

N° d'ordre : 232

N° attribué par la bibliothèque : 02ENSL0232

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON
UMR 5570 Laboratoire des Sciences de la Terre

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

Au titre de l'école doctorale des Matériaux de Lyon

Présentée et soutenue publiquement le 12 novembre 2002

Sébastien Merkel

Élasticité et orientations préférentielles dans la Terre profonde : approche expérimentale

Directeurs de thèse :

Philippe Gillet et Russell J. Hemley

Devant la commission d'examen formée de :

Monsieur Guillaume FIQUET	Membre/Rapporteur
Monsieur Philippe GILLET	Membre
Monsieur Russell J. HEMLEY	Membre
Monsieur David MAINPRICE	Membre
Monsieur G. David PRICE	Membre/Rapporteur
Monsieur Yanick RICARD	Membre/Président de jury

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèses pour m'avoir fait confiance, puis m'avoir guidé, encouragé et conseillé tout au long de mes aventures, entre Lyon, Washington et les différents synchrotrons. A mes directeurs de thèse, Philippe et Rus : merci.

Ensuite, je tiens à remercier chaleureusement Dave Mao pour son soutien, scientifique, par ses nombreux conseils, et matériel, pour l'usage de tout son équipement. Ces travaux n'auraient pas pu être menés à bien sans l'apport de Rudy Wenk, qui m'a tout appris sur les orientations préférentielles, leur mesure et la déduction de mécanismes de déformation. Sa visite à l'ENS Lyon aura été l'une des périodes les plus fructueuses de ma thèse.

Je remercie aussi David Teter, pour son introduction aux calculs *ab-initio* et s'être occupé de moi lors de mon premier séjour au Geophysical Lab pour mon stage de maîtrise. Merci aux responsables des lignes de lumière sur les différents synchrotrons que j'ai pu fréquenter, Jingzhu Hu pour X17C à Brookhaven, Mohamed Mezouar pour ID-30 à l'ESRF, et Guoyin Shen pour ID-13 à l'APS. Sans eux non plus ces travaux n'auraient pas été possibles. Je n'oublierai certainement pas les longues nuits de faisceau, heureusement la compagnie de James Badro, Jinfu Shu, Gilles Montagnac, Shean Shieh, Emmanuel Soignard, Wendy Mao, Agnes Mao et Maddury Somayazulu les auront rendu plus supportables. Un grand merci à Alex Goncharov pour son expertise et son soutien lors des expériences de spectroscopie Raman. Enfin, les nombreuses discussions que j'ai pu mener avec des personnes comme Viktor Struzhkin, Eugene Gregorianz, Suzan Van der Lee, Paul Silver, Isabelle Daniel, Bruno Reynard, Eva Chamorro-Perrez, Hervé Cardon, Yingwei Fei, Ron Cohen, Patrick Cordier, Charlie Prewitt, Larry Finger ou Laurence Lemelle m'auront été particulièrement utiles.

Messieurs David Price et Guillaume Fiquet ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et je les en remercie, de même que pour leur participation au Jury. Messieurs David Mainprice et Yanick Ricard m'ont fait l'honneur de participer au Jury de soutenance ; je leur en suis très reconnaissant.

Merci encore à Laurence Lemelle pour avoir eu la patience de relire ce manuscrit, relever les incohérences et traquer les hérésies orthographiques.

Je profite de cette tribune pour m'excuser auprès de tous ceux qui ont du me supporter

dans leur bureau, James Badro, Chrystèle Sanloup, Satoshi Nagano, Holger Hellwig, Win Van Westrenen, Reed Parterson, Jie Li et Henry Scott à Washington, Judith Pargamin, Maud Boyer, Carmen Sanchez, Estelle Mattern, Riri, Phiphi et Loulou à Lyon. Désolé si j'ai pu être un peu bruyant ou de mauvaise humeur certains jours...

Je me souviendrai aussi de la bonne ambiance au Laboratoire des Sciences de la Terre, dont je remercie tout le personnel pour son soutien constant, de son méchoui, et de sa machine à café dont j'ai quelque peu abusé lors des derniers mois de cette thèse. Mon séjour à Washington n'aurait pas pu se prolonger si longtemps sans l'extraordinaire atmosphère de la Carnegie, son "lunch club", ses vendredis après-midi et ses nombreux matchs de foot.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et Ruth pour avoir toujours été à mes côtés, et ce malgré mes longs mois d'absence...

Table des matières

Introduction	1
I Introduction au problème géophysique	3
1 Intérieur de la Terre : généralités	5
1.1 Modèles géophysiques moyens	5
1.2 Minéralogie de la Terre profonde	6
1.3 Variations régionales et anisotropie	9
Résumé	13
2 Physique des matériaux et haute pression	15
2.1 La structure des solides	15
2.2 Notions de rhéologie	18
2.3 Extension aux hautes pressions	26
Résumé	30
3 Élasticité et vitesses sismiques	31
3.1 Ondes sismiques et élasticité	31
3.2 Anisotropie sismique	32
3.3 Comportement élastique des polycristaux	34
3.4 Effet des orientations préférentielles	35
3.5 Élasticité et orientations préférentielles dans la Terre profonde	37
Résumé	37
II Techniques expérimentales de haute pression	39
4 La cellule à enclume diamant	41
4.1 Présentation de la cellule à enclume diamant	41
4.2 Article : modélisation de la déformation des diamants à haute pression	45
4.3 Article : modélisation des contraintes dans la cellule à enclume diamants	49
4.4 Compression et contraintes non-hydrostatiques en cellule diamant	55
Résumé	58
5 Méthodes de mesures	59
5.1 Spectroscopie vibrationnelle	59
5.2 Méthodes de diffraction	62

Résumé	65
6 Élasticité et rhéologie sous haute pression	67
6.1 Élasticité sous pression	67
6.2 Rhéologie sous pression	68
6.3 Les contraintes uniaxiales en cellule diamant	70
Résumé	72
III La diffraction radiale : méthodes et applications	73
7 La méthode des déformations de réseau	75
7.1 Principe	75
7.2 Mise en œuvre expérimentale	76
7.3 Équations générales	78
Résumé	80
8 Cas du polycristal sans orientation préférentielle	81
8.1 Déduction des modules élastiques	81
8.2 Estimation de la contrainte uniaxiale	87
8.3 Article : la pyrite jusqu'à 50 GPa	91
8.4 Limitations	101
Résumé	101
9 Cas du polycristal avec orientations préférentielles	103
9.1 Les orientations préférentielles : méthode de mesure	103
9.2 Interprétation : mécanismes de déformation	105
9.3 Détermination des modules élastiques	106
9.4 Article : application au fer ϵ	108
Résumé	121
10 Amélioration du dispositif expérimental	123
10.1 Expérience	123
10.2 Mesure de la déformation macroscopique	124
10.3 Analyse de données	125
Résumé	126
IV Application aux matériaux du manteau inférieur	127
11 Le périclase, MgO	129
11.1 Introduction	129
11.2 Description de l'expérience	130
11.3 Déformation microscopique et macroscopique	131
11.4 Contrainte uniaxiale et élasticité	132
11.5 Orientations préférentielles et mécanismes de déformation	135

11.6 Implications pour le manteau inférieur	137
11.7 Article : déformation de MgO polycristallin à haute pression	138
Résumé	156
12 La pérovskite, (Mg,Fe)SiO₃	157
12.1 Introduction	157
12.2 Description de l'expérience	159
12.3 Déformation microscopique et macroscopique	161
12.4 Contrainte uniaxiale	161
12.5 Orientations préférentielles et mécanismes de déformation	165
12.6 Conclusions	166
Résumé	168
V Application aux matériaux du noyau : travaux sur le fer	169
13 Mesure du spectre Raman du fer ϵ et implications	171
13.1 Introduction	171
13.2 Méthode expérimentale	172
13.3 Résultats	173
13.4 Déduction des modules élastiques	175
13.5 Conclusions	177
13.6 Article : spectroscopie Raman du fer ϵ jusqu'aux pressions du noyau	177
Résumé	181
14 Orientations préférentielles dans le fer α et ϵ	183
14.1 Introduction	183
14.2 Méthode expérimentale	185
14.3 Orientations préférentielles dans le fer α	187
14.4 Orientations préférentielles dans le fer ϵ	187
14.5 Interprétation : textures dans les phases α et ϵ	189
14.6 Interprétation : effet de la transition de phase	191
14.7 Conclusions	194
Résumé	195
15 Élasticité du fer α et ϵ	197
15.1 Introduction	197
15.2 Élasticité du fer α	200
15.3 Élasticité du fer ϵ	204
15.4 Conclusions	216
Résumé	217
Conclusion	221

Introduction

Après l'identification des différentes enveloppes composant la Terre profonde, une nouvelle étape fut franchie avec l'avènement des modèles géophysiques moyens qui ont contraint l'évolution de la densité, la pression et les vitesses de propagation des ondes sismiques en fonction de la profondeur (e.g. [Dziewonski & Anderson, 1981](#)). Les assemblages minéralogiques constituant les couches les plus profondes comme le manteau inférieur ou le noyau restaient néanmoins très incertains. Depuis, le couplage entre les appareils d'expérimentation à haute pression et haute température tels que les cellules à enclume en diamant avec chauffage laser et des outils de caractérisation *in situ* comme la spectroscopie Raman, Brillouin ou infrarouge ou la diffraction de rayons X a permis d'énormes progrès dans les études de physique des minéraux. Les principaux matériaux présents en profondeur ont ainsi pu être identifiés (e.g. [Mao & Hemley, 1998](#); [Fiquet, 2001](#); [Hemley & Mao, 2001](#)).

Entre temps, la précision et la quantité des données mesurées en sismologie ont permis de franchir une nouvelle étape avec la résolution de structures tridimensionnelles et anisotropes jusqu'au centre de la Terre (e.g. [Kendall, 2000](#); [Masters *et al.*, 2000](#); [Tromp, 2001](#)). En revanche, l'interprétation de ces mesures en termes minéralogiques reste peu avancée. En effet, une connaissance précise des propriétés élastiques et rhéologiques telles que les mécanismes de déformation est alors nécessaire ([Mainprice *et al.*, 2000](#)). Or, à l'heure actuelle, les expériences aux conditions de pression et température du manteau inférieur ou du noyau sont souvent limitées à l'extraction de paramètres moyens tels que les modules d'incompressibilité ou coefficients d'expansion thermique, ce à quoi nous avons essayé de remédier.

La cellule diamant est un instrument fondamental pour l'étude des matériaux sous haute pression et haute température. Elle présente une limitation majeure dans l'étude de transitions de phases ou de propriétés à l'équilibre : les contraintes appliquées à l'échantillon ne sont pas parfaitement hydrostatiques. Néanmoins, cette contrainte non-hydrostatique peut devenir particulièrement utile dans l'analyse de propriétés élastiques ou rhéologiques. Ces dernières années, de nouvelles méthodes théoriques et expérimentales ont été développées pour interpréter l'effet de ces contraintes sur les déformations d'un réseau cristallographique. Leur but est de déduire des paramètres tels que les modules élastiques ou la limite élastique *in situ* sous haute pression en utilisant la diffraction

de rayons X (Hemley *et al.*, 1997; Singh *et al.*, 1998b; Mao *et al.*, 1998). Il a aussi été reconnu que ces expériences étaient particulièrement adaptées à la mesure du développement d'orientations préférentielles et à la déduction de mécanismes de déformation dans un polycristal *in situ* sous haute pression (Wenk *et al.*, 2000b). Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le prolongement de ces résultats.

La première partie de ce manuscrit (chapitres 1 à 3) esquisse un tableau de nos connaissances actuelles sur la Terre profonde, et plus particulièrement en termes de composition et d'anisotropie sismique. On introduit aussi les notions de physique du solide, d'élasticité, de rhéologie et de propagation des ondes sismiques qui sont utiles ultérieurement. La seconde partie (chapitres 4 à 6) est consacrée aux techniques expérimentales utilisées dans ces travaux, comme la cellule à enclume diamant, la spectroscopie ou la diffraction de rayons X, et à des résultats de modélisations de contraintes et déformations dans la cellule diamant par la méthode des éléments finis. Dans la troisième partie (chapitres 7 à 10), nous présentons la méthode des déformations de réseau qui permet la déduction de propriétés comme les modules élastiques, la limite élastique ou les mécanismes de déformation *in situ* sous haute pression.

Le manteau inférieur est composé à 70% de pérovskite silicatée (Mg,Fe)SiO₃, 10 à 20% de magnésio-wüstite (Mg,Fe)O et 10 à 20% de pérovskite CaSiO₃. Nous avons appliqué nos techniques à deux de ces matériaux : le périclase, MgO, qui est le pôle magnésien pur de la magnésio-wüstite, et une pérovskite (Mg,Fe)SiO₃ contenant 10% de fer (quatrième partie, chapitres 11 et 12). Devant les questions soulevées par le problème de l'anisotropie sismique de la graine, nous présentons dans la cinquième partie plusieurs études sur son principal composant, le fer ϵ : par spectroscopie Raman (chapitre 13), puis par la méthode des déformations de réseau, afin d'étudier le développement d'orientations préférentielles (chapitre 14) et les valeurs du jeu complet de modules élastiques (chapitre 15) du fer sous haute pression.

Première partie

Introduction au problème géophysique

Chapitre 1

Intérieur de la Terre : généralités

1.1 Modèles géophysiques moyens

La première étape dans l'étude des propriétés de la Terre profonde consiste à identifier les différentes couches qui la constituent ainsi que les profondeurs des transitions qui les séparent. Les observations géophysiques les plus probantes à ce sujet nous viennent directement de la sismologie. L'étude de la propagation des ondes sismiques a permis de dégager des variations de vitesses d'ondes acoustiques en fonction de la profondeur. Ces analyses, couplées à des observations de modes propres de vibrations de la Terre et sur le moment d'inertie du globe, qui sont beaucoup plus sensibles à la présence de discontinuités de densité, ont permis de dégager des modèles globaux tels que PREM ([Dziewonski & Anderson, 1981](#)) qui donnent les vitesses de propagation d'ondes sismiques, la densité, ainsi que la pression en fonction de la profondeur (Figure 1.1).

D'après ces modèles, la Terre est constituée de plusieurs couches concentriques : la croûte, le manteau supérieur, le manteau inférieur, le noyau externe et la graine. La croûte s'étend entre 0 et 30 km de profondeur, elle ne constitue que 0,5% de la masse globale de la Terre. Le manteau, entre 30 à 2950 km, est divisé en deux couches distinctes, le manteau supérieur et le manteau inférieur, séparées par la discontinuité de 670 km. Tous deux sont solides, principalement composés de silicates, et constituent la plus importante fraction du volume (90%) et de la masse (70%) de la Terre. Aux alentours de 2950 km se trouve l'une des discontinuités les plus importantes, la couche D'' , où l'on observe des sauts de vitesse et de densité très importantes. Au delà de 2950 km et jusqu'à 5150 km se trouve le noyau externe, principalement composé de fer liquide. Les mouvements de convection très vigoureux qui y ont lieu sont à l'origine du champ magnétique. Enfin, en deçà de 5150 km on trouve la graine, solide à nouveau, composée elle aussi principalement de fer.

Les propriétés regroupées dans ces modèles globaux, vitesses de propagation d'onde,

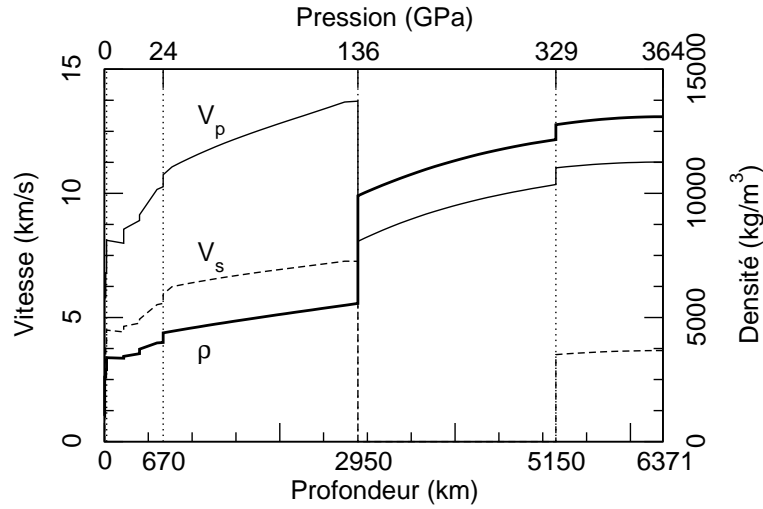


FIG. 1.1: Les données du modèle global PREM (Dziewonski & Anderson, 1981). Vitesses de propagation des ondes de compression, V_P , de cisaillement, V_S , et densité ρ en fonction de la profondeur et de la pression.

densité et pression, sont très importantes pour l'étude de la composition chimique et minéralogique de la Terre profonde. En effet, elles sont directement reliées à des propriétés des matériaux, densité ρ , modules de cisaillement G et d'incompressibilité K , qui peuvent être déduites d'études expérimentales via par les relations suivantes

$$V_P = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (1.1)$$

$$V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}}. \quad (1.2)$$

D'un point de vue microscopique, les modules élastiques K , G et la densité ρ dépendent de la structure cristallographique, de la composition chimique, ainsi que de la pression et de la température. Couplés avec des modèles de composition chimique, ils permettent d'estimer la minéralogie moyenne de la Terre profonde.

1.2 Minéralogie de la Terre profonde

Les principales observations directes sur la minéralogie des profondeurs de la Terre sont faites sur les péridotites. Ces roches proviennent du manteau supérieur, certaines sont remontées à la surface dans les basaltes sous forme de xénolithes, d'autres sont exhumées lors d'orogènes de type alpine, au sein des complexes ophiolitiques. Elles sont constituées d'un assemblage de minéraux ; principalement de l'olivine, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, des pyroxènes,

(Mg,Fe)SiO₃, et des grenats, (Mg,Fe,Ca)₃Al₂SiO₃. On pense qu'elles proviennent de profondeurs allant jusqu'à 300 km. Un grand nombre d'études pétrologiques, géochimiques, et isotopiques laissent à penser qu'elles représentent la composition moyenne du manteau supérieur (voir [McDonough & Rudnick, 1998](#), par exemple). Un autre type d'observation directe de la minéralogie de la Terre profonde a été fait sur des inclusions présentes dans certains diamants ([Sautter & Gillet, 1994](#); [Gillet *et al.*, 2002](#)). Elles sont composées d'assemblages identiques à ceux supposés du manteau supérieur, voire inférieur : magnésio-wüstite, (Mg,Fe)O, et de pérovskite silicatée, (Mg,Fe)SiO₃, transformés lors de la remontée (voir [Gillet, 1995](#), par exemple). Mais ce ne sont que des observations très locales et il serait nécessaire de caractériser plus précisément les mécanismes de remontée de ces diamants pour pouvoir tirer des conclusions quantitatives.

Au delà du manteau supérieur, nous ne disposons plus vraiment d'échantillon naturel qui nous permette de contraindre la minéralogie. Il devient nécessaire de se référer à des observations expérimentales ou des méthodes numériques. Actuellement, il est possible de recréer au laboratoire des conditions de pression et température du manteau et de la partie supérieure du noyau. Parmi les techniques de haute pression, citons les presses multi-enclumes jusqu'à des pressions de 30 GPa, voir 50 GPa avec les systèmes de cubes en diamant, et des températures de l'ordre de 2000 K. Les cellules à enclumes de diamant permettent d'atteindre des pressions dépassant celles du centre de la Terre ([Ruoff *et al.*, 1992](#)), et des conditions combinées de température et pression de 250 GPa et 6000 K. La caractérisation des solides synthétisés se fait par différentes techniques de physique des matériaux : microscopie, spectroscopie, diffraction... Certaines peuvent être menées *in situ*, sous haute pression et haute température. D'autres nécessitent de tremper les échantillons. En se basant sur des modèles moyens de composition en éléments (*e.g.* [Allègre *et al.*, 1995](#)), on étudie les diagrammes de phases des assemblages minéralogiques de compositions vraisemblables, ainsi que leurs propriétés thermodynamiques telles que les équations d'état qui relient volume, pression et température ([Matas, 1999](#); [Poirier, 2000](#)). On trouvera un résumé de travaux expérimentaux sur les minéraux du manteau dans l'article de [Fiquet \(2001\)](#). Le but ultime de ces expériences est d'interpréter les observations sismologiques et termes de compositions chimiques et minéralogiques.

Une représentation schématique de l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux sur la composition moyenne du manteau est donnée dans la figure 1.2. Le manteau inférieur est composé de 70% de pérovskite silicatée, (Mg,Fe)SiO₃, 10 à 20% de magnésio-wüstite, (Mg,Fe)O, et 10 à 20% d'une autre pérovskite, CaSiO₃. Les diagrammes de phase de ces minéraux sont encore partiellement incompris. La pérovskite silicatée (Mg,Fe)SiO₃, de structure orthorhombique *Pbnm* est stable depuis les conditions de la discontinuité de 670 km jusqu'au moins 94 GPa et 2900 K ([Fiquet *et al.*, 1998, 2000](#)). La structure cubique de la pérovskite CaSiO₃ (*Pm3m*) a été observée du delà de pressions de 15 GPa et jusqu'à 134 GPa à température ambiante ([Mao *et al.*, 1989](#)) et 96 GPa et 2000 K ([Shim *et al.*, 2000](#)). En ce qui concerne la magnésio-wüstite (Mg,Fe)O, MgO et FeO

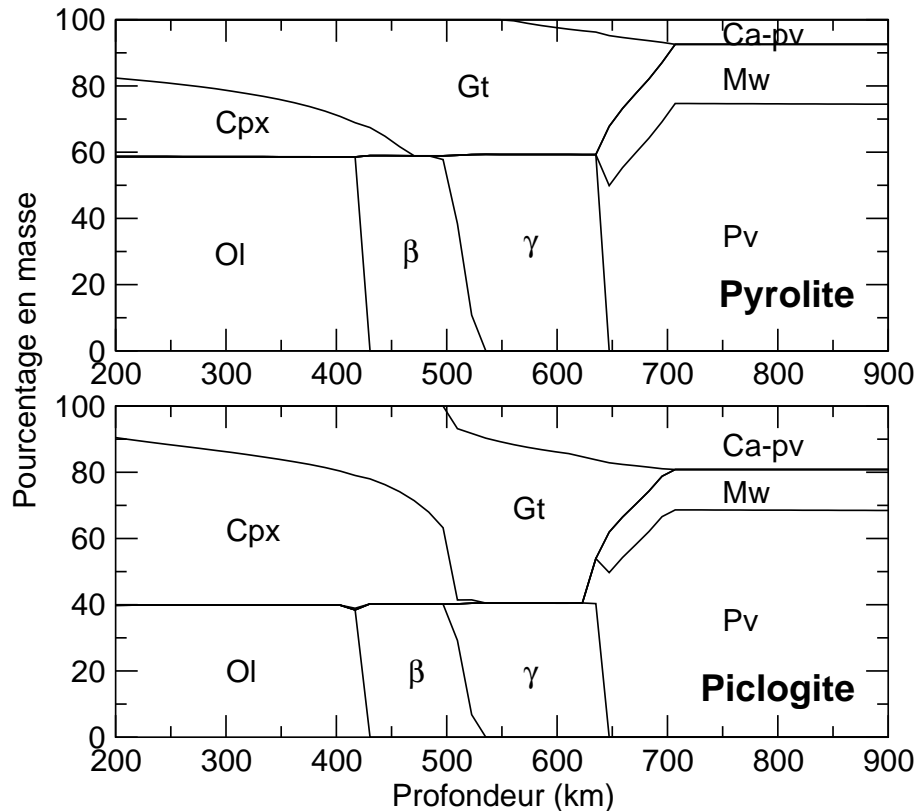


FIG. 1.2: Minéralogie du manteau calculée par [Matas \(1999\)](#) pour une composition moyenne de type pyrolitique ou piclogitique fonction de la pression à une température de 1800 K. Les noms des phases abrégés sont : Ol (olivine), Cpx (clinopyroxène), Gt (grenat ou majorite), β (wadsleyite), γ (ringwoodite), Ca-Pv (pérovskite CaSiO_3), Ox (magnésio-wüstite), Pv (pérovskite $(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})\text{O}_3$).

ont tous deux des structures de type NaCl à pression ambiante. La structure de MgO n'est pas modifiée à haute pression et haute température ([Duffy *et al.*, 1995](#); [Duffy & Ahrens, 1995](#)). Par contre, FeO subit une transition vers une structure rhomboédrique à 20 GPa ([Yagi *et al.*, 1985](#)) et une structure hexagonale a été observée au delà de 96 GPa et 600 K ([Fei & Mao, 1994](#)). Pour la magnésio-wüstite, solution solide de FeO et MgO, la structure semble dépendre de la proportion en fer de l'échantillon ([Dubrovinsky *et al.*, 2000a](#)).

Le noyau est composé principalement d'un mélange de fer et de nickel. Les justifications sont de plusieurs ordres. Tout d'abord, le fer est un élément très abondant dans l'univers, les étoiles, et les météorites non différenciées. Si la Terre a une composition moyenne de type chondritique, il faut disposer d'un réservoir important de fer en profondeur pour compenser la composition du manteau silicaté. Ensuite, le champ magnétique terrestre dipolaire est généré par une dynamo, c'est à dire des mouvements de convection d'un fluide conducteur, comme le fer liquide. Enfin, une comparaison entre les observations sismologiques et des mesures expérimentales d'équations d'état indiquent que seuls des éléments de numéro atomique proche de celui du fer peuvent satisfaire aux observations ([Birch, 1952](#)). Nous savons que le noyau a des propriétés comparables à celles du fer à

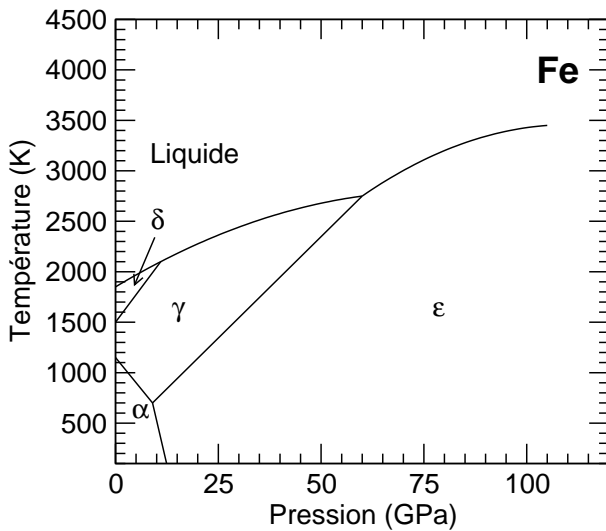


FIG. 1.3: Diagramme de phase du fer, d'après Shen *et al.* (1998b).

haute pression, le noyau externe et interne étant respectivement à peu près 10% et 5% moins denses que le fer pur à ces conditions. Ces estimations ont été établies par de nombreuses mesures de vitesse de propagation d'ondes acoustiques (Brown & McQueen, 1986; Fiquet *et al.*, 2001) et d'équations d'état (Mao *et al.*, 1990) du fer sous haute pression et haute température. La nature des éléments légers entrant dans la composition du noyau reste sujette à discussion, H, C, N, O, Si, S, et d'autres ont été suggérés mais aucune conclusion quantitative ne peut être tirée à l'heure actuelle (Poirier, 1994).

