute pression, (Mg,Fe)SiO₃ post-perovskite (pPv). Cette transformation de phase est souvent évoquée pour expliquer les différentes anomalies et discontinuités des ondes sismiques au sein de la couche D". Toutefois, nous manquons d'information sur les détails de cette transformation. L'objectif de cette thèse fut d'améliorer notre compréhension du mécanisme de transformation Pv / pPv et d'en étudier la cinétique.

Pour cela, j'ai utilisé la cristallographie multigrains, une méthode qui permet de caractériser des centaines de cristaux in situ dans un matériau polycristallin. Le manuscrit commence par une démonstration de la fiabilité de cette méthode pour des expériences aux conditions extrêmes de pression.

Je décris ensuite l'étude expérimentale du mécanisme de transformation Pv/pPv avec l'analogie structural NaCoF₃. Je trouve que ce mécanisme est martensitique pour le sens Pv vers pPv et reconstructif au retour. Je discute également leurs impacts sur la microstructure au sein de la couche D". Par la suite, je présente l'étude cinétique de cette transformation dans la composition (Mg_{0,86},Fe_{0,14})SiO₃ et j'extrapole nos données afin de contraindre la dynamique et la cinétique de cette transformation aux conditions P/T de la couche D", en tenant compte de la pression, de la température, et de la taille de grains.

Mots-clefs : Transformation de phase, cinétique, cristallographie multigrains, couche D", minéralogie, terre profonde, pression

Abstract

The radial seismic structure of the earth is marked by a sharp transition about 200 km above the core-mantle boundary. This defines the top of the region called the D" layer. Moreover, at these P/T conditions, Bridgmanite (Pv), the main lower mantle mineral, transforms into its high-pressure phase, (Mg,Fe)SiO₃ post-perovskite (pPv). This phase transition has received considerable interest due to its thermodynamic properties, the induced textures and microstructures that seem to explain many of the seismic anomalies of the D" layer. However, its thermodynamic properties and transformation mechanisms are not very well known. The main purpose of this thesis was to investigate the Pv/pPv phase transition and its kinetics.

To do so, we used a novel method, called Multigrain Crystallography, to characterize in-situ hundreds of crystals in a polycrystalline material. The reliability of the method for experiments under extreme conditions is tested in the first part of this manuscript.

I then focus on the Pv/pPv phase transition mechanism on a structural analog of composition NaCoF₃. I determine that the Pv to pPv transformation is martensitic and that the reverse transformation is reconstructive. Their impacts on the D" layer microstructure are also discussed.

Finally, I explore the kinetics of the (Mg_{0,86},Fe_{0,14})SiO₃ Pv to pPv transition by time-series experiments. Moreover, based on our data, I present two possible kinetic models that include the effect of pressure, temperature, and grain size. These models have important implications to constrain the dynamics and kinetics of the Bridgmanite to pPv transition at the D" layer P/T conditions.

Keywords: Phase transformation, kinetics, multigrain crystallography, D" layer, post-perovskite, perovskite