La structure du fer aux conditions de pression et température du noyau est toujours l'objet de controverses. Le fer, de structure cubique centrée aux conditions ambiantes se transforme en une phase de type hexagonale compacte à des pressions supérieures à 13 GPa (Takahashi & Bassett, 1964). Des études ont mis en doute sa stabilité aux hautes pressions et hautes températures (Saxena *et al.*, 1995; Andrault *et al.*, 1997; Brown, 2001). D'autres expériences ont en revanche montré que cette phase a un large domaine de stabilité, au delà de 300 GPa à température ambiante (Mao *et al.*, 1990) mais aussi jusqu'à 150 GPa et 2500 K (Shen *et al.*, 1998b) et 300 GPa et 1200 K (Dubrowsinsky *et al.*, 2001). De plus, les calculs numériques *ab-initio* semblent aussi favoriser cette structure aux conditions de température et pression du noyau (Vočadlo *et al.*, 2000). En conclusion, un diagramme de phase du fer semblable à celui présenté dans l'article de Shen *et al.* (1998b) (figure 1.3) avec la phase hcp stable aux conditions du noyau semble le plus raisonnable et sera admis tout au long de cette étude.

1.3 Variations régionales et anisotropie

Notre compréhension de la Terre profonde, issue de la sismologie, des modèles géodynamiques ou minéralogiques, a maintenant franchi un nouveau cap. L'observation et l'étude de ces propriétés se font en trois dimensions. En sismologie, nous sommes maintenant en

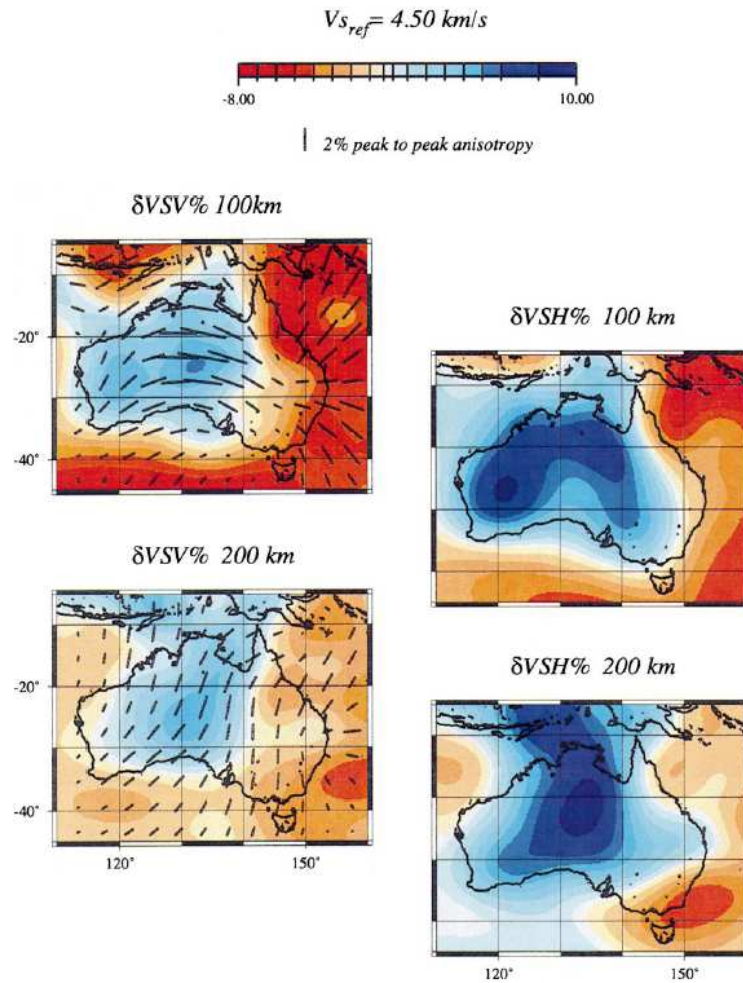


FIG. 1.4: Exemple d'image de tomographie et anisotropie sismique, d'après [Debayle & Kennett \(2002\)](#). Les figures dans les colonnes de gauche et droite présentent respectivement les résultats obtenus pour des ondes SV et SH. Les variations de couleur indiquent des variations de vitesse de propagation par rapport au modèle moyen, les traits sont les directions de polarisation rapide et la longueur des traits indique l'amplitude de l'anisotropie.

mesure d'observer des anomalies de vitesses, aussi bien en termes de variations régionales que d'anisotropie. Les variations régionales de vitesses peuvent être interprétées comme des anomalies de température ou de composition, dues par exemple à une plaque plongeant dans le manteau, un panache, ou une structure particulière à la base d'un continent (voir [Masters *et al.*, 2000](#), ou la figure 1.4, par exemple). L'anisotropie sismique relève elle d'un autre processus : elle est intimement liée aux mouvements de matière.

Les observations de propriétés d'anisotropie en profondeur datent des années 60 ([Hess, 1964](#)). Elle furent mises en évidence par des variations azimutales de vitesses de propagation, puis par des effets de polarisation d'ondes se propageant sur un trajet unique. Près de la surface, l'anisotropie est généralement attribuée à l'alignement de fissures. Dans la partie inférieure de la croûte et le manteau supérieur elle provient de l'orientation préférentielle d'agrégats de minéraux engendrée par une déformation plastique. Dans D'' , on l'associe à une disposition en couches de différents matériaux. En revanche, dans la graine du noyau, les interprétations restent sujettes à controverses.

Dans le manteau supérieur et la base de la croûte, on sait maintenant que l'anisotropie

est un phénomène global, particulièrement marqué dans les 200 premiers kilomètres du manteau sous les continents. Elle trouve sa source dans l'orientation préférentielle de cristaux d'olivine induite par la déformation plastique associée aux mouvements de convection (e.g. [Mainprice *et al.*, 2000](#)). A partir des mécanismes de développement d'orientations préférentielles dans un polycristal d'olivine avec la déformation établis expérimentalement, on peut chercher à modéliser le développement de structures anisotropes dans le manteau supérieur (e.g. [Chastel *et al.*, 1993](#); [Tommasi, 1998](#); [Kaminsky & Ribe, 2002](#)). Inversement, on peut essayer de déterminer les mouvements de convection à partir des mesures d'anisotropie ([Russo & Silver, 1994](#); [Silver & Holt, 2002](#), par exemple). Plus en profondeur, après la transition de phase de l'olivine en wadsleyite et ringwoodite vers 410 km, l'anisotropie s'estompe parce que les phases présentes à ces profondeurs (grenats, majorite, ringwoodite) présentent des propriétés élastiques pratiquement isotropes. Pour plus de détails sur l'anisotropie du manteau supérieur, on pourra se référer aux articles de [Mainprice *et al.* \(2000\)](#) et [Kendall \(2000\)](#), par exemple.

Dans le manteau inférieur, les observations restent contradictoires. Près de la zone de transition, certains travaux ont mis en évidence des zones localisées présentant une anisotropie significative ([Kendall, 2000](#); [Wookey *et al.*, 2002](#), par exemple) tandis que d'autres études indiquent une faible anisotropie entre 660 et 1000 km ([Montagner & Kennett, 1996](#); [Montagner, 1998](#)). Plus en profondeur, il semble que la majeure partie du manteau inférieur soit isotrope ([Meade *et al.*, 1995](#); [Montagner & Kennett, 1996](#)). La base du manteau inférieur présente une forte anisotropie qui est généralement associée à l'agencement des matériaux dans cette couche limite (e.g. [Kendall, 1998](#)). Précisons tout de même que ces travaux sont basés sur des observations de rais sismiques très localisées et il est envisageable que d'autres sections du manteau inférieur présentent une anisotropie.

L'absence (ou quasi-absence) d'anisotropie dans la quasi-totalité du manteau inférieur reste énigmatique. En effet, les matériaux qui le composent, comme la pérovskite ou la stishovite présentent des structures cristallographiques particulièrement anisotropes. Il a été suggéré que des changements de phase vers des structures de plus haute symétrie soient à l'origine de ce phénomène ([Kingma *et al.*, 1995](#); [Karki *et al.*, 1997b](#)) mais les pressions et températures de ces transitions ne correspondent pas aux profondeurs de transition pour l'anisotropie. A partir d'expériences réalisées en cellules diamant et des analyses effectuées sur des échantillons après trempe, [Meade *et al.* \(1995\)](#) ont émis l'hypothèse qu'un agrégat de pérovskite ne pouvait développer que peu d'orientations préférentielles et donc une faible anisotropie. En se basant sur des expériences sur les mécanismes de déformation d'un analogue de la pérovskite, [Karato & Li \(1992\)](#), [Karato *et al.* \(1995\)](#) et [Li *et al.* \(1996\)](#) ont eux proposé que l'isotropie du manteau inférieur provenait d'une déformation du manteau par un mécanisme diffusif ou superplastique qui ne produit pas d'orientations préférentielles. Ces conclusions semblent aussi supportées par de récentes modélisations numériques des conditions de pression, température, contrainte et déformation dans le manteau inférieur qui indiquent que l'anisotropie sismique ne serait possible que dans des

régions très localisées du manteau inférieur telles que dans les plaques en subduction et la couche D'' (McNamara *et al.*, 2001; McNamara *et al.*, 2002). Les résultats de toutes ces analyses sont encore très incertains parce que les paramètres qui contrôlent les mécanismes de déformations et les modules élastiques des minéraux du manteau inférieur sont très mal connus.

Le problème de l'anisotropie de la graine reste lui aussi ouvert. Depuis l'amorce de sa mise en évidence (Morelli *et al.*, 1986; Woodhouse *et al.*, 1986), la controverse au sujet de son existence n'a pas cessé. Certains en sont toujours convaincus (Song, 1997), d'autres en doutent (Bréger *et al.*, 1999). Certains pensent que c'est la partie la plus externe de la graine qui est anisotrope (Tromp, 1993), d'autres la voient plutôt confinée en son centre (Song & Helmberger, 1995)... D'après certaines études, les modules élastiques du fer sont très anisotropes (Mao *et al.*, 1998), pour d'autres, ils ne le sont pas (Stixrude & Cohen, 1995). Certains assurent que la graine tourne plus rapidement que le manteau (Song & Richards, 1996), d'autres en doutent (Buffet & Kreager, 1998). Les propositions pour le mécanisme d'alignement des cristaux de fer à l'origine de l'anisotropie sont tout aussi nombreuses, citons par exemple :

- i) des mouvements de convection dans la graine qui entraîneraient un alignement particulier des cristaux de fer (Jeanloz & Wenk, 1988; Wenk *et al.*, 2000a),
- ii) des orientations préférentielles créées lors de la solidification du fer dans la graine du fait d'une anisotropie de susceptibilité magnétique (Karato, 1993),
- iii) un flux de chaleur anisotrope dans le noyau externe entraînant une croissance anisotrope de la graine et induisant en conséquence un flux dans la graine qui alignerait les cristaux de fer (Yoshida *et al.*, 1996),
- iv) un flux de chaleur anisotrope dans le noyau entraînant une croissance anisotrope de la graine (Bergman, 1997),
- v) la présence d'inclusions fluides particulières dans la graine (Singh *et al.*, 2000),
- vi) des contraintes de Maxwell créées par le champ magnétique du noyau externe (Karato, 1999; Buffet & Wenk, 2001).

Cette controverse illustre notre piètre compréhension de l'anisotropie aux grandes profondeurs. Malgré les nombreux travaux qui y ont été consacrés, la résolution des observations sismologiques n'est toujours pas suffisante pour résoudre ce problème. L'interprétation en termes de minéralogie et rhéologie est toujours aussi balbutiante pour une raison simple : les propriétés sous-jacentes à l'anisotropie (modules élastiques et orientations préférentielles dans les polycristaux) sont très mal connues pour les matériaux de la Terre profonde.

Cette thèse s'inscrit dans la continuité de ces discussions. Nous avons développé de nouvelles techniques expérimentales pour mesurer les modules élastiques et les propriétés rhéologiques comme la limite élastique ou les mécanismes de génération des orientations

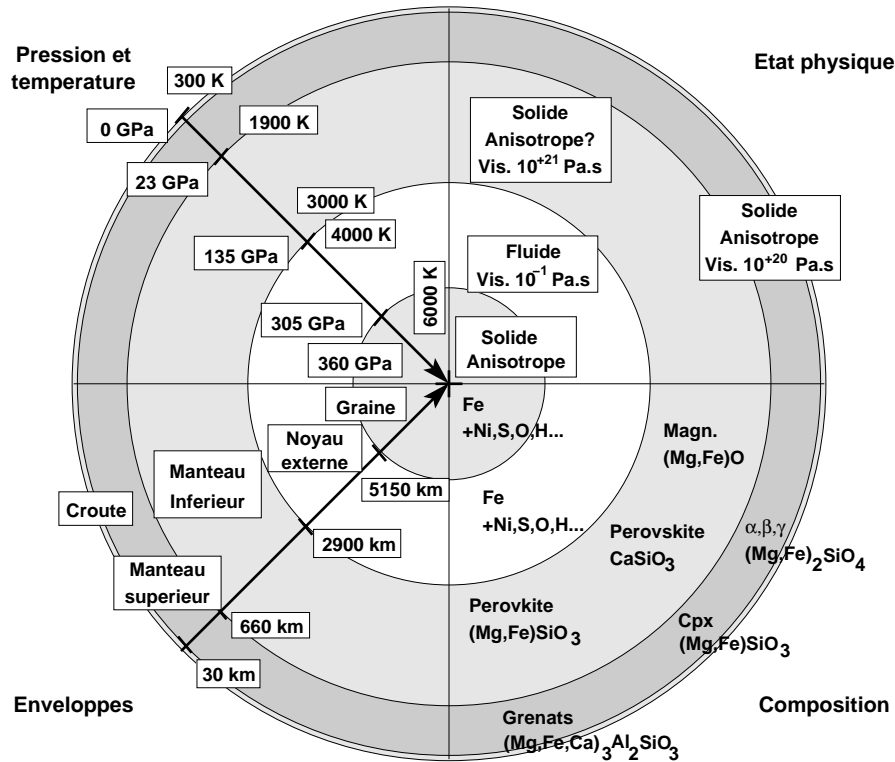


FIG. 1.5: L'intérieur de la Terre vu par un géophysicien, en termes de géométrie, pression et température, état physique, et composition.

préférentielles *in situ* dans les conditions de pression de la Terre profonde (troisième partie, chapitres 7 à 10). Le manteau inférieur est composé à 70% de pérovskite silicatée $(Mg,Fe)SiO_3$, 10 à 20% de magnésio-wüstite, et 10 à 20% de pérovskite $CaSiO_3$. Ces techniques ont donc été appliquées à deux de ces matériaux : le périclase, MgO , qui est le pôle magnésien pur de la magnésio-wüstite, et une pérovskite $(Mg,Fe)SiO_3$ contenant 10% de fer (quatrième partie, chapitres 11 et 12).

En raison des nombreuses questions soulevées par les observations sismologiques sur l'existence et les propriétés d'anisotropie sismique dans la graine, nous avons mené dans la cinquième partie plusieurs études sur son principal composant, le fer ϵ : par spectroscopie Raman (chapitre 13), puis par les techniques développées ici, pour mieux contraindre le développement des orientations préférentielles (chapitre 14) et les valeurs du jeu complet de modules élastiques (chapitre 15) du fer à haute pression.

La figure 1.5 résume les différentes propriétés du globe, en termes de géométrie, conditions de pressions et température, composition, et propriétés physiques, vue par un géophysicien. Je vais maintenant présenter les différentes notions de physique du solide et des milieux continus nécessaires à l'interprétation et l'explication de l'anisotropie sismique au niveau microscopique.

Pour résumer :

- Les grandes lignes de la composition chimique et minéralogique de la Terre profonde sont plutôt bien établies.
- On observe une anisotropie sismique dans la croûte, le manteau supérieur et la graine. Le problème de l'anisotropie du manteau inférieur est ouvert.
- Les interprétations des observations sur l'anisotropie du manteau inférieur et de la graine sont mal établies parce que les propriétés sous-jacentes des matériaux qui les constituent, telles que l'élasticité et les mécanismes de déformation, ne sont pas connues.

Chapitre 2

Physique des matériaux et haute pression

Dans ces travaux, nous nous intéressons aux propriétés des matériaux dans l'intérieur de la Terre, ce qui implique des conditions de température et pression particulièrement élevées (Fig. 1.5). Pour comprendre, dans les conditions de la Terre profonde, les relations entre déformation, vitesse de propagation des ondes sismiques, et propriétés des matériaux, il faut décrire leurs comportements rhéologiques en termes de paramètres physiques : contrainte, déformation, pression, température... Dans ce chapitre, nous introduisons les quelques notions fondamentales de physique des solides et des milieux continus qui nous seront nécessaires.

2.1 La structure des solides

2.1.1 La structure cristalline

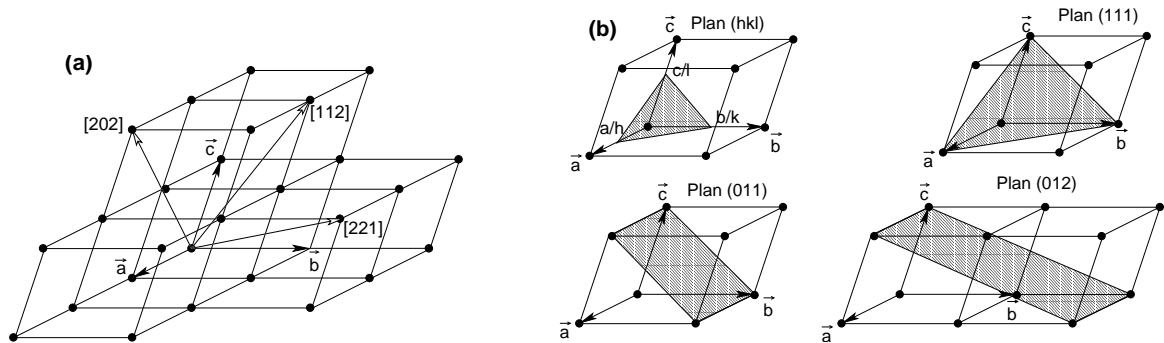


FIG. 2.1: La structure cristalline. a) Tous les nœuds M du réseau cristallographique peuvent être repérés par des entiers u , v et w tels que $\mathbf{OM} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$. Les directions et droites du réseau sont désignées à l'aide des indices de Miller du vecteur correspondant. b) Définition des indices de Miller pour les plans réticulaires et quelques exemples.

Les réseaux cristallins sont réguliers et périodiques dans l'espace et peuvent se définir par trois vecteurs de translation fondamentaux \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} , appelés vecteurs de base, tels que la position de tout point M du cristal peut être définie par

$$\mathbf{OM} = u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c} \quad (2.1)$$

où u , v , et w sont des entiers et O un point origine appartenant au réseau. En chacun des noeuds, on voit le cristal identique à lui-même en composition, structure et orientation. Il existe 14 types de réseau de translation, dits de Bravais.

Les rangées d'un réseau cristallin passant par une origine et un nœud de coordonnées u , v , et w sont représentées par le symbole $[uvw]$. La notation $[uvw]$ désigne à la fois la direction de la rangée et le vecteur période qui sépare deux nœuds le long de la rangée. Si les indices u , v , et w ne sont pas entiers entre eux, $[uvw]$ ne désigne pas un vecteur du réseau. On note $\langle uvw \rangle$ l'ensemble des rangées équivalentes obtenues en permutant les indices u , v , et w (au signe près). Pour un réseau cubique par exemple, $\langle 110 \rangle$ représente l'ensemble des diagonales, $[110]$, $[101]$, $[011]$, $[1\bar{1}0]$, $[10\bar{1}]$ et $[01\bar{1}]$.

Les plans du réseau cristallin sont désignés par leurs indices de Miller (hkl) qui sont définis par les inverses des distances de l'origine aux intersections du plan avec les axes (Fig. 2.1). On utilise généralement pour h , k et l des entiers premiers entre eux. On note $\{hkl\}$ les familles de plans équivalents obtenues par permutations des indices h , k et l .

Pour plus de précisions, on pourra se reporter à des ouvrages généraux de cristallographie tels que Bloss (1994) ou Hammond (2001).

2.1.2 Les polycristaux : texture et fonction de distribution d'orientations

La plupart des solides qui constituent notre planète sont des assemblages polycristallins. L'orientation des cristaux qui constituent un polycristal n'est que rarement aléatoire, on parle alors d'orientations préférentielles ou de texture, ce qui a d'importantes implications sur les propriétés macroscopiques de la roche. Les orientations préférentielles dans un matériau sont généralement l'effet d'une déformation (figure 2.2). Connaissant la texture d'un polycristal et les propriétés des cristaux qui le composent, il est en théorie possible remonter aux caractéristiques globales du polycristal, telles les propriétés optiques, électriques ou élastiques (Kocks *et al.*, 1998).

L'orientation d'un cristal ou d'un grain dans un échantillon peut être décrite par trois angles d'Euler (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) qui décrivent la rotation du cristal par rapport à une orientation de référence ($\phi_1 = 0, \phi_2 = 0, \phi_3 = 0$). Si le nombre de grains dans le polycristal est suffisamment élevé, l'ensemble des orientations des grains peut être décrit à l'aide de la fonction de distribution d'orientations $f(g)$ qui, pour chaque orientation de l'espace g ,

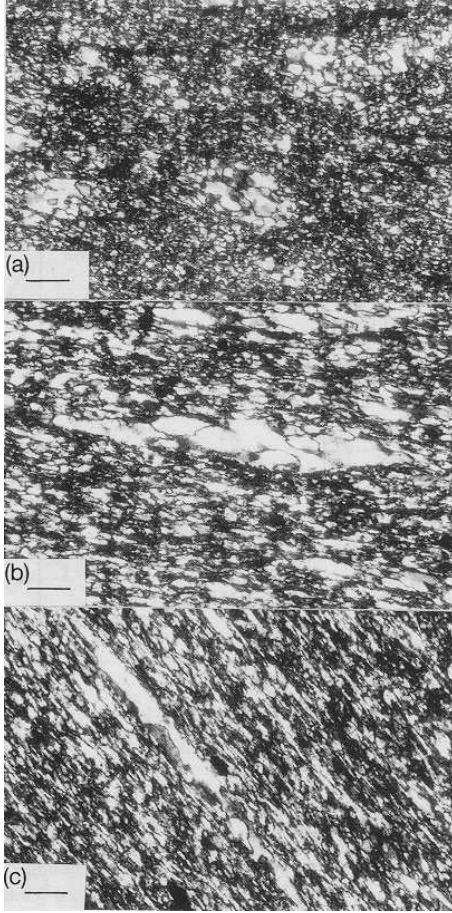


FIG. 2.2: Exemple de développement d'orientations préférentielles obtenu par déformation progressive d'une roche (quartz et radiolaria, figure extraite de [Toriumi, 1989](#)). Les barres d'échelle représentent $100 \mu\text{m}$.

décrit la densité de probabilité de trouver un cristal avec une orientation g à dg près. La fonction $f(g)$ est généralement décrite en termes d'harmoniques sphériques symétriques généralisées par

$$f(g) = \sum_{L=0}^{L_{Max}} \sum_{M=-L}^{+L} \sum_{N=-L}^{+L} C_L^{MN} T_L^{MN}(g) \quad (2.2)$$

où C_L^{MN} sont des coefficients, $T_L^{MN}(g)$ les harmoniques sphériques généralisées et L_{Max} le degré maximum du développement. En général une valeur de L_{Max} égale à 8 est considérée comme une limite inférieure pour une bonne analyse de texture ([Mainprice & Humbert, 1994](#)).

La fonction f vérifie les propriétés suivantes

$$f(g) > 0; \int_G f(g) d\bar{g} = 1 \text{ où } d\bar{g} = \frac{1}{8\pi^2} dg = \frac{1}{8\pi^2} \sin\phi_1 d\phi_1 d\phi_2 d\phi_3 \quad (2.3)$$

Connaissant la fonction de distribution d'orientations f , on est en mesure de calculer les propriétés du polycristal en utilisant des moyennes pondérées par f .

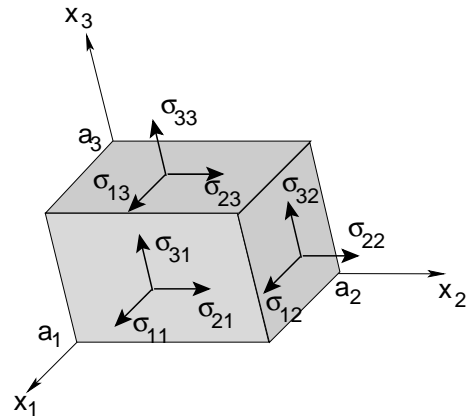


FIG. 2.3: Composantes du tenseur des contraintes σ_{ij} appliquées à un cristal.

Les orientations préférentielles d'un matériau résultent surtout des déformations. Elles sont la conséquence de toute son histoire, soit des modifications de contrainte, température ou déformation. Quand ils sont soumis à de fortes contraintes, les polycristaux fluent pour accommoder la déformation engendrée ce qui, en fonction du type de fluage du matériau considéré dans ces conditions, générera ou non des orientations préférentielles particulières.

Pour plus de précisions sur les orientations préférentielles et leur implications sur les propriétés des matériaux, on pourra se référer à l'ouvrage de [Kocks *et al.* \(1998\)](#).

2.2 Notions de rhéologie

2.2.1 Expression de la contrainte et de la déformation

Contrainte

Les forces qui s'appliquent sur un élément de volume d'un corps solide peuvent se décomposer en deux types :

- i) les forces de volume, comme le poids, qui s'exercent sur tout le corps et dont l'intensité est proportionnelle au volume de l'élément,
- ii) celles qui s'exercent sur la surface de l'élément, comme les forces de frottement, qui sont appliquées par le matériau environnant, et qui sont proportionnelles à la surface de cet élément. Cette force par unité de surface est appelée contrainte.

La contrainte $\vec{\sigma}$ est un vecteur caractérisé par un tenseur σ_{ij} qui décrit les composantes du vecteur $\vec{\sigma}$ et par \vec{n} la normale de la surface sur laquelle elle s'applique : $\vec{\sigma} = \sigma_{ij}\vec{n}$. Par convention, on note σ_{ij} la contrainte exercée sur la face normale à x_i et dans la direction (Ox_j) (figure 2.3). Les composantes σ_{11} , σ_{22} , et σ_{33} sont appelées les composantes normales de la contrainte, et les σ_{ij} pour $i \neq j$, les composantes de cisaillement. Dans notre cas, nous considérerons que les composantes σ_{ij} sont positives dans le cas d'une compression et négatives pour une extension.

Si l'élément de volume considéré est en équilibre statique, le tenseur des contraintes est symétrique, *c.-à-d.* $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Par un changement de repère adéquat, il est toujours possible de transformer le tenseur des contraintes en un tenseur dont seules les composantes diagonales, σ_1 , σ_2 , et σ_3 , sont non nulles. Ce sont les contraintes principales. La moyenne des contraintes principales définit la pression hydrostatique :

$$P = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) = \frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3). \quad (2.4)$$

Il est toujours possible de décomposer les contraintes en une partie hydrostatique et une partie déviatorique de trace nulle :

$$\begin{aligned} [\sigma_{ij}] &= \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{23} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} P & 0 & 0 \\ 0 & P & 0 \\ 0 & 0 & P \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} - P & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} - P & \sigma_{23} \\ \sigma_{23} & \sigma_{23} & \sigma_{33} - P \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

Cette dernière décomposition prend une importance particulière dans l'étude de la Terre profonde. La variation de pression avec la profondeur est très importante, et elle sera prise en compte dans le premier terme. Les variations des contraintes par rapport à la composante hydrostatique sont relativement faibles et seront considérées séparément. On parlera donc de propriétés de matériaux à une pression donnée.

Déformation

Sous l'effet de contraintes, un solide peut se déformer. Si le solide est soumis à des pressions importantes, il est judicieux de séparer la contrainte en deux termes : une composante hydrostatique, de large amplitude, et une contrainte secondaire, le déviateur, sans symétrie particulière. On sépare alors la déformation engendrée par :

- i) une déformation finie de grande amplitude associée à la composante hydrostatique,
- ii) une déformation anisotrope associée à la contrainte secondaire.

Cette décomposition constitue la base de la théorie des déformations finies qui est essentielle pour étudier les propriétés des matériaux dans les conditions de la Terre profonde. Les détails de sa mise en équation ont été notamment formulés par [Davies \(1974\)](#).

Dans un repère cartésien, on considère un point particulier d'un solide. Avant déformation, il se situe en une position notée \mathbf{a} . On note \mathbf{X} sa position après la déformation induite par la pression, et \mathbf{x} sa position après la déformation induite par la contrainte secondaire.

La relation entre la position finale et la position après l'application de la pression définit un déplacement infinitésimal

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X}. \quad (2.6)$$

En supposant l'existence d'une relation linéaire entre les positions avant l'application des contraintes et les coordonnées finales, on peut aussi définir les gradients de déplacement $[u]$, $[v]$ et $[w]$

$$x_i - X_i = u_{ij} X_j \quad (2.7)$$

$$x_i - a_i = v_{ij} a_j \quad (2.8)$$

$$x_i - a_i = w_{ij} x_j \quad (2.9)$$

où la définition de $[v]$ implique un formalisme Lagrangien et celle de $[w]$ un formalisme Eulérien.

Le gradient de déplacement infinitésimal $[u]$ est décomposé en une partie symétrique $[\epsilon]$, la déformation, et antisymétrique $[\omega]$, la rotation :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} + u_{ji}) \quad (2.10)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(u_{ij} - u_{ji}) \quad (2.11)$$

où $[\epsilon]$ est le tenseur de déformations infinitésimales, dit de Cauchy, et $[\omega]$ celui des rotations.

La déformation associée à la pression est finie. Il n'existe pas de définition unique du tenseur de déformation finie, en effet, les gradients de déplacement $[v]$ et $[w]$ dépendent du référentiel. Considérons le changement de longueur d'un élément linéaire avec l'application de la contrainte,

$$|d\mathbf{x}|^2 - |d\mathbf{a}|^2 = 2e_{ij} dx_i dx_j, \quad (2.12)$$

$$|d\mathbf{x}|^2 - |d\mathbf{a}|^2 = 2\eta_{ij} da_i da_j. \quad (2.13)$$

Ces relations définissent la déformation finie Eulérienne $[e]$ et Lagrangienne $[\eta]$. On trouve les expressions

$$e_{ij} = \frac{1}{2}(w_{il} + w_{ji} - w_{ij}w_{jk}), \quad (2.14)$$

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2}(v_{il} + v_{ji} - v_{ij}v_{jk}). \quad (2.15)$$

Si les déformations sont petites, toutes ces définitions de la déformation sont équivalentes, ce qui n'est plus vérifié pour des déformations importantes.

2.2.2 Contrainte et déformation : élasticité et plasticité

Élasticité

Un corps élastique soumis à une contrainte extérieure σ_{ij} subit une déformation instantanée ϵ_{ij} et l'énergie élastique est stockée à l'intérieur du corps. Quand la contrainte est relâchée, le corps retrouve sa forme initiale immédiatement et il n'y a pas de dissipation de chaleur.

Les équations constitutives de l'élasticité relient linéairement contraintes et déformations. C'est la loi de Hooke, qui définit les modules élastiques. A hautes pressions, certaines précautions doivent être prises pour la définition des modules élastiques, plusieurs définitions équivalentes à pression nulle donnent en effet des résultats différents. D'un point de vue thermodynamique, la contrainte produite par une déformation est (Wallace, 1972)

$$\sigma_{ij} = \rho \left(\frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right)_T \quad \text{ou} \quad \sigma_{ij} = \rho \left(\frac{\partial E}{\partial \eta_{ij}} \right)_S, \quad (2.16)$$

où F est l'énergie libre de Helmholtz, E l'énergie interne, η_{ij} le tenseur des déformations finies lagrangien, et ρ la densité. L'indice T indique le cas d'une déformation isotherme et l'indice S une déformation isentropique.

La loi de Hooke, qui relie contraintes et déformations, définit les modules élastiques isothermes et adiabatiques de la façon suivante

$$c_{ijkl}^T = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_T \quad \text{et} \quad c_{ijkl}^S = \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_S. \quad (2.17)$$

Les modules élastiques adiabatiques sont les plus adaptés pour des études sismologiques ou des mesures de type spectroscopie Brillouin. En effet, ces dernières impliquent des déformation sur une échelle de temps beaucoup trop faibles pour que la diffusion thermique puisse jouer un rôle à l'échelle spatiale considérée. Les modules isothermes interviennent, par exemple, dans les expériences de compression statique.

Il existe une autre définition des coefficients élastiques formulée ci-dessous :

$$C_{ijkl}^T = \rho \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_T. \quad (2.18)$$

En l'absence de pression, les modules élastiques c_{ijkl} et les coefficients C_{ijkl} sont identiques. En présence d'une précontrainte isotrope (pression P), on a

$$C_{ijkl} = c_{ijkl} + P(\delta_{jl}\delta_{ik} + \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ij}\delta_{kl}). \quad (2.19)$$

Les coefficients C_{ijkl} ne relient pas directement contrainte et déformation, et n'ont pas de lien direct avec la propagation des ondes sismiques.

Dans le cas général, il y a 81 modules élastiques indépendants ; ce nombre se réduit à 21 en raison des propriétés de symétrie sur les indices. Il est alors utile d'introduire la notation condensée de Voigt qui permet de transformer le tenseur des modules élastiques en une matrice 6×6 symétrique c_{ij} et les tenseurs des contraintes et déformations en vecteurs à 6 composantes (c.f. Nye, 1985, pour plus de détails).

Les symétries du matériau considéré permettent de réduire une nouvelle fois le nombre de composantes indépendantes. Par exemple, un matériau isotrope se caractérise par deux coefficients indépendants. On définit alors le module d'incompressibilité K par

$$K = -P \frac{\partial V}{\partial P}. \quad (2.20)$$

Il représente la réaction du matériau à une compression hydrostatique. On définit aussi le module de cisaillement G qui décrit la relation entre déformation et contrainte dans le cas d'un cisaillement pur

$$\sigma_s = 2G\epsilon \quad (2.21)$$

où σ et ϵ sont la contrainte et de la déformation.

Un matériau de symétrie cubique est caractérisé par 3 modules élastiques indépendants, c_{11} , c_{12} , et c_{44} , un matériau de symétrie hexagonale par les 5 modules c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} et c_{44} . Plus la symétrie est basse plus le nombre de modules élastiques indépendants est important (Nye, 1985).

Dans le cas d'un agrégat polycristallin, on peut toujours définir ses modules élastiques moyens, ainsi que ses modules d'incompressibilité ou de cisaillement K et G . Le calcul de ces propriétés moyennes peut s'avérer difficile, en particulier si les cristaux du polycristal présentent des orientations préférentielles. Il sera décrit plus loin.

Plasticité

Comme dans la théorie des déformation finies, il est judicieux de séparer la composante hydrostatique de la contrainte, la pression, et la contrainte déviatorique. La contrainte hydrostatique ne génère ni mouvement plastique ni fluage. Dans le cas de l'étude de la plasticité ou du fluage, le terme contrainte ne concerne donc que la contrainte déviatorique appliquée au matériau.

Un solide parfaitement élastique subit une déformation permanente si la contrainte appliquée est supérieure à une certaine valeur, appelée limite élastique et notée σ_P ou σ_y (*yield strength* en anglais). Tant que la contrainte déviatorique appliquée au matériau est inférieure à σ_P , il ne subit que des déformations élastiques. Au delà, la contrainte déviatorique est constante et égale à σ_P et le solide accommode la déformation de façon permanente (figure 2.4).

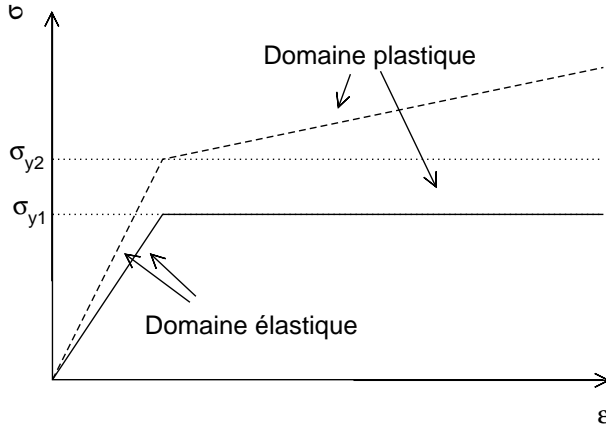


FIG. 2.4: Définition de la limite élastique. Pour un premier type de matériaux (traits pleins), la déformation est élastique jusqu'à ce que la contrainte atteigne la limite élastique σ_{y1} . Au delà, la contrainte déviatorique ne dépasse pas σ_{y1} et les déformations sont irréversibles. Le second cas (traits pointillés) inclue des effets de durcissement. Après l'amorçage de la déformation plastique, la limite élastique augmente avec la déformation.

Les équation qui décrivent le comportement plastique sont

$$\begin{cases} \sigma_s < \sigma_P : \epsilon = 0 \\ \sigma_s \geq \sigma_P : \epsilon = f(\sigma) \end{cases} \quad (2.22)$$

Un monocristal soumis à une contrainte en cisaillement se déforme de manière élastique puis, après avoir atteint sa limite élastique, il flue par glissement. La surface de glissement est souvent un plan et on l'appelle le plan de glissement. La direction de déplacement dans le système cristallographique est connue sous le nom de direction de glissement. Le déplacement a lieu suivant des plans cristallographiques d'indices de Miller peu élevés, tels que les plans $\{111\}$ pour les métaux cfc. Généralement, la direction de glissement est la direction d'empilement la plus dense des atomes, comme $\langle 110 \rangle$ pour les métaux cfc. On définit un système de glissement dans un monocristal par les indices de Miller du plan et de la direction de glissement : $(hkl)[uvw]$ (p. 16). Le glissement sur chacun des systèmes de glissement est caractérisé par la limite élastique de ce système, appelée CRSS (*critical resolved shear stress*). Elle dépend de la température, du taux de déformation, et de la pression. Pour un polycristal, la limite élastique dépend des différents systèmes de glissement existants dans chacun des grains mais aussi des orientations préférentielles et de l'histoire du polycristal, et en particulier de la densité de dislocations qui s'y trouvent.

2.2.3 Contrainte et taux de déformation : régimes de flux

Viscosité

Le comportement visqueux est principalement irréversible et donc dissipatif. Dans le cas le plus simple d'un fluide visqueux, une contrainte en cisaillement sera accommodée par un flux de liquide avec un taux de déformation $\dot{\epsilon} \equiv d\epsilon/dt$. La relation entre $\dot{\epsilon}$ et la contrainte σ_s dépend du matériau. On a la relation

$$\sigma_s = \eta \dot{\epsilon} \quad (2.23)$$

où η est une constante du matériau appelée viscosité. Dans de nombreux cas, la viscosité d'un matériau dépend de la contrainte appliquée, et la relation entre $\dot{\epsilon}$ et σ n'est plus linéaire. Aux échelles de temps suffisamment longues, tous les corps ont un comportement de type visqueux, qu'ils soient solides ou liquides à notre échelle, et le taux de déformation dépend de la contrainte appliquée. On caractérise le flux de matière par une viscosité effective $\eta = \sigma_s / \dot{\epsilon}$. Pour l'eau à température ambiante, on a $\eta = 10^{-3}$ Pa.s. Dans le cas des roches du manteau terrestre, on estime $\eta \approx 10^{21}$ Pa.s.

Le cas des matériaux viscoélastiques est un exemple simple. Ils se comportent de manière élastique aux échelles de temps inférieures à un temps caractéristique τ , puis comme des solides visqueux aux échelles de temps supérieures à τ . Les propriétés de tels matériaux sont représentées par un module de cisaillement G et une viscosité η , ainsi que par les équations constitutives suivantes

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma_s}{dt} + \frac{\sigma_s}{\eta} \quad (2.24)$$

pour les corps dits de Maxwell. Un temps de relaxation $\tau = \eta/\mu$ peut être calculé pour cette équation. Dans le cas du manteau terrestre, $\eta \approx 10^{21}$ Pa.s et $\mu \approx 10^{11}$ Pa, donc τ est de l'ordre de 10^{10} s, soit 300 ans. Par conséquent, le manteau se comporte donc comme un corps élastique pour la transmission des ondes élastiques qui ont une période de l'ordre de la seconde, par contre, il se comporte comme un fluide pour les flux de matière aux échelles du million ou millier d'années.

Mécanismes de fluage

Lorsque l'on sort du domaine des déformations élastiques, les matériaux solides présentent un comportement plastique et accommodent la déformation de manière définitive. Les mécanismes sous-jacents à cette déformation sont divers (Nicolas & Poirier, 1976; Frost & Ashby, 1982; Poirier, 1985). Ils dépendent du matériau considéré, de la température, du taux de déformation, de la taille de grains, du niveau de contrainte déviatorique, de la pression... Pour chaque matériau, on peut construire des cartes de déformation qui indiquent le mécanisme dominant dans les conditions considérées. La figure 2.5 présente l'exemple de la carte de déformation du périclase pour une taille de grain de $10 \mu\text{m}$. Les axes de cette carte sont la contrainte normalisée σ_s/G et la température normalisée T/T_M (G est le module de cisaillement et T_M la température de fusion) Les domaines dans lesquels un mécanisme de déformation prédomine y sont délimités. On ajoute ensuite des contours de taux de déformation constants qui indiquent le taux de déformation qu'entraînera une combinaison de contrainte et température donnée.

Dans le cadre de ces travaux, nous nous intéressons aux propriétés de la Terre profonde. Dans ce cas, il est généralement accepté que deux mécanismes prédominent (Karato & Wu, 1993) :

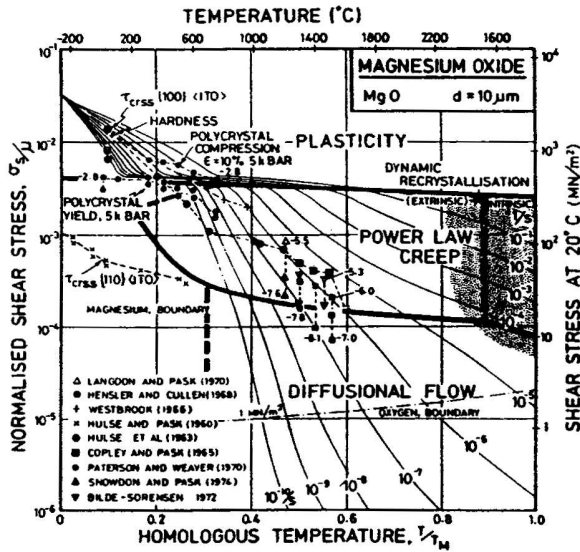


FIG. 2.5: Carte de déformation à basse pression du périclase MgO pour une taille de grain de $10 \mu\text{m}$ (Frost & Ashby, 1982). Sur ces cartes le terme “Plasticity” indique le domaine du glissement des dislocations, avec un taux de déformation contrôlé par la structure et les obstacles dans le cristal, le terme “power law creep” un fluage par dislocation, avec un taux de déformation contrôlé par les paramètres de diffusion intracristalline, et “diffusional flow” un fluage par diffusion.

- i) le fluage par dislocations,
- ii) le fluage par diffusion.

Le fluage par diffusion est favorisé par les faibles contraintes et les petites tailles de grain. La déformation est accommodée par des transports de matière par diffusion dans le réseau d’un grain et par des glissements entre grains. Dans ce cas le taux de déformation est proportionnel à la contrainte mais dépend de la taille de grains. Le fluage par dislocation est au contraire favorisé par les fortes contraintes et les grandes tailles de grains. La déformation est accommodée par le déplacement de dislocations au sein des grains. La relation entre le taux de déformation et la contrainte n’est plus linéaire et la loi de comportement rhéologique qui la décrit non newtonienne.

Dans le cas d’un fluage par dislocation, des orientations préférentielles sont générées au sein d’un polycristal et le matériau devient anisotrope, ce qui n’est pas le cas du fluage par diffusion qui tend à annihiler les orientations préférentielles. Les mouvements de convection dans la Terre profonde ne produiront un alignement cristallin et par conséquent une anisotropie sismique uniquement si la déformation dans la zone considérée se produit par fluage par dislocation.

Génération d’orientations préférentielles

La déformation plastique d’un agrégat par glissement intracristallin produit des orientations préférentielles qui résultent de la somme des réorientations de chacun des cristaux qui le composent (fig. 2.6). L’orientation préférentielle de forme (direction “S” dans la figure 2.6) résulte de l’aplatissement et de l’allongement des ces cristaux. L’orientation préférentielle cristallographique (direction “C” dans la figure 2.6) est l’expression de la moyenne des orientations cristallographiques des cristaux résultant du glissement. En ef-

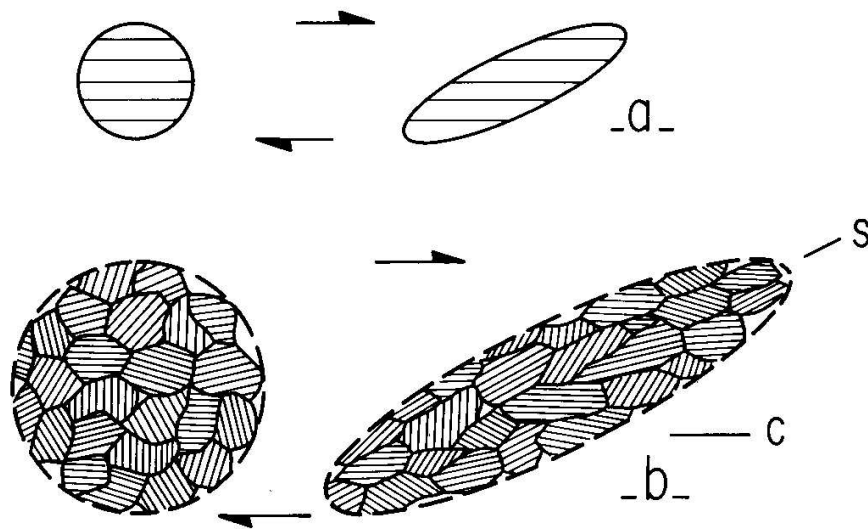


FIG. 2.6: Illustration du développement d'orientations préférentielles dans le fluage par dislocations (d'après Nicolas, 1984). (a) Déformation d'un monocristal par cisaillement dans une direction compatible avec le glissement. (b) Déformation d'un agrégat dont les plans de glissement sont orientés aléatoirement. Pendant la déformation plastique, ces plans sont amenés progressivement dans une direction d'orientation préférentielle C.

fet, la déformation par glissement est accompagnée d'une rotation de tous les plans de glissement qui lui sont associés vers une direction parallèle.

En revanche, la déformation plastique d'un agrégat par diffusion n'est accompagnée que de l'orientation préférentielle de forme et ne génère pas d'orientation préférentielle cristallographique.

À l'échelle du manteau ou du noyau, l'orientation préférentielle de forme des agrégats n'a pas d'influence sur la propagation des ondes sismiques, sauf peut-être aux endroits comme la couche D'' où les hétérogénéités de composition sont importantes. L'orientation préférentielle cristallographique associée à une anisotropie élastique microscopique des cristaux entraîne une anisotropie qui peut être détectée lors de la propagation d'une onde sismique.

2.3 Extension aux hautes pressions

Nous nous intéressons à l'étude des propriétés élastiques et plastiques des matériaux aux conditions qui règnent à l'intérieur de la Terre, *c.-à-d.* sous très hautes pressions et températures. Sur le domaine de pression du manteau par exemple, les modules élastiques ou le volume peuvent varier d'un facteur 5 (figure 2.7). Il est nécessaire de mettre en place un formalisme qui nous permette de relier les différents paramètres auxquels nous nous intéressons tels la pression, la température, la densité, ou les modules élastiques, et

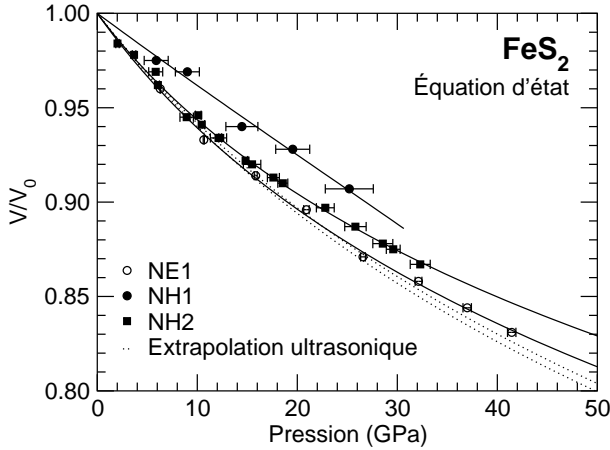


FIG. 2.7: Équation d'état (volume vs. pression) de la pyrite mesurée dans différentes conditions. Les traits pleins sont des ajustements d'équations de Birch-Murnaghan du 3^{ème} ordre, déduites du modèle des déformations finies (d'après Merkel *et al.*, 2002a).

éventuellement de faire des extrapolations.

2.3.1 Équations d'état

La structure d'une phase cristalline et son équation d'état sont les paramètres les plus fondamentaux obtenus dans les expériences de haute pression. L'équation d'état décrit les relations entre les différents paramètres thermodynamiques du système comme le volume V , la pression p , l'énergie libre F , la densité ρ ou la température T . L'application de hautes pressions a un effet de première importance puisqu'elle modifie les distances interatomiques, ce qui induit de modifications importantes de structure, liaison et configuration électronique.

Comme nous cherchons à comprendre l'influence de la pression et température dans des conditions qui règnent à l'intérieur de la Terre ($P < 360$ GPa, $T < 7000$ K), nous supposons que l'énergie libre de Helmholtz F d'un solide peut être séparée en plusieurs contribution,

$$F(V, T) = F_c(V) + F_{vib}(V, T) + F_{el}(V, T), \quad (2.25)$$

où $F_c(V)$ est la courbe de compression à froid, $F_{vib}(V, T)$ la contribution des vibrations atomiques et $F_{el}(V, T)$ la contribution de l'excitation thermique des électrons.

La pression s'obtient par dérivation de l'énergie libre, soit

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.26)$$

d'où

$$P(V, T) = P_c(V) + P_{vib}(V, T) + P_{el}(V, T). \quad (2.27)$$

Les contributions électroniques à la pression peuvent être négligées pour la plupart des matériaux d'intérêt géophysique et dans les conditions de pression et température qui nous intéressent. Toutefois, il existe des exceptions, comme les expériences de choc sur les métaux (Holmes *et al.*, 1989).

Les dérivées d'ordre supérieur de l'énergie libre donnent le module d'incompressibilité et ses dérivées par rapport à la pression

$$K_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T ; \quad K'_T = \left(\frac{\partial K}{\partial P} \right)_T ; \quad K''_T = \left(\frac{\partial^2 K}{\partial P^2} \right)_T . \quad (2.28)$$

2.3.2 Déformations finies

La théorie eulérienne des déformations finies (Birch, 1938, 1952; Davies, 1974) s'est révélée très performante pour modéliser l'influence de la pression sur les paramètres élastiques. Elle repose sur une expansion de Taylor de l'énergie libre en termes de déformations finies eulériennes (p. 19). Pour un matériau isotrope ou cubique, la réponse à la pression est isotrope et le tenseur des déformations eulérien se réduit à un scalaire. Nous posons

$$f = -e = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right], \quad (2.29)$$

$$F = af^2 + bf^3 + cf^4 + \dots \quad (2.30)$$

La dérivation de l'énergie libre par rapport au volume donne l'équation d'état suivante

$$P = 3K_0 f (1 + 2f)^{5/2} [1 + a_1 f + a_2 f^2 + \dots] \quad (2.31)$$

$$a_1 = \frac{3}{2} [K'_0 - 4] \quad (2.32)$$

$$a_2 = \frac{3}{2} \left[K_0 K''_0 + K'_0 (K'_0 - 7) + \frac{143}{9} \right], \quad (2.33)$$

où les indices 0 dénotent des valeurs à pression nulle. Cette équation d'état, qui relie pression et volume est aussi appelée équation de Birch-Murnaghan au second, troisième ou quatrième ordre en fonction du degré du développement. La figure 2.7 présente des exemples d'ajustement d'équation de Birch-Murnaghan au 3^{ème} ordre sur des données expérimentales. On constate que la théorie permet de reproduire correctement les mesures.

La dérivation de F par rapport à la déformation permet d'obtenir l'expression des modules élastiques (Davies, 1974) :

$$c_{ijkl}(f) = (1 + 2f)^{7/2} \left[c_{ijkl0} + b_1 f + \frac{1}{2} b_2 f^2 + \dots \right] - P \Delta_{ijkl} \quad (2.34)$$

$$b_1 = 3K_0 (c'_{ijkl0} + \Delta_{ijkl}) - 7c_{ijkl0} \quad (2.35)$$

$$b_2 = 9K_0^2 c''_{ijkl0} + 3K'_0 (b_1 + 7c_{ijkl0}) - 16b_1 - 49c_{ijkl0}, \quad (2.36)$$

où

$$\Delta_{ijkl} = -\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{ik}\delta_{jl} - \delta_{il}\delta_{jk}. \quad (2.37)$$

On déduit de ces équations les expressions des modules de d'incompressibilité et de cisaillement suivantes

$$K = (1 + 2f)^{5/2} [k_0 + k_1f + k_2f^2] \quad (2.38)$$

$$G = (1 + 2f)^{5/2} [g_0 + g_1f + g_2f^2], \quad (2.39)$$

où

$$\begin{cases} k_0 = K_0 \\ k_1 = 3K_0K'_0 - 5K_0 \\ k_2 = \frac{9}{2} \left[K_0^2 \left(K''_0 + (K'_0 - 4) \frac{K'_0 x}{K_0} \right) + \frac{35K_0}{9} \right] \end{cases} \quad (2.40)$$

$$\begin{cases} g_0 = G_0 \\ g_1 = 3K_0G'_0 - 5G_0 \\ g_2 = \frac{9}{2} \left[K_0^2 \left(G''_0 + (K'_0 - 4) \frac{G'_0 x}{K_0} \right) + \frac{35G_0}{9} \right] \end{cases}. \quad (2.41)$$

2.3.3 Autres formulations

Les développements de l'énergie libre en séries de puissances de la déformation euérienne, qui conduisent à l'équation d'état de Birch-Murnaghan, sont très utiles pour étudier les évolutions de tous les modules élastiques en fonction d'une variation de volume, et donc de pression, dans le cadre d'une théorie cohérente.

Cependant, elle n'a pas de véritable justification théorique et elle n'est pas toujours l'équation d'état la plus adaptée. Parmi d'autres modèles d'équation d'état, citons l'équation de Vinet ([Vinet *et al.*, 1987](#)) qui repose sur une expression empirique de l'énergie du type

$$E(r) = -\Delta E(1 + a^*)e^{-a^*}; \quad a^* = \frac{r - r_0}{l} \quad (2.42)$$

où ΔE est une énergie de liaison, r le rayon de Wigner-Seitz, r_0 sa valeur à pression nulle, et l un paramètre de dimensionnement. On obtient

$$P(x) = 3K_0(1 - x)x^{-2} \exp \left[\frac{3}{2}(K'_0 - 1)(1 - x) \right]; \quad x = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3}. \quad (2.43)$$

En règle générale, il apparaît que l'équation d'état de Birch-Murnaghan est plus adaptée si l'on s'intéresse à de faibles domaines de compression (moins de 30% de déformation).

Pour des domaines de pression très étendus, il est impératif d'utiliser des formalismes du type de l'équation de Vinet pour reproduire correctement les données expérimentales. On pourra se référer à l'article [Cohen *et al.* \(2000\)](#) ou le livre [Poirier \(2000\)](#), par exemple, pour une comparaison plus détaillée.

Pour résumer :

- **Les théorie des déformations finies permettent de généraliser la théorie de l'élasticité aux hautes pressions.**
- **La fonction de distribution d'orientations permet le calculer les propriétés d'un agrégat à partir des propriétés microscopiques des cristaux qui le composent.**
- **L'influence des orientations préférentielles d'un polycristal sur ses propriétés ne peut pas être négligée.**
- **L'activation des systèmes de glissement est le principal mécanisme qui génère des orientations préférentielles cristallographiques dans un agrégat.**

Chapitre 3

Élasticité et vitesses sismiques

3.1 Ondes sismiques et élasticité

Les ondes sismiques se propagent de part et d'autre de la Terre et constituent une source d'information majeure sur son intérieur. Les vitesses de propagation de ces ondes sont en effet les seules propriétés dont nous sommes en mesure d'estimer directement la variation en fonction de la profondeur et de la localisation géographique. Ce sont des ondes élastiques dont les caractéristiques dépendent du milieu traversé et qui vont donc permettre d'extraire ses propriétés.

Les équations du mouvement pour les ondes élastiques dans un solide sont :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}, \quad (3.1)$$

où σ_{ij} sont les variations de contrainte engendrées par l'onde et u_i les déplacements par rapport à l'état pré-comprimé d'origine. En introduisant la définition des modules élastiques, on trouve :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l}, \quad (3.2)$$

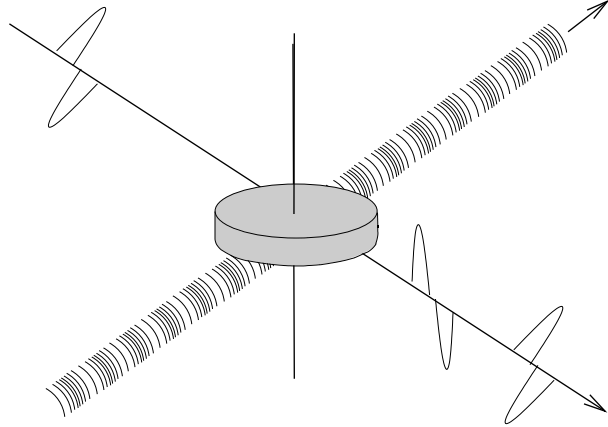
où les c_{ijkl} sont les modules élastiques. On cherche une solution sous la forme d'onde plane harmonique :

$$u_i = A_i \exp \left[i\omega \left(t \pm \frac{x_i n_i}{v_n} \right) \right], \quad (3.3)$$

où A_i est l'amplitude, ω la fréquence, n_i le vecteur unité caractérisant la direction de propagation, et v_n la vitesse de phase. Il faut alors résoudre :

$$(c_{ijkl} n_i n_j - \rho v_n^2 \delta_{il}) A_l = 0. \quad (3.4)$$

FIG. 3.1: Illustration de l'anisotropie sismique dans le cas de la symétrie cylindrique. Cette figure montre une onde de compression P et une séparation d'onde de cisaillement S . La vitesse de propagation des ondes dépend de la direction de propagation et l'anisotropie du matériau traversé engendre une séparation des ondes S en fonction de la direction de polarisation.



Ce problème se ramène à l'équation aux valeurs propres, dite de Christoffel (Musgrave, 1970) :

$$|c_{ijkl}n_jn_l - \rho v_n^2 \delta_{ik}| = 0. \quad (3.5)$$

Les valeurs propres de cette matrice 3×3 donnent les vitesses de propagation pour une direction de propagation donnée \mathbf{n} , et les vecteurs propres les directions de polarisation. Elle possède trois solutions, une onde quasi longitudinale, notée P en sismologie avec une polarisation quasi parallèle à la direction de propagation, et deux ondes de cisaillement, notées S en sismologie qui ont des polarisations quasi orthogonales à la direction de propagation.

Dans le cas d'un matériau isotrope et homogène, les vitesses de propagation des ondes P et S sont :

$$V_P = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}G}{\rho}} \quad (3.6)$$

$$V_S = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (3.7)$$

où K est le module d'incompressibilité, G le module de cisaillement et ρ la densité.

La résolution de l'équation de Christoffel (Eq. 3.5) n'est pas évidente dans le cas général et les solutions dépendent de la direction de propagation. On pourra regarder des ouvrages tels que celui de Musgrave (1970) pour des calculs détaillés.

3.2 Anisotropie sismique

Comme les vitesses de propagation des ondes élastique dépendent, dans le cas général, de la direction de propagation, il existe une anisotropie (figure 3.1). Dans le cas d'un

monocristal, il est utile de caractériser l'anisotropie azimutale des ondes P et S à l'aide des relations suivantes :

$$A_P = \frac{V_{Pmax} - V_{Pmin}}{V_P}, \quad (3.8)$$

$$A_S = \frac{V_{Smax} - V_{Smin}}{V_S}, \quad (3.9)$$

où V_P et V_S sont les vitesses moyennées sur toutes les directions de propagation. Dans le cas des ondes de cisaillement, on peut aussi regarder l'anisotropie de polarisation entre les deux ondes $S1$ et $S2$ dans une même direction de propagation par :

$$A_S^{po} = \frac{V_{S1} - V_{S2}}{V_S}. \quad (3.10)$$

Dans le cas d'un matériau de symétrie cubique, toutes les anisotropies peuvent être facilement estimées à l'aide du rapport :

$$A = \frac{2(c_{44} - c_s)}{c_{11}}, \quad (3.11)$$

où $c_s = (c_{11} - c_{12})/2$ (Karki *et al.*, 1997a). Par exemple, la vitesse de propagation des ondes longitudinales s'exprime (Stixrude, 2000) :

$$\frac{\rho V_P^2}{c_{11}} = 1 + 2A(n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2) \quad (3.12)$$

et les coefficients d'anisotropie deviennent :

$$A_P = \frac{2A}{3}; \quad A_{S1} = -\frac{A}{2}; \quad A_{S2} = -\frac{3A}{8} \quad (3.13)$$

Pour un matériau de symétrie hexagonale, on peut décrire l'anisotropie à l'aide du rapport :

$$\Delta_i = \frac{M_i[\mathbf{n}_x]}{M_i[100]} \quad (3.14)$$

où $M = \rho V^2$ est un module de propagation et \mathbf{n}_x la direction de propagation extrême autre que $[100]$. On trouve alors (Steinle-Neumann *et al.*, 1999) :

$$\Delta_P = \frac{c_{33}}{c_{11}}; \quad \Delta_{S1} = \frac{c_{11} + c_{33} - 2c_{13}}{4c_{44}}; \quad \Delta_{S2} = \frac{c_{44}}{c_{66}} \quad (3.15)$$

où P indique l'onde de compression, $S1$ l'onde de cisaillement polarisée perpendiculairement au plan basal, et $S2$ l'onde de cisaillement polarisée dans le plan basal. Les ondes $S2$ et P ont des extremum le long de l'axe c , alors que pour l'onde $S1$, il se trouve à 45° de l'axe c dans le plan $a - c$. Il faut aussi noter que l'onde de compression peut avoir un autre extremum dans une direction de propagation intermédiaire en fonction des valeurs des modules élastiques.

3.3 Comportement élastique des polycristaux

Le manteau et noyau terrestres sont composés d'assemblages multiphasés pour lesquels les propriétés de chacun des grains peuvent être très différentes. Il faut donc introduire des propriétés moyennes dont le calcul peut s'avérer délicat. Un cas particulièrement simple est celui d'un agrégat monophasé dans lequel tous les grains sont orientés de manière aléatoire. Ce cas particulier permet de comparer les déterminations expérimentales ou théoriques de propriétés élastiques, moyennées en termes de module d'incompressibilité K et de cisaillement G , avec les modèles globaux de la sismologie tels PREM (Dziewonski & Anderson, 1981) qui donnent les vitesses V_P et V_S moyennes en fonction de la profondeur.

Pour calculer les propriétés moyennes, les méthodes les plus simples sont celles de Voigt (Voigt, 1928) et Reuss (Reuss, 1929). Dans le cas de l'hypothèse de Voigt, on suppose que la déformation est constante dans tout le polycristal et égale à la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon. Ceci revient à prendre une moyenne sur les modules élastiques c_{ij} . Pour l'hypothèse de Reuss, on suppose la contrainte constante dans tout le polycristal et égale à la contrainte macroscopique. On prend alors une moyenne sur les coefficients de déformabilité s_{ij} , donc :

$$c^{Voigt} = \bar{c} \quad \text{et} \quad s^{Voigt} = [c^{Voigt}]^{-1} \quad (3.16)$$

$$s^{Reuss} = \bar{s} \quad \text{et} \quad c^{Reuss} = [s^{Reuss}]^{-1} \quad (3.17)$$

où la barre indique une moyenne sur tout l'espace des orientations. On a alors les inégalités suivantes :

$$c^{Voigt} \neq c^{Reuss} \quad (3.18)$$

$$s^{Voigt} \neq s^{Reuss}. \quad (3.19)$$

Hill (1952) a montré que ces deux méthodes donnent les limites entre lesquelles se situent les modules élastiques réels du polycristal. Il a aussi observé que la valeur moyenne de ces quantités donnait des résultats proches des valeurs mesurées expérimentalement. Il existe d'autres modèles plus sophistiqués tels que les bornes de Hashin-Shtrikman (Hashin & Shtrikman, 1962) qui permettent de calculer des moyennes encore plus proches des valeurs expérimentales.

Pour la symétrie cubique, par exemple, le module d'incompressibilité est défini de manière unique, quelle que soit la méthode utilisée :

$$K = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}. \quad (3.20)$$

Les modules de cisaillement selon les bornes de Voigt (G_V) et Reuss (G_R) sont :

$$G_V = \frac{2c' + 3c_{44}}{5} \quad \text{et} \quad G_R = \frac{5c'c_{44}}{2c_{44} + 3c'}, \quad (3.21)$$

où $c' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$. Les expressions mathématiques pour les bornes de Hashin-Strikman sont :

$$G_{HS+} = c_{44} + 2 \left(\frac{5}{c' - c_{44}} + \frac{18(K + 2c_{44})}{5c_{44}(3K + 4c_{44})} \right) \quad (3.22)$$

$$G_{HS-} = c' + 2 \left(\frac{5}{c' - c_{44}} + \frac{12(K + 2c')}{5c'(3K + 4c')} \right). \quad (3.23)$$

Les expressions de ces différentes bornes pour les autres types de symétrie ont été décrites à de nombreuses reprises, par exemple, dans les articles de [Watt \(1980\)](#) et [Watt & Peselnick \(1980\)](#).

3.4 Effet des orientations préférentielles

Si un polycristal n'est pas orienté aléatoirement, il est élastiquement anisotrope, tel un monocristal. Ses propriétés élastiques macroscopiques peuvent être calculées à partir de ses propriétés élastiques microscopiques et de la fonction de distribution d'orientations (p. 16) qui le représente. Il existe un champ de contrainte microscopique, $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$, un champ de déformation microscopique, $\epsilon_{ij}(\mathbf{r})$, ainsi que des modules élastiques microscopiques $c_{ijkl}(\mathbf{r})$, tels que :

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = c_{ijkl}(\mathbf{r})\epsilon_{kl}(\mathbf{r}). \quad (3.24)$$

En général, nous ne connaissons que les champs de contrainte ou de déformation moyens, ainsi que les modules élastiques microscopiques. Ce qui nous intéresse ne sont en fait que les modules élastiques effectifs C^* moyens tels que :

$$C^* = \langle \sigma \rangle \langle \epsilon \rangle^{-1}, \quad (3.25)$$

où $\langle \sigma \rangle$ et $\langle \epsilon \rangle$ sont les champs moyens de contrainte et de déformation, soit :

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{V} \int \sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; \quad \langle \epsilon \rangle = \frac{1}{V} \int \epsilon(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.26)$$

La procédure nécessaire à la déduction des modules élastiques effectifs du polycristal n'est pas triviale. Chaque grain du polycristal ayant une orientation \mathbf{g} a ses propres modules élastiques connus c_{ijkl} qui doivent d'abord être exprimés dans le système de coordonnées du polycristal, soit :

$$c_{ijkl}(\mathbf{g}) = g_{ij}g_{jq}g_{kr}g_{lt}c_{pqrt}(\mathbf{g}^0), \quad (3.27)$$

où les $c_{pqrt}(\mathbf{g}^0)$ sont les modules élastiques du grain dans son propre système de coordonnées, les $c_{ijkl}(\mathbf{g})$ les modules élastiques du grain dans le système de coordonnées du

polycristal et les g_{ij} des opérateurs de rotation appropriés. Ensuite, nous devons effectuer une moyenne pondérée de ces modules élastiques microscopiques à l'aide de la fonction de distribution d'orientations f . Dans le cas d'une hypothèse de Voigt, où l'on suppose les déformations microscopiques égales à la déformation macroscopique, nous avons donc :

$$\langle c_{ijkl} \rangle = \int c_{ijkl}(\mathbf{g})f(\mathbf{g})d\mathbf{g}. \quad (3.28)$$

Pour une hypothèse de Reuss, où l'on suppose les contraintes microscopiques égales à la contrainte macroscopique, nous avons :

$$\langle c_{ijkl} \rangle = \left[\int s_{ijkl}(\mathbf{g})f(\mathbf{g})d\mathbf{g} \right]^{-1}, \quad (3.29)$$

où les $s_{ijkl}(\mathbf{g})$ sont les coefficients de déformabilité microscopiques.

Comme pour le cas de polycristaux sans orientations préférentielles, les résultats de Voigt ou de Reuss sont différents. Ils ne représentent pas tout à fait les propriétés réelles du polycristal. Pour surmonter cette difficulté, plusieurs approches ont été considérées. Citons entre autres la méthode de moyenne géométrique de [Matthies & Humbert \(1993\)](#) qui cherche à conserver la condition $\langle c \rangle = \langle s \rangle^{-1}$. Elle repose sur le fait que toutes les valeurs propres du tenseur des modules élastiques sont positives. La moyenne arithmétique d'une quantité scalaire x fonction de l'orientation \mathbf{g} s'exprime :

$$\bar{x} = \sum_{n=1}^N x(\mathbf{g}_n)f(\mathbf{g}_n)\Delta\mathbf{g}_n, \quad (3.30)$$

où l'espace des orientations a été discrétisé en cellules de volume $\Delta\mathbf{g}_n$. La moyenne géométrique de cette même quantité s'exprime :

$$\langle x \rangle = \prod_{n=1}^N [x(\mathbf{g}_n)]^{f(\mathbf{g}_n)\Delta\mathbf{g}_n} = \exp(\ln \bar{x}) \quad (3.31)$$

La moyenne géométrique des propriétés élastiques est une généralisation de cette idée. On pourra se référer à l'article original de [Matthies & Humbert \(1993\)](#) pour le détail de sa mise en œuvre, ou à celui de [Mainprice & Humbert \(1994\)](#) pour une description simplifiée. Il apparaît que les résultats de la moyenne géométrique reproduisent bien les propriétés macroscopiques d'un polycristal et vérifient la conditions $\langle c \rangle = \langle s \rangle^{-1}$ tout en restant raisonnablement abordable d'un point de vue numérique. Notons tout de même que la moyenne de Hill entre les résultats obtenus par les hypothèses de Reuss et de Voigt donne des résultats similaires à la méthode de moyenne géométrique, avec une mise en œuvre nettement moins difficile ([Mainprice & Humbert, 1994](#)).

L'anisotropie élastique ou sismique d'un polycristal dépend donc de deux paramètres :

- i) l'anisotropie élastique des cristaux qui le composent,
- ii) l'existence d'orientations préférentielles.

Un polycristal dont les grains sont orientés aléatoirement ne présentera pas d'anisotropie élastique. Son anisotropie dépend de l'anisotropie des cristaux qui le composent et du niveau des orientations préférentielles.

3.5 Élasticité et orientations préférentielles dans la Terre profonde

La compréhension et l'interprétation, au niveau microscopique, des observations tridimensionnelles fournies par la sismologie, telles que les variations régionales et l'anisotropie des vitesses sismiques, demande une bonne connaissance de la minéralogie de la Terre profonde ainsi que :

- i) les jeux complets de modules élastiques pour chacun des minéraux de la Terre profonde sur toute la gamme de pression et température qui nous intéresse,
- ii) leurs propriétés rhéologiques, *c. a. d.* leurs mécanismes de fluage et, le cas échéant, les orientations préférentielles qu'ils ils sont en mesure de développer.

Or cette étude ne fait que débiter. Les mesures expérimentales de propriétés élastiques ne sont pour l'instant réalisables que sur des échelles de température et pression limitées (voir Liebermann, 2000, pour un résumé). Les résultats des calculs numériques basés sur des méthodes *ab-initio* (voir Stixrude, 2000; Karki *et al.*, 2001a, pour un résumé), bien qu'ayant réalisé des progrès considérables, restent toujours sujets à caution. L'étude de la rhéologie des minéraux dans les conditions de la Terre profonde est encore moins développée. Quelques travaux, comme Weidner (1998) ou Karato & Rubie (1997), abordent ce problème sous haute pression. La plupart des études consacrées à la Terre profonde comme Karato & Wu (1993) ou Karato *et al.* (1995) reposent sur des matériaux analogues de ceux présents dans la Terre. Malheureusement, cette analogie s'est révélée peu efficaces pour l'étude des propriétés rhéologiques, surtout dans le cas de la pérovskite (Besson *et al.*, 1996), principal minéral du manteau inférieur.

Les travaux présentés ici s'inscrivent donc dans ce cadre : essayer de développer de nouvelles techniques expérimentales pour la mesure de propriétés élastiques, rhéologiques et du développement d'orientations préférentielles dans les polycristaux qui soit applicables sous haute pression et haute température.

Pour résumer :

- Pour un monocristal :
 - les vitesses sismiques dépendent des modules élastiques et de la densité.
 - anisotropie sismique si anisotropie élastique.
- Pour un polycristal
 - les vitesses sismiques dépendent des modules élastiques, de la densité et de la fonction de distribution d'orientations.
 - anisotropie sismique si anisotropie élastique et orientations préférentielles.
- Interpréter l'anisotropie sismique dans la Terre profonde implique
 - de mesurer les modules élastiques de ses principaux constituants.
 - de connaître les mécanismes de déformation actifs dans ces matériaux pour prédire ou interpréter le développement d'orientations préférentielles.

Deuxième partie

Techniques expérimentales de haute pression

Chapitre 4

La cellule à enclume diamant

4.1 Présentation de la cellule à enclume diamant

4.1.1 Vue générale

La cellule à enclume de diamant est un instrument fondamental pour les expériences à haute pression et donc l'étude des matériaux du manteau et noyau terrestres. D'une part, le champ de pression et température accessible par cette technique couvre pratiquement toutes les conditions de la Terre profonde. Des pressions allant jusqu'à 360 GPa (3,6 millions d'atmosphères) et des températures allant jusqu'à 5000 K peuvent être appliquées. D'autre part, la transparence du diamant sur une large bande de fréquence, de l'infrarouge aux rayons X et gamma permet de mesurer *in situ* les propriétés de ces matériaux à haute pression et haute température.

Le montage, l'utilisation et les propriétés de cet instrument ont été largement décrits par le passé. Je ne donnerai donc ici qu'une introduction sur la cellule diamant et sa mise œuvre expérimentale. On pourra se référer aux articles de [Jayaraman \(1983\)](#) et [Besson \(1997\)](#) pour plus de détails. La cellule diamant est constituée de deux diamants gemmes d'un quart de carat environ, disposés en vis à vis et fixés par leurs tables, l'un sur une pièce fixe, l'autre sur une pièce mobile, le piston, qui permet de mettre les deux diamants en contact. Les diamants sont taillés et leurs pointes rectifiées (figure 4.1) de manière à obtenir deux faces perpendiculaires à l'axe de coulissement du piston dans le cylindre

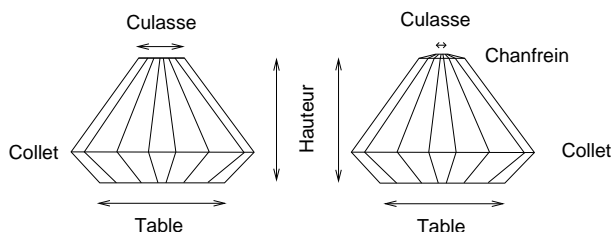


FIG. 4.1: Taille des diamants utilisés pour générer des hautes pressions. Les diamants à chanfrein permettent d'atteindre les plus hautes pressions grâce à leur petite culasse et une meilleure répartition des contraintes lors de la compression.

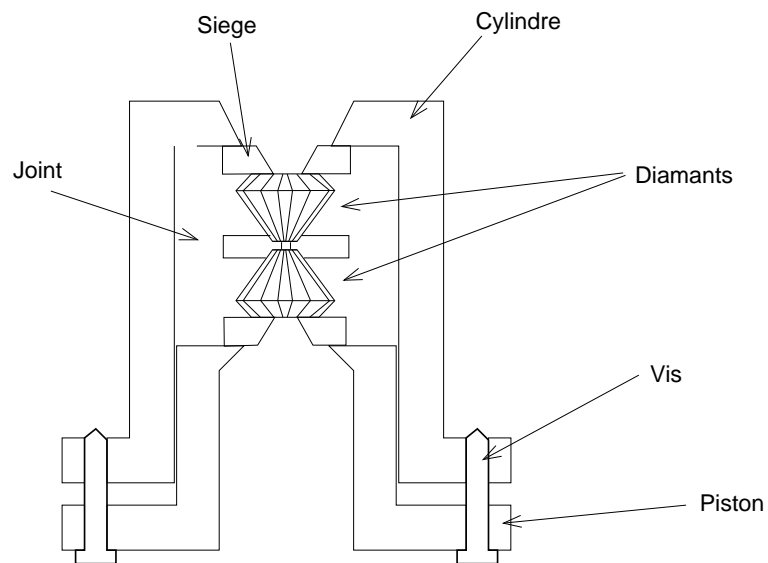


FIG. 4.2: Schéma de principe d'une cellule à enclume diamant de type piston-cylindre.

(figure 4.2). La pression exercée sur le piston est répercutée sur la culasse des diamants. Grâce au rapport des surfaces entre la culasse et la table, qui peut atteindre 10^4 , 100 bars de pression sur le piston peuvent ainsi générer 100 GPa entre les diamants.

La figure 4.2 présente le schéma de principe d'une cellule de type piston cylindre Mao-Bell. Dans ce cas, le piston est poussé vers le cylindre à l'aide de vis actionnées mécaniquement. On trouve aussi une autre type de cellules, dites "à membrane" pour lesquelles le piston est poussé vers le diamant fixe par une membrane métallique déformée par un gaz sous pression (de l'hélium généralement).

Afin de pouvoir observer l'échantillon sous pression au travers des diamants, de larges ouvertures sont disposées dans les sièges, généralement constitués d'un matériau très dur comme le carbure de tungstène. On peut alors sonder l'échantillon, visuellement tout d'abord, puis à l'aide de techniques plus développées comme la diffraction de rayons X, la spectroscopie Raman, Brillouin ou infrarouge, et bien d'autres encore (figure 4.3).

4.1.2 Le joint

Le joint placé entre les diamants a deux fonctions : le trou intérieur délimite le volume expérimental et le matériau du joint fournit un support latéral. On utilise un métal très dur, comme l'acier ou le rhénium pour les expériences à très haute pression. Au départ, le joint est constitué d'une simple feuille métallique d'environ $200\mu\text{m}$ d'épaisseur, préindenté entre les enclumes à une épaisseur de 40 à $80\mu\text{m}$, puis percé à l'aide d'une microperceuse, par électroérosion, ou à l'aide d'un laser de forte puissance.

Le diamètre du trou central dépend de l'expérience à réaliser, il peut varier de 10 à $200\mu\text{m}$. En général, on choisit un diamètre bien inférieur au diamètre des tables des diamants. Ceci permet d'assurer des contraintes uniformes dans tout l'échantillon. De

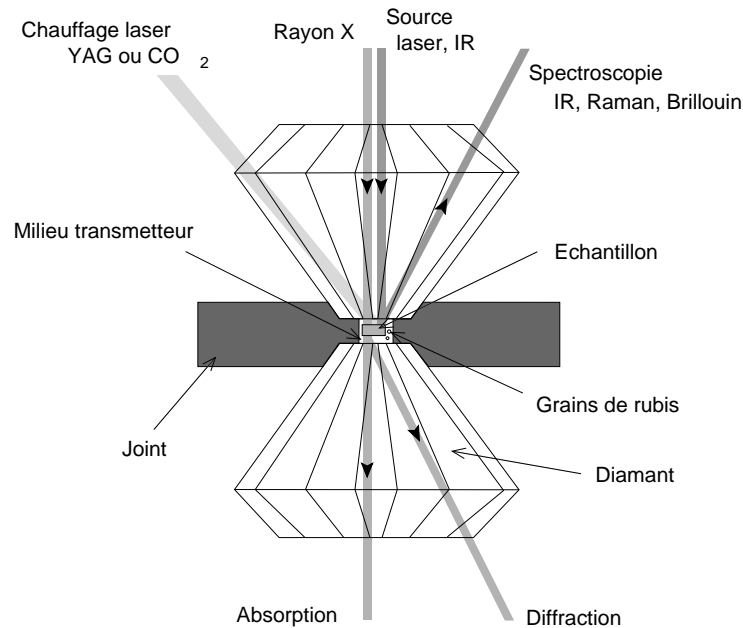


FIG. 4.3: Utilisation de la cellule à enclume diamant. L'échantillon est placé dans la chambre à échantillon, un trou de 50 à 200 μm percé dans un joint métallique, et comprimé entre deux diamants. La pression est mesurée en enregistrant la longueur d'onde de fluorescence de petits grains de rubis disposés proche de l'échantillon. Pour obtenir des conditions de pressions hydrostatiques ou quasi-hydrostatiques, l'échantillon est plongé dans un milieu transmetteur (un gaz rare par exemple) et on obtient des hautes températures en focalisant sur l'échantillon un laser infrarouge de haute puissance. Plusieurs techniques de mesure (diffraction, spectroscopie...) peuvent être utilisées pour sonder les propriétés physiques de l'échantillon.

plus un trou de diamètre réduit perturbe faiblement les propriétés mécaniques du joint, on évite ainsi des problèmes expérimentaux tels que l'ouverture inopinée du joint lors de la compression.

Pour un échantillon très compressible, le diamètre trou diminuera avec l'augmentation de pression. A l'inverse, pour un échantillon très incompressible, la diminution de l'épaisseur du joint avec la compression sera compensée par une ouverture du diamètre du trou central.

4.1.3 Les contraintes non-hydrostatiques et le milieu transmetteur

La compression en cellule diamant présente un inconvénient majeur : la contrainte imposée à l'échantillon n'est pas uniforme. Les diamants, beaucoup plus durs que le joint où l'échantillon lui-même, imposent une forte composante de contrainte uniaxiale qui n'est que partiellement compensée latéralement par le joint. Les résultats des expériences à haute pression doivent donc être analysés avec prudence. En effet, il n'est pas aisé de calibrer proprement un champ de contrainte non-hydrostatique et il devient donc difficile

de connaître précisément les conditions dans lesquelles se trouve son échantillon. De plus, les propriétés mesurées dépendent de l'orientation dans le champ de contrainte de la portion d'échantillon sondée dans la mesure, qui peut changer d'une mesure à l'autre. Enfin, les contraintes non-hydrostatiques ont des effets indésirables, telles qu'une déformation plastique de l'échantillon qui peut changer ses propriétés ou, dans le cas d'une poudre, la génération d'orientations préférentielles qui doivent alors être prises en compte dans l'analyse, notamment lors d'expériences de diffraction.

Les effets des contraintes non-hydrostatiques peuvent être limités par l'utilisation d'un milieu transmetteur de pression. L'échantillon est placé dans le trou au centre du joint, puis on remplit le volume restant par un produit dont le rôle est de transmettre la pression le plus uniformément possible. Le milieu doit être convenablement choisi afin de n'avoir qu'une très faible résistance au cisaillement, ne pas entrer en réaction avec le joint ou l'échantillon, et ne pas interférer avec la mesure. Parmi les composants utilisés comme milieu transmetteur, citons le bromure de potassium (KBr) qui est très facile à utiliser mais moyennement hydrostatique, ou les mélanges liquides méthanol-éthanol-eau dans des proportions 16 :4 :1 qui se solidifient à 15 GPa et présentent des propriétés hydrostatiques jusqu'à peu près 20 GPa. Aux plus hautes pressions, les gaz rares comme l'azote, l'argon, le néon ou l'hélium sont préférables mais le chargement est alors plus délicat.

4.1.4 La mesure de la pression

La méthode de mesure de pression la plus répandue est celle de la fluorescence du rubis ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$). La fluorescence associée aux transitions R_1 et R_2 de l'ion chrome vers 14400 cm^{-1} à pression et température ambiante se déplace avec la pression. La pression est déduite à partir de la relation empirique

$$P(\text{GPa}) = 380,8 \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right) \quad (4.1)$$

où λ_0 et λ sont les longueurs d'onde de la raie R_1 à pression ambiante et à la pression P . Cette échelle a été calibrée à de nombreuses reprises. L'expression donnée ci-dessus provient d'un étalonnage jusqu'à 100 GPa de [Xu et al. \(1986\)](#). Il suffit de quelques milliwatts de puissance d'un laser argon pour obtenir un signal mesurable avec des grains de rubis de $1000 \mu\text{m}^3$. La calibration de cette échelle de pression est indirecte, donc imparfaite, et diffère si les conditions ne sont pas très hydrostatiques mais elle présente l'immense avantage d'être facilement mise en œuvre.

On peut aussi mesurer les variations de paramètres de maille d'un cristal étalon, comme l'or, le platine ou MgO, en utilisant la diffraction de rayons X, ce qui demande une calibration préalable.

Quelle que soit la méthode utilisée, les incertitudes deviennent importantes à haute pression (au delà de 100 GPa). En dehors des problèmes de calibration, les effets des contraintes non-hydrostatiques ne peuvent plus être négligés. On se trouve alors en présence de gradient de pression au sein d'un même échantillon et de discontinuités au niveau des interfaces entre grains qui peuvent être importantes et restent encore très mal comprises.

4.2 Article : modélisation de la déformation des diamants à haute pression

Les deux articles suivants présentent des résultats de modélisation des contraintes et déformations dans la cellule diamant par la méthode des éléments finis. Nous avons cherché à modéliser la déformation subie par les diamants lors d'une compression jusqu'à des pressions de l'ordre de 300 GPa pour plusieurs configurations géométriques (diamètre de culasse, angle de chanfrein...) utilisées expérimentalement.

Le premier article, publié dans la revue *Applied Physics Letters* en 1999 ([Merkel et al., 1999](#)) décrit la procédure utilisée pour choisir les paramètres clés de la simulation : modules élastiques des diamants, modules d'incompressibilité, de cisaillement et limite élastique du joint. La limite élastique du joint et sa variation avec la pression apparaissent particulièrement importantes pour reproduire correctement la déformation et l'amincissement du joint lors de la compression. Nous décrivons ensuite les déformations très importantes subies par les diamants, ce qui confirme les mesures par diffraction de rayons X de [Hemley et al. \(1997\)](#).

Dans le second article ([Merkel et al., 2000b](#)), nous réalisons une étude paramétrique sur l'influence de paramètres géométriques comme l'angle de chanfrein et le diamètre de la culasse des diamants sur la distribution de contraintes dans et à la surface du diamant et l'épaisseur du joint pendant la compression. Nous analysons aussi la contrainte déviatorique maximale obtenue dans le diamant, en rapport avec les études *ab-initio* de stabilité du diamant de [Zhao et al. \(1999\)](#). Selon la configuration géométrique, la pression dans l'échantillon au moment de la rupture des diamants se situe entre 300 et 450 GPa. L'angle de chanfrein apparaît comme le paramètre qui fixe le premier ordre de cette pression de rupture. L'ordre de grandeur des pressions maximales obtenues est tout à fait comparable aux observations expérimentales. En revanche, expérimentalement, les grands angles de chanfrein (au delà de 9°) sont particulièrement difficiles à utiliser parce que les diamants cassent rapidement, ce qui n'est pas expliqué par nos calculs si l'on se base sur un critère de contrainte déviatorique maximale. Nous suggérons donc que la difficulté à utiliser de grands angles de chanfrein se situe plutôt au niveau du joint. Plus l'angle de chanfrein est important, plus l'épaisseur du joint diminue avec la compression, ce qui augmente le risque de déchirement et de contact entre les diamants.

Finite-element modeling of diamond deformation at multimegabar pressures

Sébastien Merkel,^{a)} Russell J. Hemley, and Ho-kwang Mao

Geophysical Laboratory and Center for High Pressure Research, Carnegie Institution of Washington,
5251 Broad Branch Road, N.W., Washington, DC 20015

(Received 15 September 1998; accepted for publication 23 November 1998)

Finite-element modeling calculations reveal the origin of the remarkably large elastic strains in diamond observed in recent experiments at multimegabar pressures. This approach provides a means to determine the pressure dependence of the yield strength of strong materials used in the gasket, and allows us to examine quantities that are not accessible experimentally such as the stress and strain relations in diamond. Stress tensor elements are obtained near the tip where large modifications in the optical properties of diamond have been observed. © 1999 American Institute of Physics. [S0003-6951(99)02505-X]

The diamond anvil cell has revolutionized the study of materials under extreme static pressures.¹ The crucial parts of the device are the diamond and the gasket. For very high-pressure experiments, beveled diamonds concentrate the stress on the sample, allowing attainment of pressures in the multimegabar range.^{2,3} Understanding the behavior of the diamond tip under these conditions is essential for further extending the range of laboratory static pressures. Recent x-ray experiments⁴ imaged deformations of the diamond tip under multimegabar pressures. Although often considered as a rigid body, diamond was found to undergo very large elastic deformations near the sample region. Here, we report a theoretical study of this phenomenon using finite-element modeling and first-principles calculation. The approach allows us to understand the x-ray observations and to obtain predictions of the stress and strain relations that are not accessible experimentally.

Finite-element modeling calculations have been performed to examine the geometric properties of the diamond anvil.⁵⁻⁷ We extend these calculations in order to analyze quantitatively the recent x-ray observations⁴ in terms of the properties of the diamond and the gasket. Several geometries were used; all of them have an 8.5° bevel angle, a 150- μm -radius culet, and then values for the central flat radius ranging from 5 to 25 μm . As in the experiments,^{4,6} the gasket is considered to be 250 μm thick at the beginning of the simulations (Fig. 1). We used a modified version of the finite-element code NIKE2D that includes rezoning capability (e.g., Refs. 6 and 7). Because of the very large deformations observed in the gasket, the rezoning plays a very important role by allowing modification of the grid during the calculations and adapting it to the new shape of the gasket.

We consider the diamond as purely elastic with a pressure dependence of the stiffness coefficients. These quantities have been measured⁸ and *ab initio* local density approximation calculations have been performed^{9,10} but over a lower pressure range than that considered here. Therefore, we performed such *ab initio* calculations¹¹ to higher pressures

(Table I); we used the values obtained from calculations up to 340 GPa.

For the gasket, we used a plastic-elastic model with material properties appropriate to rhenium. The bulk and shear moduli and their pressure derivatives have been measured experimentally.¹² Experimental studies of the yield stress and its variation with pressure have also been conducted^{13,14} but the results have rather large uncertainties. In our calculations we considered several different possible pressure dependencies of the yield strength (Fig. 2).

Our first goal was to understand the large deformations observed experimentally in the 200–300 GPa range.⁴ We ran the calculations with several models of the gasket in order to examine this behavior. The shape of the diamond/gasket interface and the corresponding axial stress repartition obtained are presented in Fig. 3. These results do not depend strongly on the elastic properties of the diamond or the friction coefficient included in our model. On the other hand, the variation of the gasket yield stress with pressure has a major influence on its final thickness. Experimentally, the gaskets compress to a thickness between 5 and 10 μm under megabar pressures. By comparing the results in Fig. 3(b) we deduce that the gasket model with $\sigma_y = 12$ GPa at 100 GPa (curve B in Fig. 2) gives the best agreement. This estimate is similar to the trend in recent x-ray diffraction data for rhenium to 40 GPa.¹⁴

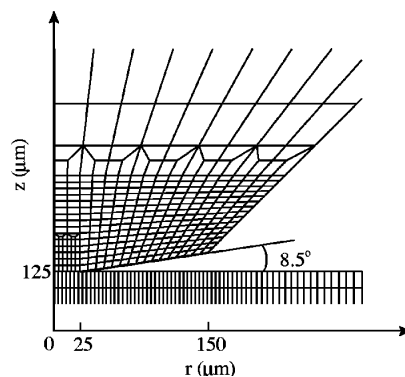


FIG. 1. Example of initial grid (25- μm -radius central flat).

^{a)}Electronic mail: merkel@gl.ciw.edu

TABLE I. Elastic moduli of diamond (in GPa) and pressure derivatives. The C_{ij} are close to linear in pressure; small differences arise primary from the different range of the fits.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C'_{11}	C'_{12}	C'_{44}
Theory (to 50 GPa)	1090	145	580	4.60	2.76	2.85
Theory (to 340 GPa)	1090	145	580	3.83	2.60	1.63
Theory ^a	1050	127	550	5.95	1.21	3.92
Experiment ^b	1079	124	578	5.98	3.06	2.98

^aReference 9.

^bReference 8.

Figures 4(a) and 4(b) present the x-ray transmission and the axial stress repartition calculated for a 5- μm -radius central flat diamond and gasket model B as well as experimental results. A distinct cupping of the diamond tip appears. As observed experimentally, the pressure-load relation reaches saturation at the highest loads. The magnitude of the cupping appears to be larger and the stress distribution broader than the x-ray observations; at 300 GPa, the calculated and observed pressure gradients at the tip are 1.3 and 3.2 GPa/ μm , respectively. The agreement might be improved by including higher-order terms in the diamond stress-strain relations. Moreover, with a 25- μm -radius central flat diamond we even observe a double cupping [Fig. 3(b)]. We infer that also happens in the model with a 5- μm -radius central flat diamond but it did not appear because of the size of our grid elements. Likewise, it was not observed experimentally, probably because of the finite size of the x-ray beam.⁴

Finite-element modeling provides access to the stress tensor at any node and any step of the calculation. An interesting and important question is the nature of the stress distribution along the symmetry axis of the diamond where the shear stress reaches its maximum. This has a significant effect on the band gap and could drive structural changes in the diamond.^{15,16} This had been previously studied¹⁷ using a simplified model assuming a semi-infinite anvil with a flat face and a circularly symmetric distribution of pressure applied to the face. In this study we also assume a cylindrical symmetry but pay closer attention to the features of the anvil.

As in Ref. 17, we let P_s be the axial stress at the interface diamond gasket and with shear stress defined as

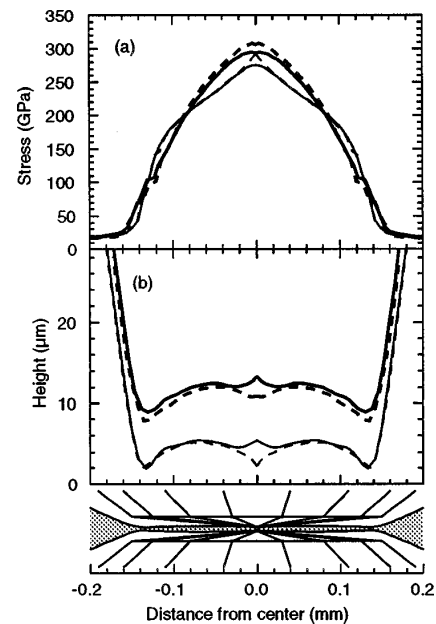


FIG. 3. (a) Final calculated axial stress along the diamond/gasket interface, and (b) final position of the interface (which gives half the gasket thickness). The thin curves correspond to a gasket yield stress given by curve B and the thick curves by curve D in Fig. 2. The dotted and solid lines are for a 5- and a 25- μm -radius diamond central flat, respectively. Deformation of the anvil is shown at the bottom.

$\tau = (\sigma_z - \sigma_r)/2$, we can then deduce the evolution of σ_z/P_s , σ_r/P_s , and τ/P_s along the symmetry axis at any load. We find that these curves do not vary between 200 and 300 GPa. This corresponds to the load where the diamond cupping is

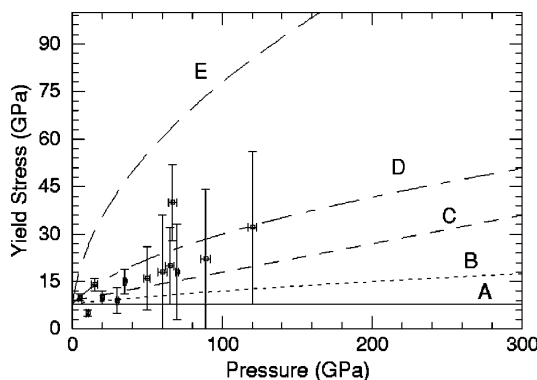


FIG. 2. Yield stress of the gasket vs pressure. The symbols show data from Ref. 13, curve A includes no pressure dependence, curve C is an estimation using $\sigma_y(p) = 0.05 \mu$ with μ deduced from Ref. 12, curves B and D present other possibilities that satisfy the experimental data, and curve E is an upper estimated bound (e.g., Ref. 4).

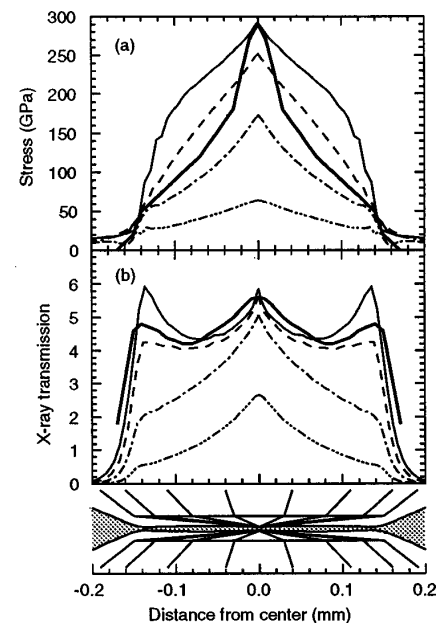


FIG. 4. (a) and (b) Calculated axial stress along the diamond/gasket interface and simulated x-ray transmission through the diamond gasket assembly (after Ref. 4). The results are shown for different loads of equal increment and a 5- μm -radius central flat diamond and a gasket yield stress given by curve B in Fig. 2. The thick lines show experimental results from Ref. 4. The thin solid line in (a) is also shown in Fig. 3(a) with a thin dashed line.

TABLE II. Values of $-\sigma_r/P_s$, $-\sigma_z/P_s$, and τ/P_s at the point where τ reaches its maximum. The calculated values presented here are deduced from several curves with $P_s \geq 200$ GPa and different kinds of gaskets.

	$\alpha = -\sigma_r/P_s$	$\beta = -\sigma_z/P_s$	τ_{\max}/P_s
5 μm flat	0.15 (± 0.02)	0.75 (± 0.05)	0.29 (± 0.01)
25 μm flat	0.05 (± 0.02)	0.65 (± 0.05)	0.29 (± 0.02)
Ref. 17	0.12	0.88	0.38
Ref. 16	0.29	0.89	0.30

mostly complete. At lower loads, the diamond undergoes very large elastic deformations so the geometrical repartition of stress and strain is not stable. At the location where the shear stress τ reaches its maximum we have

$$(\sigma_{ij}) = \begin{pmatrix} -\alpha & 0 & 0 \\ 0 & -\alpha & 0 \\ 0 & 0 & -\beta \end{pmatrix} P_s. \quad (1)$$

The calculated values for the coefficients of this matrix are presented in Table II for the two representative geometries as well as results from previous studies.^{16,17} The significant differences for α and β arise principally from geometric effects. It was pointed out in Ref. 16 that the matrices used therein might not reflect the experimental situation: these results are, therefore, useful for more precise analysis of the band-gap behavior of the anvil in diamond cells as a function of the sample pressure or load.

A finite-element analysis shows that plastic and elastic models are sufficient to simulate the behavior of the anvils in diamond cells at multimegabar pressures. We find a strong dependence on the assumed properties of the gasket. Com-

parison with experimental results allows us to constrain the plastic properties of the strong metals used up to very high pressures that are difficult to obtain experimentally. The technique can now be used to study the deformations and the pressure gradients in the cell with a sample having a very low compressibility (like hydrogen), and to explore the behavior at higher loads with a wider range of gasket materials.

The authors thank R. E. Cohen and G. Saghi-Szabo for the computational help and W. C. Moss and C. T. Prewitt for useful discussions. This work was supported by the NSF.

- ¹R. J. Hemley and H. K. Mao, *Encycl. Appl. Phys.* **18**, 555 (1997).
- ²H. K. Mao and P. M. Bell, *Science* **200**, 1145 (1978).
- ³P. M. Bell, H. K. Mao, and K. Goettel, *Science* **226**, 542 (1984).
- ⁴R. J. Hemley, H. K. Mao, G. Shen, J. Badro, P. Gillet, M. Hanfland, and D. Häusermann, *Science* **276**, 1242 (1997).
- ⁵M. S. Bruno and K. J. Dunn, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 940 (1984).
- ⁶W. C. Moss, J. O. Hallquist, R. Reichlin, K. A. Goettel, and S. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1258 (1986).
- ⁷W. C. Moss and K. A. Goettel, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 25 (1987).
- ⁸H. J. McSkimin and P. Andreatch, Jr., *J. Appl. Phys.* **43**, 2944 (1972).
- ⁹O. H. Nielsen, *Phys. Rev. B* **34**, 5808 (1986).
- ¹⁰O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780 (1985).
- ¹¹S. Merkel, D. M. Teter, and R. J. Hemley (unpublished).
- ¹²M. H. Manghnani and K. Katahara, *Phys. Rev. B* **9**, 1421 (1974).
- ¹³R. Jeanloz, B. K. Godwal, and C. Meade, *Nature (London)* **349**, 687 (1991).
- ¹⁴T. S. Duffy, G. Shen, D. L. Heinz, Y. Ma, R. J. Hemley, H. K. Mao, and A. K. Singh, in *High Pressure Materials Research*, Vol. 499 of MRS Symposium Proceedings, edited by R. M. Wentzcovitch, R. J. Hemley, W. J. Nellis, and P. Y. Yu (Materials Research Society, Warrendale, PA, 1998), pp. 145–150.
- ¹⁵H. K. Mao and R. J. Hemley, *Nature (London)* **351**, 721 (1991).
- ¹⁶M. P. Surh, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **45**, 8239 (1992).
- ¹⁷A. L. Ruoff and H. Luo, *J. Appl. Phys.* **70**, 2066 (1991).

4.3 Article : modélisation des contraintes dans la cellule à enclume diamants

Finite-Element Modeling and *Ab initio* Calculations of Megabar Stresses in the Diamond Anvil Cell

Sébastien Merkel*, Russell J. Hemley, Ho-kwang Mao and David M. Teter†

Geophysical Laboratory and Center for High Pressure Research, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Rd., N.W., Washington, DC 20015, U.S.A.

Finite-element modeling calculations are conducted to investigate the remarkably large elastic strains in diamond observed in ultrahigh pressure diamond anvil cell experiment. We perform *ab initio* calculations to evaluate the elastic properties of diamond in the multimegabar range and use the finite-element results to estimate the pressure dependence of shear stress of strong materials used as gasket. We then analyze the influence of geometric properties such central flat diameter or bevel angle, and reveal the existence of two distinct deformation mechanisms during the pressure increase. Finally, we investigate the stress conditions in the gasket and the diamond and discuss possible shear-induced mechanical instabilities in diamond.

[finite-element modeling, ab-initio calculations, large deformations, stress, failure]

1. Introduction

The diamond anvil cell is widely used in the field of high pressure research for the generation of extreme static pressure conditions. Diamond's strength, high electrical resistivity, high thermal conductivity and transparency over a wide range of wavelengths allows *in situ* measurements on materials under a variety of pressure and temperature conditions. Beveled diamonds concentrate the stress on the sample allowing the multimegabar range to experiments[1, 2]. Understanding the behavior of the anvil under these conditions is essential for extending the range of feasible laboratory static pressures. Recent x-ray experiments[3] imaged the deformations of the diamond tip under multimegabar pressures. Finite-element modeling[4] then confirmed that, although often considered to be a rigid body, diamond could sustain significant large elastic deformations near the sample region. In this study, we discuss the material properties that are critical for such calculations. We present results from *ab initio* calculations of the elastic properties of diamond in the multimegabar range and a means to estimate the gasket yield stress. We then extend the previous finite-element calculations[4, 5, 6, 7] to provide a better understanding of the influence of geometric properties such as the diamond bevel angle and central flat diameter.

2. Model

We performed two-dimensional axisymmetric finite-element calculations using NIKE2D (e.g., Refs. [4, 6, 7]) that includes rezoning capabilities. Because of the very large deformations observed in the gasket, the rezoning plays a very important role by allowing modification of the grid during the calculations. The axial symmetry implies that coordinates and stresses have to be expressed in cylindrical system r , θ and z whose z is parallel to the loading axis, r is the radial distance from the z axis, and θ is perpendicular

* Current address: Laboratoire des Sciences de la Terre, École Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

† Current address: Geochemistry Department, Sandia National Laboratories, P.O. Box 5800, Albuquerque, NM 87185, U.S.A.

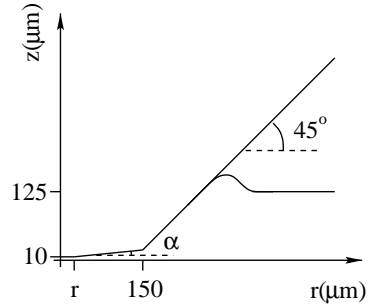


Figure 1: Geometric properties of the model. The central flat radius r and the bevel angle α are variable parameters.

ular to r and z . The stress components are independent of the θ coordinate ($\partial\sigma_{ij}/\partial\theta = 0$), and the only stresses considered are σ_{rr} , σ_{zz} , $\sigma_{\theta\theta}$ and σ_{rz} with $\sigma_{r\theta}$ and $\sigma_{\theta z}$ always equal to zero. The symmetry also implies that along the z axis ($r = 0$), $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{rr}$ and $\sigma_{rz} = 0$.

Several geometries were considered. Figure 1 describes the main characteristics of the grid used for analyzing the influence of geometric properties of the diamond in the very high pressure experiments. We assumed a gasket preindented to a thickness of $20 \mu\text{m}$ at the tip from $250 \mu\text{m}$ at start. The diameter of the diamond bevel is fixed to $300 \mu\text{m}$. We have two variable parameters,

Table 1: Central flat diameter d and bevel angle α configurations.

d (μm)	α (degrees)	d (μm)	α (degrees)
5	8.5°	20	5°
10	8.5°	20	7°
20	8.5°	20	8.5°
50	8.5°	20	10°
		20	12°

Table 2: *Ab initio* calculated elastic properties of diamond. G_r and G_v are the shear modulus calculated with Reuss and Voigt bounds.

a (Å)	P (GPa)	K (GPa)	C_{44} (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	G_v (GPa)	G_r (GPa)
3.542	0	459	601	1090	144	550	542
3.535	3	470	601	1101	155	550	542
3.493	21	533	648	1191	204	586	576
3.440	48	622	737	1311	277	649	630
3.281	159	971	915	1767	573	788	754
3.122	339	1482	1163	2389	1028	970	906
2.910	755	2541	1523	3571	2026	1223	1097

the bevel angle α and central flat diameter d . Table 1 presents the different configurations we examined. We also designed a grid with non-indented gasket in which geometric properties are the same as above except that the gasket thickness is assumed to be $250 \mu\text{m}$ everywhere.

We considered the diamond as purely elastic with a linear pressure dependence of the elastic constants. These quantities have been measured experimentally[8] and *ab-initio* local density approximation calculations have been previously performed[9, 10], but over a lower range of pressure than considered here. Therefore, we performed new *ab-initio* calculations to higher pressures. Our calculations were carried out using density-functional techniques within the local density approximation (LDA) to electron exchange and correlation. We used a preconditioned conjugate-gradient method to minimize the electronic degrees of freedom. The electronic wave functions were expanded in a plane-wave basis set with periodic boundary conditions. We used norm-conserving and hardness conserving (ENHC) pseudopotentials[11]. This scheme ensures that the total energies of the atom and pseudoatom match to second order with respect to arbitrary changes in valence-state occupancy. This additional condition has been shown to improve pseudopotential transferability in studies of diamond-carbon[11]. The elastic constants were determined using the finite-deformation method[12, 13, 14, 15]. Table 2 presents

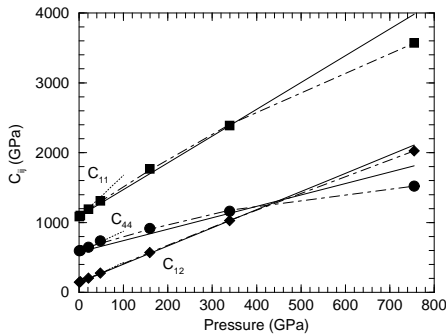


Figure 2: Elastic constants of diamond and their variation with pressure. Square, diamond and circle symbols are C_{11} , C_{12} , and C_{44} , respectively, calculated using *ab-initio* local density approximation. The dotted curves show an extrapolation of ultrasonic experimental measurements[8], dash-dotted curves are polynomial fit through the *ab-initio* data, and solid curves the linear approximation we used in these calculations.

the cell parameter, elastic constants and bulk and shear moduli we obtained for different pressures ranging from 0 to 750 GPa. In the finite-element calculations, we were interested in the 0 to 400 GPa pressure range, so we used the linear approximation of the elastic constants presented in Figure 2.

For the gasket we used a plastic-elastic model with material properties appropriate to rhenium. We assume a shear modulus, a pressure-dependent bulk modulus, and a pressure-dependent yield stress. The bulk modulus and its pressure derivative have been measured experimentally[16, 17]. We used the shear modulus measured from ultrasonic methods[16] at zero pressure. The results presented here are stable towards a variation of this parameter, the most influential property being the yield stress. Experimental studies of the yield stress and its variation with pressure have also been performed [17, 18] but the results have rather large uncertainties (Fig. 3). To have a better constraint on our yield stress estimation, we performed indentation simulations, starting with a non-indented gasket and increasing the load at top surface of the diamond to reach a maximum pressure of about 300 GPa with several models for the gasket yield stress. Following Ref.[17], we used $\sigma_y = 8 \text{ GPa}$ at $P = 0$. Figure 4 presents the shape of the diamond/gasket interface and the corresponding axial stress repartition we obtained. Experimentally, the gaskets compress to a thickness between 5 and $10 \mu\text{m}$ under multimegabar pressures. Comparing the results in Figure 4(b) we deduce that the gasket model with $\sigma_y = 8 \text{ GPa}$ at 0 GPa and

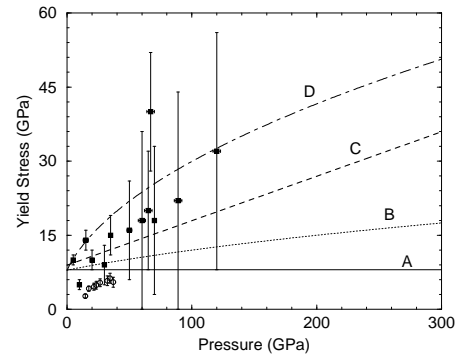


Figure 3: Yield stress of the gasket vs. pressure. The solid and open symbols show data from Ref.[17] and Ref.[18], respectively. Curve A includes no pressure dependence, curves B, C and D present several estimations that satisfy the experimental data.

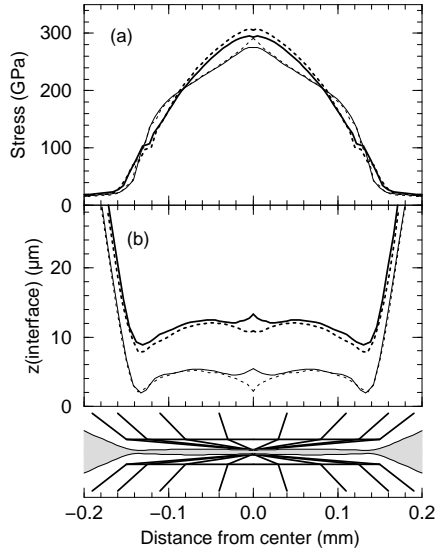


Figure 4: (a), Final calculated axial stress along the diamond/gasket interface, and (b), final position of the interface (which gives half the gasket thickness). The thin and solid curves correspond to a gasket yield stress following curve B and D in Figure 3, respectively. The dotted and solid lines are for a 10 and a 50 μm central flat diameter diamond, respectively. Deformation of the anvil is shown at the bottom.

12 GPa at 100 GPa (curve B in Figure 3) gives best agreement. This estimation is not unique but gives the right order of magnitude of deformations. The differing behavior between a 10 and 50 μm central flat diameter diamond in Figure 4(b) can be explained by the size of the elements used in these calculations, *i.e.* 5 μm .

3. Results

Our material properties being properly constrained, we investigated the influence of the anvil geometry with our preindented gasket models (Fig 1). Figure 5(a,b) present the thickness of the gasket under the diamond tip *versus* pressure at the center of the gasket P_s for the different diamond configurations in Table 1. An increase in the bevel angle or a decrease in the central flat diameter results in a thinner gasket at megabar pressures. We can distinguish between two different phases on increasing load. The first phase involves a compression of the gasket with plastic flow

Table 3: Pressure of transition P_t (in GPa) between the plastic flow and elastic deformations phases and gasket stable thickness h_s (in μm) for different bevel angle α and central flat diameter configurations d .

d (μm)	α	P_t	h_s	d (μm)	α	P_t	h_s
5	8.5°	245	6.0	20	5°	165	17.2
10	8.5°	240	6.8	20	7°	215	11.8
20	8.5°	240	8.2	20	8.5°	240	8.2
50	8.5°	230	11.8	20	10°	280	5.6
				20	12°	330	3.6

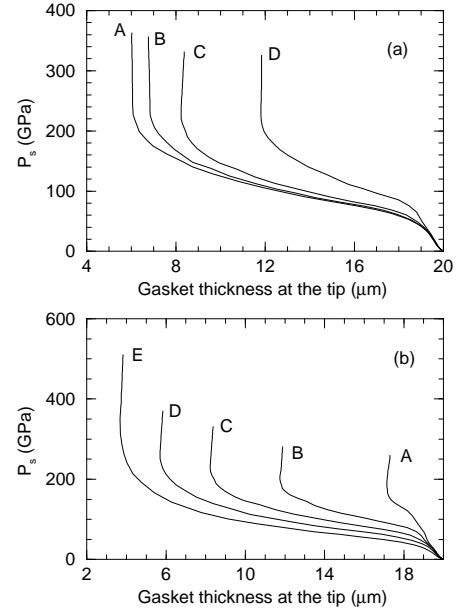


Figure 5: Pressure at the center of the gasket vs. gasket thickness at the tip for different bevel angle α and central flat diameter d configurations. (a) curves A, B, C, D, $\alpha = 8.5^\circ$ and $d = 5, 10, 20$ and $50 \mu\text{m}$ respectively. (b) curves A, B, C, D, E, $d = 20 \mu\text{m}$ and $\alpha = 5, 7, 8.5, 10$ and 12° respectively.

of material from below the diamond tip towards the edges of the bevel. During the second phase, the gasket thickness at the tip is not modified (vertical lines in Figure 5), the load increase is absorbed by the elastic deformation of the diamond anvil. We can define a transition pressure P_t between the two phases. Its numerical value depends on the geometric properties of the diamond with an increase in the bevel angle or a decrease in the central flat diameter tending to increase P_t . Table 3 summarizes the values of P_t and the gasket thickness at the diamond tip during the diamond deformation phase h_s for different central flat diameter d and bevel angle α . We observe a saturation when decreasing the central diameter (Fig. 5(a)). Diamond can not be considered as a rigid body under this range of pressures and it tends to accommodate its geometry to the stresses at the tip, thus smoothing the dependence towards the central flat diameter.

Figure 6 presents the shape of the diamond/gasket interface and the axial stress repartition for a 10 μm central flat diameter and 8.5° bevel angle diamond under different loads of equal increment. As in Figure 5, we observe the two different phases, compression of the gasket with plastic flow of material towards the edges, and elastic deformation of the diamond. As observed in x-ray diffraction experiments[3] we obtain a very clear cupping of the diamond. At the highest loads, the thickness of the gasket at the edge of the bevel is very small and limits the possibility of further deformation of the diamond, leading to a saturation in the pressure vs. load relation.

The axial stress repartition along the diamond/gasket interface is presented on Figure 7 for different diamond geometries under the same load. The bevel angle has a much greater influence than

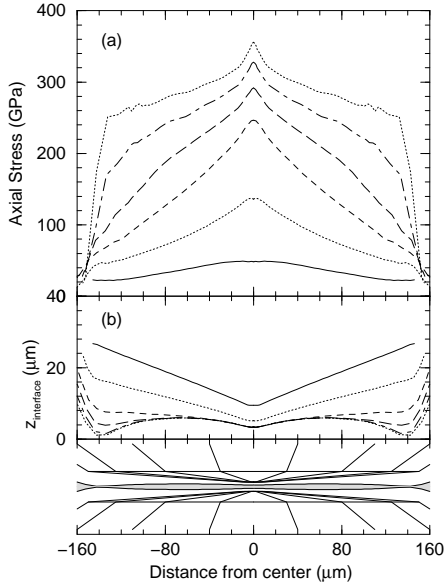


Figure 6: (a) and (b) Calculated axial stress along the diamond/gasket interface and position of this interface (which gives half of the gasket thickness) under different load for a bevel angle of 8.5° and a central flat diameter of $10 \mu\text{m}$ under different loads of equal increment.

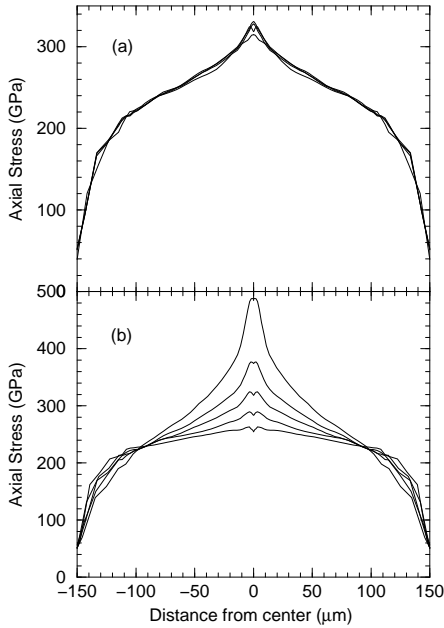


Figure 7: Calculated axial stress along the diamond/gasket interface for different bevel angle α and central flat diameter d configurations under the same load. (a) $\alpha = 8.5^\circ$ and $d = 5, 10, 20$ and $50 \mu\text{m}$, the smallest central flat radius gives the highest pressure at the tip. (b) $d = 20 \mu\text{m}$ and $\alpha = 5, 7, 8.5, 10$ and 12° , the largest bevel angle gives the highest pressure at the tip.

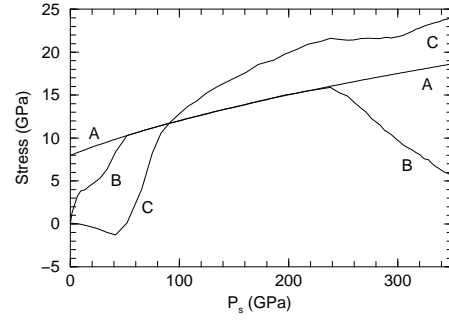


Figure 8: Shear stress at the center of the gasket with an 8.5° bevel angle and $20 \mu\text{m}$ central flat radius diamond. Curve A represents the gasket yield stress σ_y vs. pressure, curve B, $2 * \tau$ deduced from the calculation, and curve C is estimated from $2 * \tau \approx -h \partial P / \partial r$

the central flat diameter because of the saturation phenomenon described above. Increasing the bevel angle or decreasing the central flat diameter tends to concentrate the stress at the center of the gasket, resulting in a greater pressure but also larger pressure gradients. Under a pressure at the center of the gasket P_s of about 250 GPa, the pressure gradients at the center of the gasket are $-1.42, -1.27, -0.65$ and $-0.12 \text{ GPa}/\mu\text{m}$ for an 8.5° bevel angle and a central flat diameter of 5, 10, 20 and $50 \mu\text{m}$, respectively; and $0.35, 0.01, -0.65, -2.23$ and $-4.53 \text{ GPa}/\mu\text{m}$ for a $20 \mu\text{m}$ central flat diameter and 5, 7, $8.5, 10$ and 12° bevel angle, respectively.

Experimental determination of the exact stress conditions can be difficult. Finite-element modeling provides direct access to these quantities at any node of the calculation during simulation of the experiment. For instance we can investigate the state of shear stress τ at the center of the gasket. Previous experiments[17, 19] evaluated this quantity using the relation

$$\tau = \frac{\sigma_{zz} - \sigma_{rr}}{2} \approx -(h/2) \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right) \quad (1)$$

Moreover the yield stress condition gives us the following relation

$$\tau \leq \sigma_y / 2 \quad (2)$$

Figure 8 presents the maximum permitted shear stress $\sigma_y/2, \tau$ calculated at the center of the gasket, and using equation 1, as a function of pressure for a model with a $20 \mu\text{m}$ central flat diameter and 8.5° bevel angle diamond. We observe three different sections in this figure; at very low pressures, the system is in a transition mode where it adjusts to the boundary conditions, then it enters the gasket compression mode with plastic flow of material below the diamond tip towards the edges of the bevel. The shear stress τ is at its maximum value (*i.e.* $\sigma_y/2$). At 240 GPa, the transition pressure defined in Table 3, the system enters the diamond elastic deformation mode. The gasket shear stress at the tip drops below its maximum value and decreases linearly. There is no longer gasket flow at the tip. Equation 1 is only accurate to within an order of magnitude but has a precision of about 50% in the gasket compression mode and becomes inexact after the transition pressure.

Figure 9 presents the contours of shear stress in a 8.5° bevel angle and $20 \mu\text{m}$ central flat diameter diamond at a sample pressure

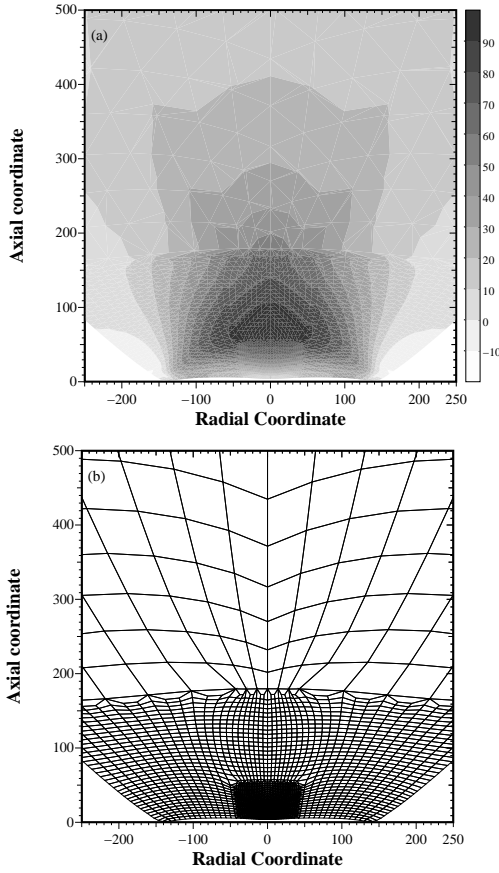


Figure 9: (a) Contours of shear stress $\tau = (\sigma_{zz} - \sigma_{rr})/2$ for an 8.5° bevel angle and $20 \mu\text{m}$ central flat radius diamond, with a sample pressure of 350 GPa. The coordinates are in μm and the stresses in GPa. The discontinuities were generated because of transitions in the finite-element mesh. (b) The deformed finite-element mesh under these conditions.

Table 4: Relation between the maximum shear stress in the diamond τ_{MAX} after the transition pressure P_t and the pressure at the center of symmetry P_s , and pressure of failure P_f according to relation 4 for different central flat diameter d and bevel angle α configurations.

$d(\mu\text{m})$	α	τ_{MAX} (GPa)	P_f (GPa)
5	8.5°	$-24 + 0.355 P_s$	349
10	8.5°	$-25 + 0.360 P_s$	345
20	8.5°	$-23 + 0.353 P_s$	348
50	8.5°	$-23 + 0.364 P_s$	338
20	5°	$-14 + 0.376 P_s$	303
20	7°	$-23 + 0.381 P_s$	323
20	8.5°	$-23 + 0.353 P_s$	348
20	10°	$-25 + 0.326 P_s$	383
20	12°	$-7 + 0.241 P_s$	444

of about 350 GPa. The point of maximum shear stress τ_{MAX} is located close to the symmetry axis, about $60 \mu\text{m}$ above the tip. In this particular case

$$\tau_{MAX} \approx 100 \text{ GPa} \quad (3)$$

Recent *ab-initio* calculation[20] predicted a mechanical instability of diamond when

$$\sigma_{zz} - \sigma_{rr} = 200 \text{ GPa} \quad (4)$$

This condition is reached in this figure. In general, this range of shear stress can only be reached in the second phase of the loading, when the diamonds are elastically deforming. After the transition pressure, the maximum shear stress in the diamond and the pressure at the center of the gasket are linearly related. The coefficients of the fit are presented in Table 4. We can estimate a pressure of failure P_f when condition given by Equation 4 is reached for each geometry (Table 4). According to this model, an increase in bevel angle diminishes the maximum shear stress, allowing the attainment of greater sample pressures before diamond failure. The use of large bevel angles has been limited experimentally because of diamond failure at very low pressures, before any diamond elastic deformation. This weakness is probably not related to high shear stress in the diamond. Figure 5 shows that a large bevel angle results in greater gasket flow below the diamond tip during the compression phase. This might lead to instabilities in the case of defects or weaknesses in the gasket.

Finally, Table 5 presents the calculated stress conditions at three different locations in the diamond for different pressures in the gasket, on the symmetry axis near the tip, near the maximum shear stress, and in the high shear stress zone (but away from the tip). These numbers are critical for understanding the changes in optical properties of diamond anvils, and analyzing the band-gap behavior of the anvils in diamond cells as a function of the sample pressure or load.

4. Conclusions

A finite-element analysis shows that plastic and elastic models are sufficient to simulate the behavior of the anvils in the diamond cell at multimegabar pressures. The elastic properties of diamond were calculated using *ab initio* local density approximation methods over a very large range of static pressures. We also obtained an estimate of the dependence of the gasket yield stress on pressure as shown previously[4], the model reproduces the very large elastic deformation of the diamond, leading to a clear cupping of the anvils. The pressure increase can be separated into two different phases: initial compression of the gasket with plastic flow of material from the tip towards the edges of the bevel, coupled with subsequent elastic deformation of the anvils. The pressure of transition between these two phases depends on the geometry of the anvils.

Investigation of the exact stress conditions showed that the shear stress at the center of the gasket is at a maximum during the first phase of the pressure increase and drops drastically during the diamond deformation phase. The maximum shear stress in the diamond is found to decrease with the bevel angle. The high value shear stress in the anvil could lead to mechanical instability for sample pressures as low as 300 GPa.

Table 5: Stress history at selected locations in the diamond. Location A is on the z -axis and $z \approx 2 \mu\text{m}$, location B is on the z -axis and $z \approx 65 \mu\text{m}$, where the shear stress is maximum, and location C, is at $r \approx 70 \mu\text{m}$ and $z \approx 60 \mu\text{m}$, the z coordinates being reported to the tip position. P_s is the pressure at the center of the gasket and P the pressure at the location.

Position	P_s (GPa)	σ_{rr} (GPa)	$\sigma_{\theta\theta}$ (GPa)	σ_{zz} (GPa)	σ_{rz} (GPa)	P (GPa)
A	9	5.5830e+00	5.5680e+00	1.1360e+01	1.4790e-02	7.5037e+00
A	52	3.2710e+01	3.2740e+01	6.0210e+01	8.3510e-01	4.1887e+01
A	100	5.6600e+01	5.6320e+01	1.0360e+02	2.1750e+00	7.2173e+01
A	150	9.1450e+01	9.0770e+01	1.5270e+02	3.3240e+00	1.1164e+02
A	197	1.2530e+02	1.2420e+02	1.9920e+02	4.5740e+00	1.4957e+02
A	254	1.7580e+02	1.7400e+02	2.5400e+02	5.3800e+00	2.0127e+02
A	302	2.3200e+02	2.2960e+02	2.9580e+02	5.4590e+00	2.5247e+02
A	349	2.9190e+02	2.8900e+02	3.3830e+02	5.8090e+00	3.0640e+02
B	9	2.3080e+00	2.3100e+00	9.9910e+00	7.4630e-02	4.8697e+00
B	52	6.5680e+00	6.5820e+00	3.6820e+01	4.0360e-01	1.6657e+01
B	100	1.0800e+01	1.0820e+01	5.9080e+01	6.4310e-01	2.6900e+01
B	150	1.4830e+01	1.4870e+01	8.4850e+01	9.7700e-01	3.8183e+01
B	197	1.7540e+01	1.7590e+01	1.0770e+02	1.3250e+00	4.7610e+01
B	254	2.1930e+01	2.2000e+01	1.4540e+02	1.7690e+00	6.3110e+01
B	302	2.9180e+01	2.9300e+01	1.9270e+02	2.0080e+00	8.3727e+01
B	349	4.0360e+01	4.0530e+01	2.4000e+02	1.9910e+00	1.0696e+02
C	9	2.6510e+00	2.9010e+00	1.0160e+01	1.5660e+00	5.2373e+00
C	52	8.7620e+00	8.7180e+00	3.0780e+01	7.1460e+00	1.6087e+01
C	100	1.4600e+01	1.4590e+01	4.8800e+01	1.0970e+01	2.5997e+01
C	150	2.1160e+01	2.0720e+01	6.8450e+01	1.6090e+01	3.6777e+01
C	197	2.6430e+01	2.5360e+01	8.5320e+01	2.1110e+01	4.5703e+01
C	254	3.4730e+01	3.3170e+01	1.1560e+02	3.0280e+01	6.1167e+01
C	302	4.4360e+01	4.6110e+01	1.6550e+02	4.0600e+01	8.5323e+01
C	349	5.7130e+01	6.6470e+01	2.2590e+02	4.5180e+01	1.1650e+02

References

- [1] H. K. Mao and P. M. Bell, *Science* **200**, 1145 (1978).
- [2] P. M. Bell, H. K. Mao, and K. Goettel, *Science* **226**, 542 (1984).
- [3] R. J. Hemley, H. K. Mao, G. Shen, J. Badro, P. Gillet, M. Hanfand, and D. Häusermann, *Science* **276**, 1242 (1997).
- [4] S. Merkel, R. J. Hemley, and H. K. Mao, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 656 (1999).
- [5] M. S. Bruno and K. J. Dunn, *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 940 (1984).
- [6] W. C. Moss, J. O. Hallquist, R. Reichlin, K. A. Goettel, and S. Martin, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 1258 (1986).
- [7] W. C. Moss and K. A. Goettel, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 25 (1987).
- [8] H. J. McSkimin and P. Andreatch Jr., *J. Appl. Phys.* **43**, 2944 (1972).
- [9] O. H. Nielsen, *Phys. Rev. B* **34**, 5808 (1986).
- [10] O. H. Nielsen and R. M. Martin, *Phys. Rev. B* **32**, 3780 (1985).
- [11] M. P. Teter, *Phys. Rev. B* **48**, 5031 (1993).
- [12] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, and B. M. Klein, *Phys. Rev. B* **41**, 10311 (1990).
- [13] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47**, 2493 (1993).
- [14] M. J. Mehl, D. J. Singh, and D. A. Papaconstantopoulos, *Material Science and Engineering* **A170**, 49 (1993).
- [15] M. J. Mehl, D. J. Singh, and D. A. Papaconstantopoulos, in *Intermetallic Compounds: Principles and Applications*, edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleisher (John Wiley & Sons Ltd, 1994).
- [16] M. H. Manghnani and K. Katahara, *Phys. Rev. B* **9**, 1421 (1974).
- [17] R. Jeanloz, B. K. Godwal, and C. Meade, *Nature (London)* **349**, 687 (1991).
- [18] T. S. Duffy, G. Shen, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Ma, R. J. Hemley, H. K. Mao, and A. K. Singh, *Phys. Rev. B* **60**, 1 (1999).
- [19] C. Meade and R. Jeanloz, *J. Geoph. Res.* **93**, 3261 (1988).
- [20] J. J. Zhao, S. Scandolo, J. Kohanoff, G. L. Chiarotti, and E. Tosatti, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 487 (1999).

4.4 Compression et contraintes non-hydrostatiques en cellule diamant

Dans cette section, je vais reprendre quelques résultats des articles précédents qui seront utiles dans la suite de ces travaux. Toutes les figures de cette section correspondent à des modélisations pour un diamant de $20\ \mu\text{m}$ de diamètre de culasse avec un angle de chanfrein de 8.5° (figure 4.4). Nous considérons le diamant comme purement élastique avec une dépendance linéaire en pression des modules élastiques. Pour le joint, nous utilisons un modèle élastique/plastique représentant le rhénium avec un module de cisaillement, un module d'incompressibilité fonction de la pression et une limite élastique fonction, elle aussi, de la pression.

La figure 4.5 présente la forme de l'interface diamant/joint et la contrainte verticale le long de cette interface à plusieurs étapes de la compression. On peut constater que la montée en pression en cellule diamant se produit en trois phases :

- i) une première phase de mise en place des contraintes pendant laquelle la contrainte déviatorique dans le joint est inférieure à sa limite élastique,
- ii) une compression du joint avec fluage plastique de matériel vers les bords du diamant,
- iii) une déformation élastique du diamant, sans fluage plastique de matériel sous la pointe des enclumes.

On peut aussi remarquer l'existence d'un fort gradient de pression le long de l'interface joint/diamant. Donc, si on veut appliquer des contraintes uniformes sur tout un échantillon, il faut absolument que celui-ci présente une dimension nettement inférieure au diamètre de la culasse, d'un facteur 3 environ.

L'évolution des contraintes au centre du joint (là où se situerait un échantillon) est présentée dans la figure 4.6. On représente ici les valeurs de la pression et de la contrainte non-hydrostatique en fonction de l'épaisseur du joint. Dans cette figure, on peut analyser plus précisément les trois phases mises en évidence dans la figure 4.5 :

- 1^{ère} phase : mise en place des contraintes. Pour une variation de l'épaisseur de joint

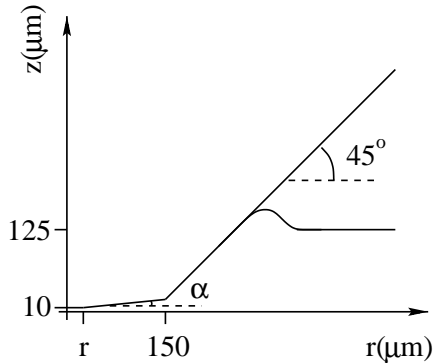


FIG. 4.4: Propriétés géométriques du modèle. Les diamants ont un rayon de culasse r de $10\ \mu\text{m}$ et un angle de chanfrein α de 8.5° . Les simulations débutent avec un joint préindéformé à une épaisseur de $20\ \mu\text{m}$.

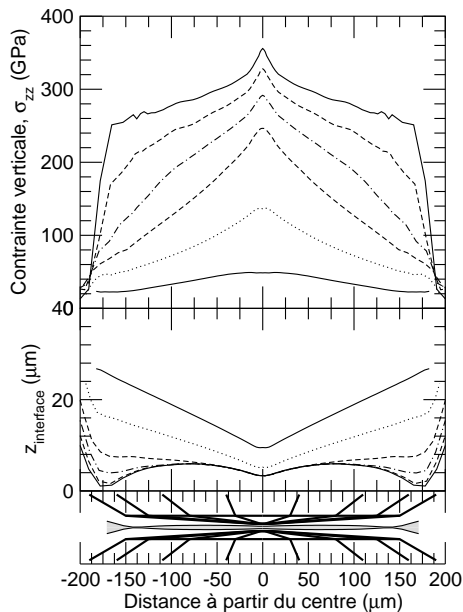


FIG. 4.5: Contraite verticale le long de l'interface diamant/joint et position de cette interface calculée à différentes étapes de la compression.

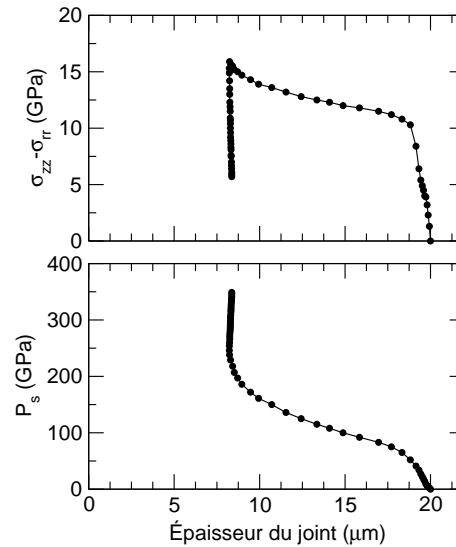


FIG. 4.6: Pression et contraite uniaxiale (différence entre la contraite appliquée verticalement par les diamants et radialement par le joint lui-même) au centre du joint (où se trouverait l'échantillon) en fonction de l'épaisseur du joint. Chaque point représente un incrément de charge constant sur la table des diamants.

de 20 à 19 μm , la pression monte rapidement de 0 à 55 GPa, la contraite uniaxiale de 0 à 10 GPa.

- 2^{ème} phase : compression du joint avec fluage plastique. L'épaisseur du joint passe de 19 à 8 μm , la pression de 55 à 200 GPa, et la contraite uniaxiale de 10 à 16 GPa.
- 3^{ème} phase : déformation élastique du diamant. L'épaisseur du joint reste inchangée, la pression monte et la contraite uniaxiale chute. Cette simulation a été stoppée à une pression de 350 GPa et une contraite uniaxiale de 5 GPa.

Bien sûr les limites entre ces trois phases dépendent des paramètres du modèles, et en particulier de la géométrie des enclumes et de la limite élastique du joint.

Ces courbes sont particulièrement utiles dans la préparation d'une expérience. Si l'on cherche juste à atteindre un pression importante, la phase dans laquelle se situe d'expérience n'a d'influence que sur le niveau de contraite uniaxiale qui sera imposée à l'échantillon, ce qui peut être corrigé par l'usage d'un milieu transmetteur. En revanche, pour utiliser la cellule diamant comme instrument de déformation, la deuxième phase est beaucoup plus adaptée car la distance entre les diamants y diminue de manière significative.

La détermination expérimentale de ces conditions de contraite peut être difficile. Par exemple, dans des travaux antérieurs (Sung *et al.*, 1977; Gillet, 1984; Sotin *et al.*, 1985; Meade & Jeanloz, 1988, 1990; Jeanloz *et al.*, 1991, par exemple) la contraite uniaxiale

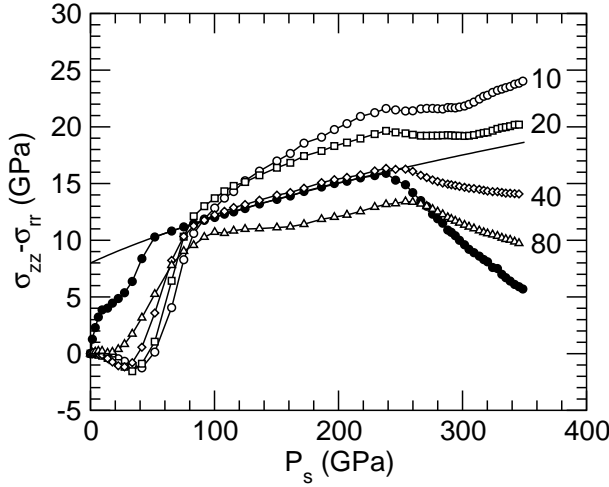


FIG. 4.7: Contrainte uniaxiale au centre du joint en fonction de la pression. Les cercles pleins représentent les valeurs calculées par la méthode des éléments finis, la ligne continue, la limite élastique imposée pour le joint dans ces simulation, et les symboles ouverts, les valeurs estimées à l'aide de la relation $2 * \tau \approx -h(\partial P / \partial r)$ en utilisant la valeur de $(\partial P / \partial r)$ calculée entre $r = 0$ et $r = 10, 20, 40$ et $80 \mu\text{m}$.

dans l'échantillon avait été évaluée à l'aide de la relation

$$\tau = \frac{\sigma_{zz} - \sigma_{rr}}{2} \approx -(h/2) \left(\frac{\partial P}{\partial r} \right) \quad (4.2)$$

où h est l'épaisseur de l'échantillon et $(\partial P / \partial r)$ le gradient de pression à sa surface. Cette relation n'est valide que pendant le fluage plastique de l'échantillon et n'a jamais été vérifiée.

La figure 4.7 présente un test de cette équation. Pour chaque pression, on a indiqué la contrainte uniaxiale au centre du joint $\sigma_{zz} - \sigma_{rr}$, sa limite élastique σ_y et les résultats de l'estimation 4.2 avec le gradient de pression calculé entre $r = 0$ (centre du joint) et $r = 10, 20, 40$ et $80 \mu\text{m}$. On retrouve une nouvelle fois les trois phases de la compression et la contrainte uniaxiale au centre du joint atteint sa limite élastique pendant la seconde phase uniquement. Quand aux résultats de l'équation 4.2, plusieurs observations s'imposent :

- i) ils dépendent du calcul du gradient de pression. Dans le cas présent, les meilleurs résultats sont obtenus s'il est évalué entre $r = 0$ et $r = 40 \mu\text{m}$.
- ii) ils ne donnent une mesure de la contrainte uniaxiale dans l'échantillon que pendant la seconde phase de compression.

Les résultats des expériences utilisant cette technique doivent donc être considérés avec prudence. En négligeant les erreurs de mesure de l'épaisseur du joint et ou de la pression, ils ne sont valables que pendant la seconde phase de compression et que si le gradient de pression est mesuré au bon endroit.

Pour résumer :

- La cellule à enclume diamant est un instrument idéal pour les expériences à haute pression, entre 0 et 350 GPa.
- Les contraintes dans l'échantillon ne sont pas hydrostatiques et dépendent de nombreux paramètres comme la géométrie des enclumes ou la limite élastique du joint.
- Les diamants subissent une déformation élastique importante.
- La compression peut être divisée en trois étapes : mise en place des contraintes, fluage plastique du joint, déformation élastique des enclumes.
- Les estimations de la contrainte uniaxiale dans un échantillon à partir du gradient de pression à sa surface doivent être considérées avec prudence.

Chapitre 5

Méthodes de mesures

5.1 Spectroscopie vibrationnelle

5.1.1 Introduction

La dynamique vibrationnelle des minéraux permet de déterminer un grand nombre de leur propriétés, comme les chaleurs latentes ou les coefficients d'expansion thermique. Les propriétés vibrationnelles des minéraux sont gouvernées par les mêmes forces interatomiques qui imposent leur structure, donc la spectroscopie permet aussi une investigation directe des changements de structure et de liaison avec la pression ou la température. Le spectre vibrationnel d'un minéral peut être facilement mesuré en laboratoire à l'aide de techniques non-destructives comme la spectroscopie Raman, Brillouin ou infrarouge et leur application à des échantillons sous haute pression et haute température est particulièrement aisée du fait de la transparence du diamant sur une large bande de fréquence. De nombreux articles et ouvrages ont été consacrés à l'utilisation de ces techniques à haute pression et haute température (voir [Gillet *et al.*, 1998](#); [Polian, 1999](#), par exemple). Je me contenterai donc ici d'une simple introduction.

Le spectre vibrationnel d'un minéral est très caractéristique et les spectroscopies Raman et infrarouge sont des outils particulièrement utiles pour l'identification de phases. Le spectre vibrationnel permet aussi de déterminer la présence de molécules particulières au sein même d'un cristal, comme les quantités de OH. En mesurant les propriétés vibrationnelles à haute pression et haute température, on peut aussi extraire des informations sur la structure, l'élasticité et les propriétés thermodynamiques des minéraux dans les conditions de la Terre profonde.

5.1.2 Principe

Les atomes au sein d'un cristal oscillent autour de leur positions d'équilibre et, du fait de leur arrangement périodique dans la structure cristalline et de l'interaction avec leurs voisins, les vibrations prennent la forme d'ondes de déplacement atomique se propageant dans le réseau (Born & Huang, 1954; Kittel, 1998, par exemple). Dans un minéral solide, les fréquences de vibration dépendent des positions relatives des atomes dans la maille élémentaire, de leur masse, des liaisons, des relations entre mailles élémentaires voisines... Un mode vibrationnel est décrit par une fréquence ν en fonction de son vecteur d'onde $q = 2\pi/\lambda$. En termes quantiques, on parle de phonons. Ils correspondent à des unités de transfert d'énergie vibrationnelle entre états de vibration.

La dépendance en vecteur d'onde des fréquences de vibration ou énergies de phonons constitue le phénomène de dispersion des vibrations de réseau, et les fréquences de modes sont regroupées en branches $\nu_i(q)$ pour des vibrations ayant des déplacements atomiques similaires. La pente des relations $\nu(q)$ pour les trois branches de plus basse fréquence (dénommées acoustiques) dans la limite $q \rightarrow 0$ détermine les vitesses du son dans ce minéral, et donc ses modules élastiques. Les autres branches donnent naissance à des modes de vibration optiques qui interagissent avec la lumière. Un cristal comportant n atomes dans sa maille primitive présentera $3n$ branches de phonons, dont 3 branches acoustiques et $3n-3$ branches optiques dans la limite des grandes longueur d'onde ($q \rightarrow 0$).

5.1.3 Méthodes spectroscopiques

La spectroscopie optique sonde les modes de vibration dans la limite des grandes longueurs d'onde ($q \approx 0$) car les longueurs d'onde des faisceaux incidents sont importantes rapportées aux dimensions caractéristiques d'un réseau cristallin. En spectroscopie infrarouge, on s'intéresse directement à l'interaction entre la radiation incidente (dans le domaine infrarouge) et des modes de vibration de même énergie via un phénomène de résonance. Dans les expériences infrarouge en absorption, une radiation de large bande est envoyée sur l'échantillon et l'intensité de la lumière transmise mesurée en fonction de la longueur d'onde. Les intensités manquantes correspondent à certaines longueurs d'onde bien précises qui sont les énergies de transitions vibrationnelles.

La spectroscopie Raman est le type de spectroscopie vibrationnelle le plus utilisé en haute pression. La lumière visible d'une source laser est envoyée sur l'échantillon et une faible partie de cette lumière est alors diffusée par les atomes du cristal. La plupart de cette lumière diffusée possède la même fréquence que la lumière incidente (diffusion Rayleigh) et ne comporte pas d'information particulière, mais une proportion d'environ 10^{-6} de la lumière incidente interagit de manière inélastique avec l'échantillon en introduisant des transitions entre niveaux vibrationnels, c'est la diffusion Raman. La lumière diffusée est analysée à l'aide d'un spectromètre et le spectre Raman consiste en une série de pics

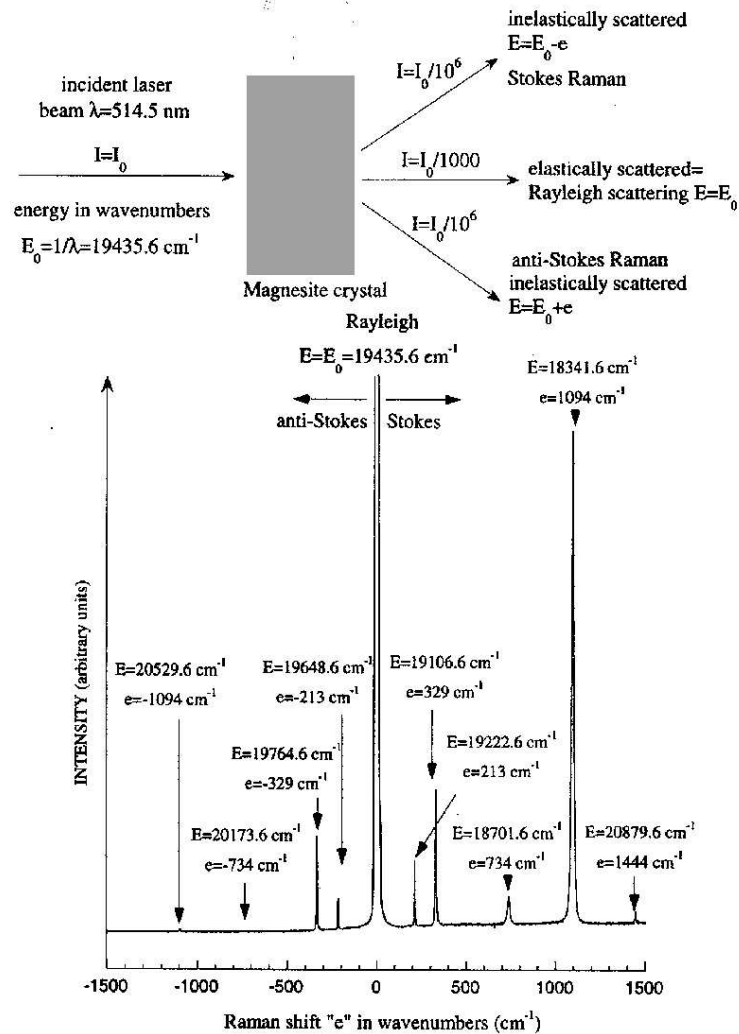


FIG. 5.1: La spectroscopie Raman (d'après Gillet *et al.*, 1998). Dans cet exemple, le faisceau incident d'un laser Ar est diffusé par un monocristal de magnésite. $1/10^3$ de la lumière incidente est diffusée élastiquement à la même énergie, c'est la diffusion Rayleigh. $1/10^6$ de la lumière incidente est diffusée inélastiquement et est accompagnée d'un changement d'énergie positif (diffusion anti-Stokes) ou négatif (diffusion Stokes). Ces modifications d'énergie proviennent de transitions en énergie vibrationnelles dues à l'interaction entre la lumière incidente et les vibrations du cristal. Les pics Stokes sont plus intenses que les anti-Stokes car le niveau de vibration fondamental est plus peuplé que les niveaux plus élevés.

décalés en énergie de la raie Rayleigh (figure 5.1). Les positions relatives à la raie Rayleigh des pics Raman permettent de déduire les fréquences de vibrations actives en Raman.

La spectroscopie Brillouin est une technique proche de la spectroscopie Raman pour laquelle une lumière incidente monochromatique est diffusée par les trois branches acoustiques à très basse fréquence. La spectroscopie Brillouin est particulièrement utile à la mesure de modules élastiques sur des matériaux transparents à haute pression.

5.2 Méthodes de diffraction

5.2.1 Principe

La diffraction de rayons X est une des techniques analytiques les plus utilisées dans les expériences de haute pression. Elle permet une multitude d'opérations comme la détermination de structure, de symétrie et des paramètres cristallographiques d'une phase cristalline. Le principe de la diffraction est connu depuis de nombreuses années. Pour une description détaillée de son principe et utilisation, on pourra se référer à des ouvrages généraux de cristallographie tels que Bloss (1994) ou Hammond (2001). On trouvera aussi une description détaillée de l'application de la diffraction à haute pression dans l'article de Fiquet (1999).

L'échantillon, un solide monocristallin, polycristallin, ou encore une poudre, est placé dans une enceinte appropriée puis illuminé par une source collimatée ou focalisée. L'intensité des rayons X diffusés par les plans cristallins en incidence de Bragg est maximale dans la direction θ telle que :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (5.1)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ . 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, pour un cristal usuel $2d$ est de l'ordre de quelques angströms, donc λ doit être de l'ordre de quelques angströms, ce qui correspond au domaine des rayons X.

Pour un cristal donné, les valeurs de d_{hkl} sont fixes. Pour satisfaire à la condition de Bragg, il y a donc deux solutions : varier λ , ou varier θ . Afin de varier λ , il suffit d'éclairer l'échantillon avec un grand nombre de longueurs d'ondes et de collecter la mesure à un angle θ fixe. C'est ce qu'on appelle la diffraction en dispersion d'énergie. Pour varier θ , on éclaire l'échantillon avec une longueur d'onde λ fixe et collecte l'information pour un

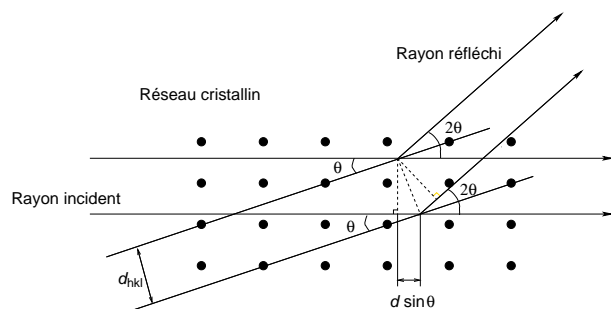


FIG. 5.2: Condition de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) et de distance inter-réticulaire d_{hkl} . La différence de marche entre les photons X réfléchis par des plans successifs correspond à un multiple de la longueur d'onde du faisceau incident.

grand nombre de valeurs de θ , ce qui correspond à la diffraction en dispersion angulaire.

5.2.2 La diffraction en dispersion d'énergie

De nombreuses expériences à haute pression utilisent un faisceau de rayons X polychromatique ou faisceau blanc. Ce faisceau collimaté ou focalisé sur l'échantillon diffracte avec un angle 2θ fixe, défini par un jeu de fentes à l'arrière de l'échantillon (figure 5.3).

Les photons sont diffusés à un angle fixe, mais pour des énergies différentes, qui sont analysées sur un détecteur solide (les cristaux de germanium sont les plus couramment utilisés dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, i.e. 5-100 keV). Le spectre collecté est alors un spectre en énergie et la relation de Bragg pour un angle fixe 2θ présente des maximas pour des énergie E_{hkl} telles que

$$E_{hkl} = \frac{hc}{2d_{hkl} \sin \theta} \quad (5.2)$$

d'où l'on peut déduire d_{hkl} . h et c sont respectivement la constante de Planck et la vitesse de la lumière.

La diffraction en dispersion d'énergie présente un certain nombre d'avantages :

- i) travailler à angle de diffraction 2θ fixe permet l'utilisation de montages expérimentaux à faible ouverture qui ne donnent pas accès à des angles importants,
- ii) le faisceau provenant de la source est utilisé dans sa totalité ce qui autorise des mesures sur des échantillons dont les intensités de diffraction sont relativement faibles.

En revanche,

- i) la résolution intrinsèque est limitée, principalement du fait du détecteur ($\Delta E/E \approx 1\%$),
- ii) le fond de diffusion est particulièrement important et difficile à modéliser,
- iii) cette technique est très sensible aux orientations préférentielles. Les intensités relatives des pics de diffraction sont alors totalement faussées ce qui rend les raffinements de structure peu crédibles.

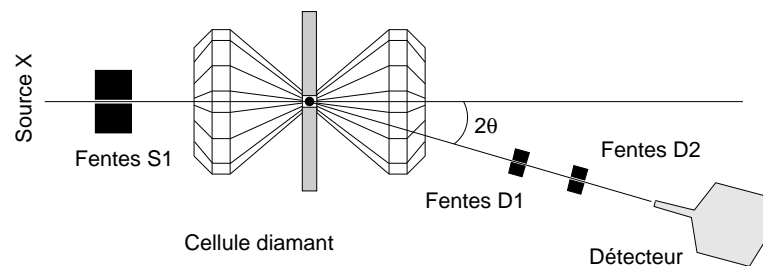


FIG. 5.3: Dispositif haute pression de diffraction en dispersion d'énergie.

5.2.3 La dispersion angulaire

On utilise alors un faisceau monochromatique et les maximums d'intensité de diffraction sont observés pour des valeurs discrètes de 2θ . Des échantillons polycristallins, par exemple, dans lesquels les grains présentent toutes les orientations par rapport au faisceau incident diffuseront symétriquement et de manière discrète le faisceau incident en différents cônes, dont l'intersection avec un détecteur plan donne des cercles concentriques (figure 5.4).

Parmi les avantages de cette technique, citons,

- i) une résolution intrinsèque plus élevée que pour la dispersion d'énergie.
- ii) les orientations préférentielles au sein d'une poudre sont moyennées en intégrant les intensités le long des cercles de diffraction.

En revanche,

- i) elle nécessite un faisceau incident monochromatique ce qui impose l'introduction de monochromateur qui complique le montage et diminue l'intensité du faisceau incident,
- ii) des problèmes d'observation apparaissent aux grands angles de diffraction dans des systèmes à faible ouverture, comme les cellules diamant,
- iii) la taille du détecteur (nombre de pixels) peut être un facteur limitant.

5.2.4 Diffraction et cellule à enclume en diamant

Les anneaux synchrotrons permettent de générer des faisceaux de rayons X de quelques micromètres de diamètre, collimatés ou focalisés, qui sont particulièrement bien adaptés aux expériences de haute pression et haute température. Le rayonnement incident est généralement transmis au travers du diamant "arrière" jusqu'à l'échantillon qui diffracte alors au travers du diamant situé entre lui et le détecteur.

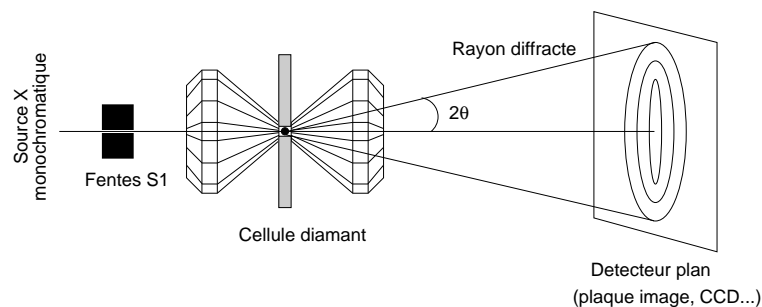


FIG. 5.4: Dispositif haute pression de diffraction en dispersion angulaire.

Dans les expériences présentées dans cette thèse, nous avons utilisé les sources de rayonnement de NSLS (*National Synchrotron Light Source*, Brookhaven, New-York, États-Unis) sur la ligne X17C, de l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble, France) sur la ligne ID-30 et de l'APS (*Advanced Photon Source*, Argonne, Illinois, États-Unis) sur la ligne ID-13.

Pour résumer :

- **La cellule diamant est un instrument particulièrement adapté aux études spectroscopiques et de diffraction de rayons X in situ à haute pression et haute température.**
- **Ces techniques permettent de mesurer une multitude de propriétés comme la structure cristallographique, les paramètres thermodynamiques ou les modules élastiques.**

Chapitre 6

Élasticité et rhéologie sous haute pression

Bien que les méthodes d'expérimentation à haute pression aient connu d'énormes progrès ces dernières années, les études concernant l'élasticité et la rhéologie sous haute pression restent peu nombreuses. Elles sont particulièrement difficiles et les techniques utilisées couvrent souvent un domaine de pression limité.

6.1 Élasticité sous pression

Les techniques de compression, statiques ou dynamiques, permettent d'étudier l'élasticité des solides sur un large domaine de pression et température mais on n'obtient alors que des propriétés moyennes, comme le module d'incompressibilité. Ces mesures ne sont pas adaptées à la déduction de quantités telles que des paramètres d'anisotropie. Les méthodes permettant de s'intéresser au jeu complet de modules élastiques sous haute pression et température peuvent être divisées en trois catégories : les méthodes ultrasoniques, les méthodes spectroscopiques, et la méthode des déformations de réseau.

Méthodes ultrasoniques

Les mesures des modules élastiques par interférométrie ultrasonique ont été appliquées à divers appareillages de haute pression, comme les cellule piston-cylindre jusqu'à 3 GPa ([Webb, 1989](#), par exemple), les presses multi-enclumes jusqu'à 20 GPa (voir [Liebermann, 2000](#)), et la cellule diamant jusqu'à 4 GPa ([Reichmann *et al.*, 1998](#)). Ces techniques sont particulièrement précises et les modules élastiques sont mesurés avec une très faible incertitude. En revanche, le domaine de pression accessible ne semble pas vraiment extensible ce qui est particulièrement problématique pour l'étude des matériaux du manteau inférieur

et du noyau.

Méthodes spectroscopiques

Les premières mesures de spectroscopie Brillouin en cellule diamant remontent aux travaux jusqu'à 4 GPa de Bassett *et al.* (1982). Depuis, la technique a été étendue jusqu'à des pressions de l'ordre de 60 GPa (Zha *et al.*, 1994) et son extension à des pressions plus élevées semble réalisable. En revanche, la spectroscopie Brillouin impose l'utilisation de monocristaux bien caractérisés et orientés et ne s'applique qu'aux matériaux transparents. La spectroscopie Brillouin stimulée permet aussi de mesurer des modules élastiques jusqu'à des pressions de l'ordre de 20 GPa (Abrahamson *et al.*, 1997, par exemple). Cette méthode semble très prometteuse mais sa mise en application est particulièrement difficile. A l'avenir, de nouvelles méthodes spectroscopiques pourraient devenir utiles à la mesure de jeux complets de modules élastiques sous haute pression, comme l'utilisation d'ondes acoustiques de surface en spectroscopie Brillouin stimulée (Crowhurst *et al.*, 2001) et les mesures de diffusion inélastique des rayons X (Fiquet *et al.*, 2001; Ocelli *et al.*, 2001).

Méthode des déformations de réseau

Enfin, ces dernières années ont vu l'apparition de nouvelles études basées sur la méthode des déformations de réseau (Singh *et al.*, 1998a,b). Cette technique utilise les résultats de mesures de diffraction de rayons X sur des échantillons placés en conditions de contraintes non-hydrostatiques. Elle a été appliquée au fer ϵ jusqu'à 220 GPa (Mao *et al.*, 1998) par exemple mais les résultats de cette méthode restent très controversés. La méthode des déformations de réseau est à la base des travaux décrits dans cette thèse, elle sera donc présentée et discutée en détail dans la troisième partie de ce manuscrit.

6.2 Rhéologie sous pression

Techniques de basse pression

La rhéologie des matériaux a été explorée depuis de nombreuses années, principalement en appliquant une contrainte uniaxiale à un échantillon cylindrique et en examinant les microstructures et les modes de déformations obtenus en fonction de paramètres tels que le taux de déformation ou la température. Des appareils comme les presses de Paterson ou de Griggs permettent d'effectuer ces expériences jusqu'à des conditions de pression de l'ordre de 3 GPa (Tullis & Tullis, 1986) mais des pressions plus élevées sont absolument nécessaires pour pouvoir mener des investigations quantitatives sur la rhéologie des matériaux de la Terre profonde.

Dans les presses multi-enclumes

Dans les presses multi-enclumes, il est possible de générer une forte composante déviatorique de contrainte en rendant anisotropes les propriétés du milieu transmetteur de pression. Ainsi, la presse multi-enclumes peut être transformée en appareil de déformation à haute pression, jusqu'à 25 GPa. Dans un premier type d'expériences (voir [Wang *et al.*, 1988](#), par exemple), les échantillons sont soumis à une déformation à haute pression en haute température dans la presse puis analysé après trempe par microscopie. Cette technique présente quelques inconvénients :

- i) en dehors de la pression, les conditions de contrainte dans l'échantillon lors de la déformation sont inconnues,
- ii) la déformation macroscopique est particulièrement difficile à estimer,
- iii) l'application de la pression, des contraintes déviatoriques, et de la déformation ne peuvent pas être découplées.

L'introduction de techniques de mesure *in situ* à l'aide de rayonnement X synchrotron a permis de palier à quelques unes de ces difficultés. En effet, dans le cas d'un échantillon soumis à une contrainte uniaxiale, on peut estimer l'amplitude des contraintes déviatoriques en utilisant les largeurs de pics de diffraction. En plus de la mesure des contraintes, cette technique permet de mener des investigations sur la limite élastique où la relaxation après chauffage (voir [Weidner, 1998](#)).

Afin de découpler pression et déformation, [Karato & Rubie \(1997\)](#) ont aussi proposé un système mécanique permettant d'effectuer une large déformation et de générer des contraintes non-hydrostatiques dans un échantillon se trouvant déjà à haute pression et haute température. Ce système est maintenant opérationnel et commence à donner des résultats ([Cordier & Rubie, 2001](#), par exemple).

Enfin, l'introduction de techniques de radiographie X permet d'obtenir des images de l'échantillon *in-situ* sous haute pression et haute température et de mesurer sa déformation macroscopique ([Weidner, 2001](#)).

Les techniques de déformation en presse multi-enclumes sont donc en plein essor et de véritables travaux quantitatifs sur la rhéologie des matériaux dans les conditions du manteau supérieur vont pouvoir être amorcés. En revanche, du fait de la limitation en pression de ces appareils, il sera difficile de s'intéresser au comportement des matériaux dans les conditions du manteau inférieur ou du noyau sans effectuer de dangereuses extrapolations.

En cellule diamant

En cellule diamant, déformer un échantillon à haute pression dans un environnement de contraintes non-hydrostatiques est particulièrement aisé. Mis à part quelques exceptions,

ceci a toujours été considéré comme une nuisance et tous les milieux transmetteurs de pression ont été développés pour pouvoir s'en débarrasser.

Les premières application de la cellule diamant pour étudier la rhéologie sous haute pression remontent aux travaux jusqu'à 25 GPa sur la limite élastique de MgO et NaCl de [Kinsland & Bassett \(1977\)](#). Dans ces expériences, l'échantillon était placé entre les diamants, sans joint ni milieu transmetteur, et les contraintes analysées à l'aide de la diffraction de rayons X. La principale limitation de ces expérience résidait dans l'absence de joint nécessaire à l'estimation de contraintes par diffraction. En effet,

- i) ceci limite fortement le domaine de pression accessible,
- ii) les contraintes dans l'échantillon sont particulièrement non homogènes,
- iii) cette méthode n'est applicable qu'à un nombre restreint de matériaux.

La contrainte uniaxiale peut aussi être estimée en utilisant une relation approximative entre gradient de pression dans l'échantillon et contrainte uniaxiale, ce qui présente l'avantage d'être facilement réalisable en laboratoire. Ainsi, [Sotin *et al.* \(1985\)](#) a pu s'intéresser aux lois de fluage de la glace VI et [Meade & Jeanloz \(1988, 1990\)](#) à la limite élastique de matériaux mantelliques, par exemple. Dans ce cas, la limitation provient de la loi utilisée pour estimer les contraintes, qui est très approximative (p. 4.4).

La cellule diamant peut aussi être utilisée pour déformer les échantillons à haute pression et éventuellement haute température avec une analyse texturale sur les échantillons trempés ([Gillet, 1984](#); [Meade & Jeanloz, 1988](#); [Meade *et al.*, 1995](#), par exemple). On perd alors les avantages du travail *in situ* et les problèmes abordables sont limités, surtout pour les cas où la phase de haute pression ne peut être stabilisée sous conditions ambiantes.

Avec l'introduction des joints en béryllium, la plupart des limitations des expériences de [Kinsland & Bassett \(1977\)](#) ont été levées et l'évolution des contraintes uniaxiales dans le fer et le tungstène a pu être étudiée jusqu'à 300 GPa ([Hemley *et al.*, 1997](#)). Enfin, les analyses de [Wenk *et al.* \(2000b\)](#) ont prouvé que les textures développées par les polycristaux utilisés dans ces expériences pouvaient être très utiles aux études de rhéologie. Pour la première fois, les mécanismes de déformation du fer ϵ pouvaient être étudiés à partir de données obtenues directement sur ce matériau, *in situ*, dans les conditions de pression du noyau.

6.3 Les contraintes uniaxiales en cellule diamant

Par le passé, les contraintes non-hydrostatiques ont toujours été considérées comme une nuisance pour les études de haute pression. Par exemple, la figure 6.1 présente l'équation d'état de la pyrite mesurée dans trois situations différentes :

- i) sans milieu transmetteur de pression, avec des pointes de diamant de 550 μm de diamètre et une chambre à échantillon de 160 μm ,

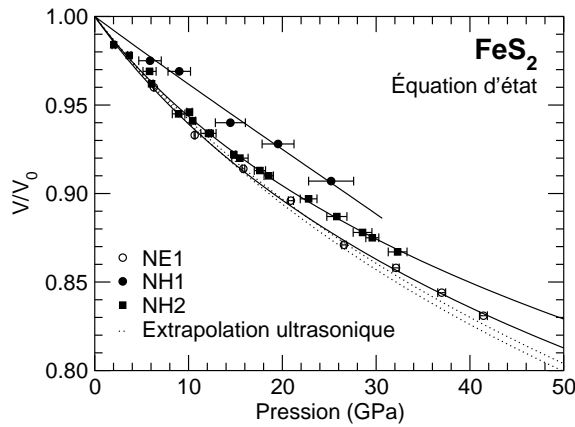


FIG. 6.1: Équation d'état (volume vs. pression) de la pyrite mesurée dans différentes conditions de contrainte : NH1 et NH2, pas de milieu transmetteur de pression et diamètre des pointes des diamants de 550 et 950 μm , NE1, avec milieu transmetteur (néon) (d'après Merkel *et al.*, 2002a).

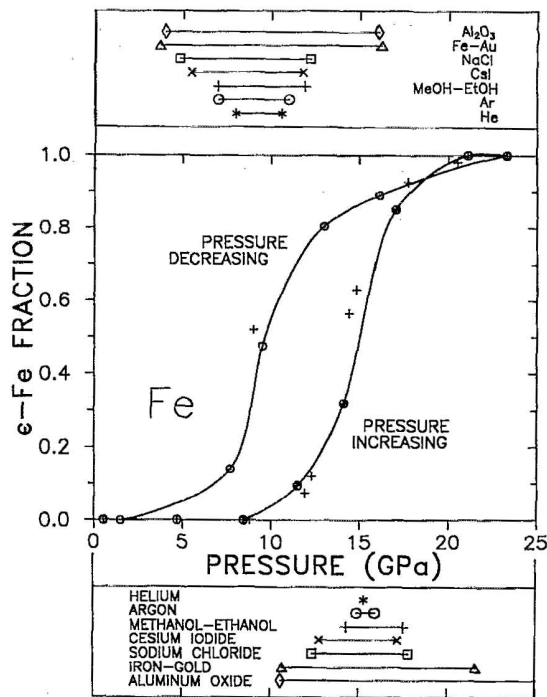


FIG. 6.2: Effet de la contrainte non-hydrostatique sur la transition de phase du fer α vers de le fer ϵ (d'après Taylor *et al.*, 1991). La partie centrale de la figure montre les abondances relatives des phases α et ϵ pendant l'augmentation et la diminution de pression. Les partie inférieures et supérieures du graphique indiquent les domaines de coexistence des deux phases en fonction du milieu de transmetteur de pression utilisé pour des pressions croissantes et décroissantes. (Von Bargen & Boehler, 1990; Boehler *et al.*, 1990).

- ii) sans milieu transmetteur de pression, avec des pointes de diamant de 950 μm de diamètre et une chambre à échantillon de 200 μm ,
- iii) en utilisant le néon comme milieu transmetteur, avec avec des pointes de diamant de 550 μm de diamètre et une chambre à échantillon de 160 μm .

Parmi ces mesures, seule celle effectuée avec milieu transmetteur est reproductible et correspond directement à l'équation d'état recherchée.

Les contraintes non-hydrostatiques peuvent aussi compliquer la tâche lors de la détermination de transitions de phase. Pour le fer, par exemple, la transition $\alpha \rightarrow \epsilon$ se situe à 15 GPa avec de l'hélium comme milieu transmetteur de pression, alors qu'avec Al_2O_3 elle s'étale entre 10 et 25 GPa (figure 6.2). Cette observation découle directement de la présence de contraintes non-hydrostatiques. Plus le milieu transmetteur utilisé est dur,

plus le domaine de coexistence des deux phases est important.

Ces difficultés expliquent les efforts fournis pour développer les techniques de milieux transmetteurs de pression ou les théories de déformations de réseau pour corriger les mesures d'équation d'état (Singh, 1993b; Singh & Balasingh, 1994; Uchida *et al.*, 1996b). Mais, bien que problématiques lors de la détermination de propriétés moyennes comme une équation d'état ou une transition de phase, ces mesures en conditions non-hydrostatiques contiennent en fait d'importantes informations, et en particulier permettent d'accéder à des propriétés non moyennées et anisotropes, comme des modules élastiques ou des mécanismes de déformation. L'interprétation de ces mesures est difficile et certaines des théories employées sujettes à caution, mais devant la masse d'information disponible, nous avons décidé de reprendre les travaux en conditions non-hydrostatiques amorcés par le passé pour en tirer un maximum d'information.

Pour résumer :

- **L'étude de propriétés anisotropes comme l'élasticité ou les mécanismes de déformation à haute pression et haute température reste difficile.**
- **La présence de contraintes non-hydrostatiques dans toutes les expériences en cellule diamant offre une opportunité d'accéder à ces propriétés.**

Troisième partie

La diffraction radiale : méthodes et applications

Chapitre 7

La méthode des déformations de réseau

7.1 Principe

Par définition, les modules élastiques sont le rapport entre une contrainte et les déformations qu'elle engendre (p. 21). Or, la diffraction de rayons X permet de mesurer des distances inter-réticulaires, et donc des déformations, très précisément. En appliquant une contrainte bien définie à un cristal et en mesurant les variations de distances inter-réticulaires engendrées, il doit donc être possible de remonter aux modules élastiques (Fig. 7.1).

Le schéma de la figure 7.1 présente le cas d'un cristal avec une orientation particulière dans le champ de contrainte. Mais, si l'on considère un polycristal orienté aléatoirement et soumis à une contrainte de type uniaxial, chacun des cristaux subira une déformation propre, fonction de son orientation dans le champ de contrainte. Les plans orthogonaux

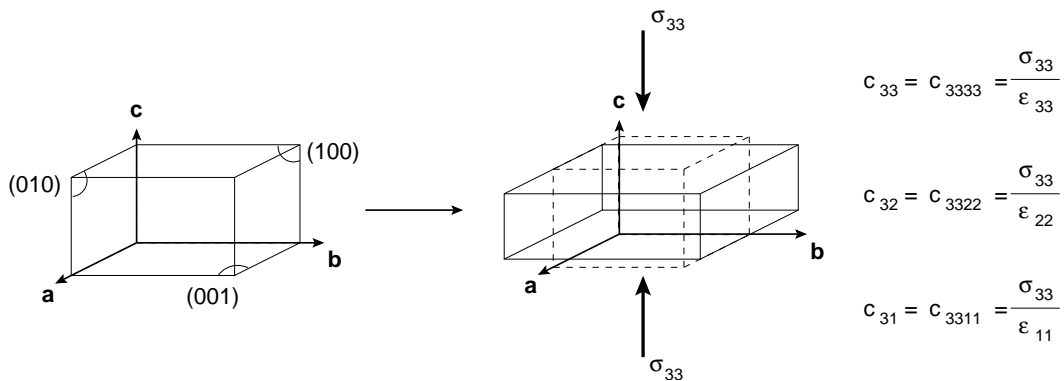


FIG. 7.1: Principe de la mesure de modules élastiques par diffraction. Un cristal soumis à un champ de contrainte uniaxial se déforme de manière non isotrope, fonction des modules élastiques. Connaissant le champ de contrainte et mesurant les déformations par diffraction, on doit pouvoir déduire les modules élastiques.

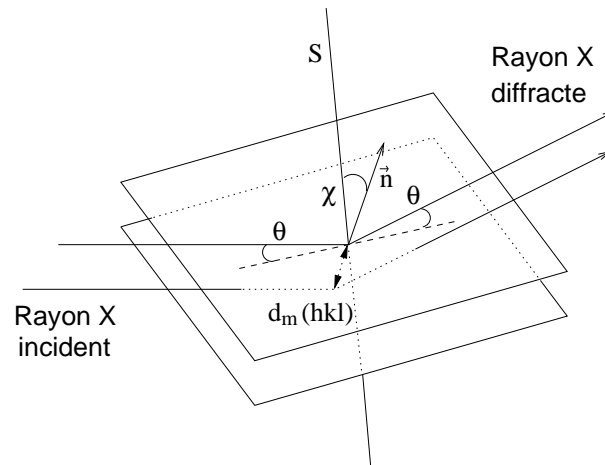


FIG. 7.2: La distance inter-réticulaire $d_m(hkl)$ d'un jeu de plans cristallins d'indices de Miller (hkl) mesurée par la diffraction de rayons X dépend de l'orientation du jeu de plans par rapport à l'axe de contrainte maximale S . Quand l'angle χ entre la normale aux plans \mathbf{n} et l'axe de contrainte maximale est nul, la distance $d_m(hkl)$ est minimale, quand $\chi = 90^\circ$, la distance $d_m(hkl)$ est maximale.

à la contrainte maximale ($\chi = 0^\circ$) présenteront des petites distances inter-réticulaires, les plans parallèles à la contrainte maximale ($\chi = 90^\circ$), des distances inter-réticulaires élevées (Fig. 7.2). Cette variation de distances inter-réticulaires avec l'orientation dépend des modules élastiques.

La mesure des modules élastiques par la méthode de déformations de réseau consiste donc à placer une poudre dans un champ de contrainte non uniforme à forte dominante uniaxiale et à mesurer les variations de distances inter-réticulaires en fonction de leur angle à la contrainte maximale. Cette méthode présente l'avantage d'être facilement applicable aux expériences en cellules diamant. En effet, les diamants imposent systématiquement une contrainte dans l'axe de compression supérieure à celle imposée radialement par le joint (chapitre 4.1 page 41). Nous pouvons donc nous placer dans le cas d'un échantillon polycristallin soumis à une contrainte à forte composante uniaxiale sans difficulté, et ce sur tout le domaine de pression accessible à la cellule diamant. Il suffit alors de développer les mesures expérimentales ainsi que les méthodes théoriques de déduction des modules élastiques pour disposer d'une méthode de mesure de modules élastiques applicable jusqu'à de très hautes pressions et éventuellement hautes températures.

7.2 Mise en œuvre expérimentale

Dans le cas des expériences en cellule diamant, ou tout type de cellule à enclumes opposées, la contrainte maximale est habituellement orientée selon l'axe de compression. On cherche donc à étudier les variations de distances inter-réticulaires des matériaux

en fonction de leur orientation par rapport à cet axe particulier. Cet objectif impose des expériences de diffraction dans une direction pratiquement orthogonale à l'axe des diamants, ce qui est contraire à la pratique usuelle. En effet, la transparence du diamant a toujours encouragé les expériences utilisant des faisceaux incidents, réfléchis ou diffractés au travers des diamants.

Kinsland & Bassett (1977), Funamori *et al.* (1994), Mao *et al.* (1996) et Singh *et al.* (1998b) ont développé différents systèmes pour parvenir à effectuer des expériences de diffraction de rayons X sur des échantillons dans des cellules à enclumes opposées avec le rayon incident passant au travers du joint, soit

- i) sans joint, en plaçant l'échantillon directement entre les diamants (Kinsland & Bassett, 1977). L'énorme inconvénient de cette géométrie est de considérer dans une même mesure des portions d'échantillon se trouvant dans des conditions de contrainte très différentes.
- ii) en perçant le joint selon deux orientations particulières (Funamori *et al.*, 1994), ce qui ne permet d'obtenir de mesure que pour ces deux orientations.
- iii) en utilisant un joint en bore, transparent aux rayons X (Mao *et al.*, 1996). Cette technique est efficace, permet d'obtenir des mesures sur tout l'espace d'orientations, mais l'utilisation de ce type de joint n'est pas aisée et limitée en pression.
- iv) en utilisant un joint en béryllium durci (Hemley *et al.*, 1997) qui permet une mesure sur tout l'espace d'orientations, supporte des pressions supérieures à 290 GPa, mais impose une diffraction en dispersion d'énergie.

La figure 7.3 présente un exemple de montage développé par Mao *et al.* (1996) pour des expériences en dispersion d'énergie. Avec ce type de montage, on peut utiliser un joint en béryllium, ou en bore. La cellule est alors tournée autour de l'axe R et on collecte des spectres pour plusieurs orientations. Dans la géométrie très particulière de cette figure (le faisceau incident fait un angle θ avec le plan du joint), l'angle de rotation de la cellule est égal à l'angle entre la normale au plan diffractant et la contrainte maximale χ (Fig. 7.2).

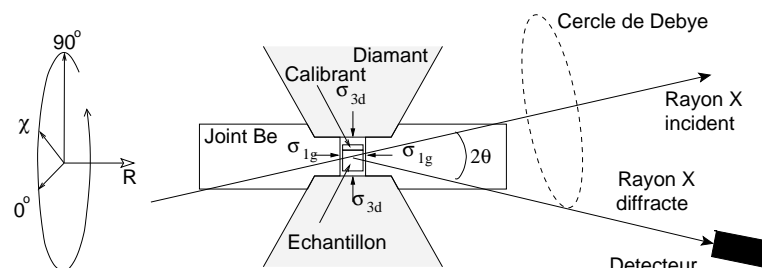


FIG. 7.3: Montage expérimental de diffraction radiale en dispersion d'énergie. La cellule est tournée autour de l'axe R et le spectre de diffraction collecté pour chaque orientation. Le joint doit être composé d'un matériau suffisamment transparent aux rayons X, tel le bore ou le béryllium.

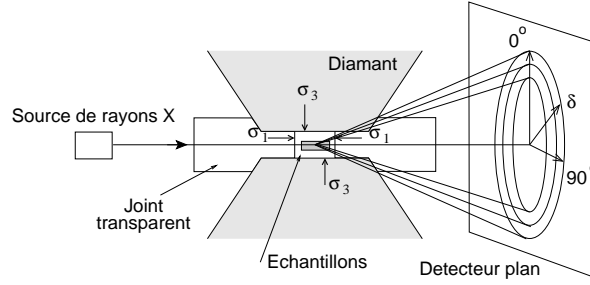


FIG. 7.4: Montage expérimental de diffraction radiale en dispersion angulaire. Le spectre est collecté sur un détecteur plan (plaque image ou CCD) et on analyse la variation de la figure de diffraction en fonction de l'orientation. Le joint doit être composé d'un matériau transparent aux rayons X, comme le bore. Dans ce cas, le béryllium ne convient plus car il n'offre pas assez de transparence.

Dans cette étude, j'ai aussi relancé l'utilisation de joints en bore, en utilisant un mélange composite fait de bore amorphe et de colle epoxy, pour pouvoir effectuer des expériences en dispersion angulaire. Cette nouvelle méthode a permis d'atteindre des pressions de l'ordre de 50 GPa (voir plus loin, chapitre 11). Dans ce cas, l'angle azimutal sur le détecteur δ (Fig. 7.4) est relié à l'angle χ entre la normale au plan diffractant et la contrainte maximale par la relation

$$\cos \chi = \cos \theta \cos \delta, \quad (7.1)$$

où θ est l'angle de diffraction.

7.3 Équations générales

Les équations des déformations de réseau pour un échantillon polycristallin soumis à une contrainte de type uniaxial ont été développées à plusieurs reprises. Je vais introduire ici quelques notations spécifiques aux expériences de haute pression, telles celles développées par Singh (1993b), Funamori *et al.* (1994), Uchida *et al.* (1996b), ou Singh *et al.* (1998a), et reformulées dans l'article Matthies *et al.* (2001a).

L'échantillon est soumis à une contrainte uniaxiale, les diamants imposant une contrainte supérieure à celle imposée par le joint (Fig. 7.3, 7.4). La résolution du problème impose la définition de plusieurs systèmes de coordonnées (Fig. 7.5). Chaque grain du polycristal possède son propre système, K_B , fonction de sa cristallographie et de son orientation, dans lequel sont exprimées ses propriétés, et en particulier ses modules élastiques. Le polycristal possède lui aussi son propre système de coordonnées, K_A , imposé par sa géométrie. Dans le cas des expériences de diffraction radiale, en raison de la symétrie des contraintes imposées à l'échantillon, on choisira l'axe \mathbf{z}_A parallèle à l'axe des diamants et les axes \mathbf{x}_A et \mathbf{y}_A dans le plan du joint.

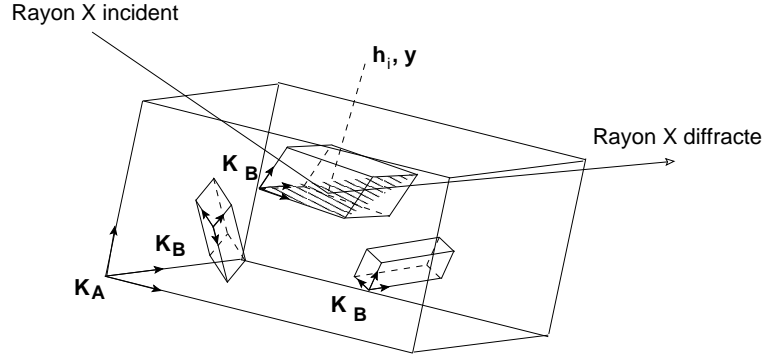


FIG. 7.5: Systèmes de coordonnées. Le polycristal impose un système de coordonnées K_A dans lequel sont exprimées ses propriétés. De même, chacun des cristaux composant le polycristal possède son propre système de référence, K_B , imposé par sa forme cristallographique. Enfin, l'expérience impose un troisième système de référence, K_L , représenté ici par les rayons X incident et diffracté et la normale au plan diffractant h_i .

Dans le repère du polycristal ainsi défini, le tenseur des contraintes appliquées peut s'exprimer de la manière suivante (Fig 7.3, 7.4)

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_P & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_P & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -t/3 & 0 & 0 \\ 0 & -t/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2t/3 \end{bmatrix} \quad (7.2)$$

où σ_1 et σ_3 sont respectivement les contraintes radiale (dans la direction du joint) et axiale (dans la direction des diamants). La contrainte est décomposée en une composante hydrostatique, σ_P , et une contrainte déviatorique. La contrainte uniaxiale $t = (\sigma_3 - \sigma_1)$ est une mesure de la composante déviatorique du tenseur des contraintes.

Les distances inter-réticulaires $d(hkl)$ mesurées dans une direction donnée dépendent des paramètres suivants

- i) les indices de Miller du plan considéré, h , k et l ,
- ii) les contraintes appliquées à l'échantillon, σ_P et t ,
- iii) le tenseur des modules élastiques du matériau à la pression σ_P , $[c_{ij}]$,
- iv) la fonction de distribution d'orientations du polycristal, f ,
- v) la direction d'observation, \mathbf{y} .

En termes mathématiques, cela équivaut à

$$\bar{d}_m = \bar{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}). \quad (7.3)$$

Le symbole de moyenne $\bar{\quad}$ indique que le pic de diffraction d'un échantillon est formé de la contribution de tous les cristaux se trouvant dans une direction telle que la normale au plan diffractant \bar{h}_i est parallèle à la direction d'observation \mathbf{y} .

Comme dans le cadre de la théorie des déformations finies (p. 28), il est utile de séparer l'influence de la pression hydrostatique qui se ramène à une étude d'équation d'état et ne dépend pas de la direction d'observation. Nous avons ainsi

$$\bar{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) = d_0(hkl, \sigma_P) \left[1 + \frac{\bar{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) - d_0(hkl, \sigma_P)}{d_0(hkl, \sigma_P)} \right] \quad (7.4)$$

$$= d_0(hkl, \sigma_P) \left[1 + \bar{\epsilon}'(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) \right] \quad (7.5)$$

où $d_0(hkl, \sigma_P)$ est la distance inter-réticulaire des plans d'indices de Miller (hkl) à la pression σ_P . Cette quantité peut être calculée à partir des paramètres de maille. Par exemple, dans le cas de la symétrie orthorhombique,

$$\frac{1}{[d_0(hkl, \sigma_P)]^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2, \quad (7.6)$$

où a , b , et c sont les paramètres de maille, ou, pour une symétrie hexagonale,

$$\frac{1}{[d_0(hkl, \sigma_P)]^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}. \quad (7.7)$$

Obtenir les modules élastiques à partir d'une mesure de distances inter-réticulaires comme nous cherchons à le faire ici consiste donc à résoudre le problème inverse associé aux équations ci-dessus. Connaissant, les indices de Miller des plans considérés, les contraintes appliquées à l'échantillon, σ_P et t , la fonction de distribution d'orientations du polycristal, f , et les directions d'observation, \mathbf{y} , nous cherchons à estimer le jeu de modules élastiques compatibles avec les mesures de distances inter-réticulaires.

Plusieurs théories ont été développées pour résoudre ce problème. Dans un premier temps, nous allons considérer que l'échantillon ne présente pas d'orientation préférentielle, ce qui simplifie grandement la résolution.

Pour résumer :

- **La méthode des déformations de réseau consiste à déduire les modules élastiques par diffraction de rayons X à partir de la mesure des déformations élastiques imposées à un polycristal par une contrainte bien définie.**
- **Négliger l'effet des orientations préférentielles dans le polycristal simplifie grandement la résolution de ce problème inverse.**

Chapitre 8

Cas du polycristal sans orientation préférentielle

8.1 Dédution des modules élastiques

La résolution des équations des déformations de réseau d'un polycristal sans orientation préférentielle soumis à une contrainte de type uniaxial en cellule diamant a été développée à plusieurs reprises (Singh, 1993b; Singh & Balasingh, 1994; Uchida *et al.*, 1996b; Singh *et al.*, 1998a) et ces équation ont aussi été dérivées indépendamment (sans application aux données d'expériences à haute pression) par plusieurs autres groupes (Bollenrath *et al.*, 1967; Bittorf *et al.*, 1998; Gnäupel-Herold *et al.*, 1998; Howard & Kisi, 1999). Je ne présenterai donc ici qu'un résumé de ces travaux, en me basant sur les notations de Singh *et al.* (1998a) qui sont les plus utilisées dans le domaine des hautes pressions et en présentant l'exemple d'une expérience réalisée sur la pyrite entre 0 et 50 GPa, en utilisant une géométrie de type dispersion d'énergie (Fig. 7.3 page 77), sur le synchrotron NSLS de Brookhaven (États-Unis), et publiés dans *Physics and chemistry of Minerals* (Merkel *et al.*, 2002a). La figure 8.1 présente un exemple de spectres de diffractions obtenus à 20.5 GPa pour différentes orientations sur une poudre de pyrite en conditions non-hydrostatiques qui vont servir à extraire les modules élastiques.

Dans le cas d'une texture uniforme, les distances inter-réticulaires mesurées ne dépendent plus de la fonction de distribution d'orientations f , nous avons donc

$$\bar{d}_m = \bar{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}], \mathbf{y}). \quad (8.1)$$

En appliquant une transformation géométrique pour amener le tenseur des contraintes appliquées au polycristal dans les repères de chacun des cristaux (Fig. 7.5), puis en moyennant sur toutes les orientations, on trouve que les distances inter-réticulaires pour un jeu donné de plans cristallins mesurées en diffraction de rayons X dépendent de l'angle χ entre

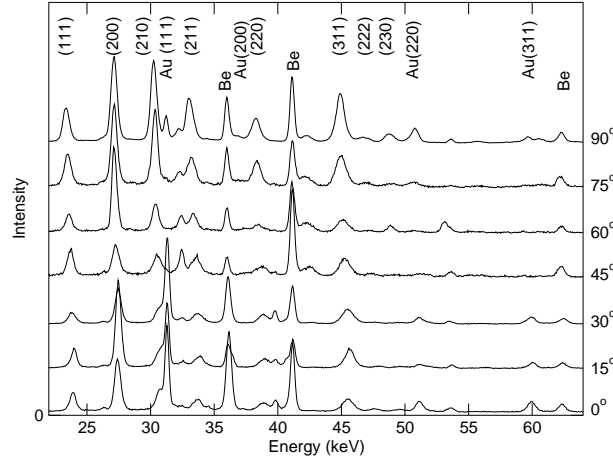


FIG. 8.1: Spectres de diffraction de rayons X de la pyrite en diffraction radiale collectés à Brookhaven à 20.5 GPa. Les lignes de diffraction de la pyrite, de l'or -utilisé ici comme calibrant, et du béryllium sont indiquées sur la figure. Le déplacement des pics de diffraction avec l'angle de rotation de la cellule est visible, par exemple, pour la ligne (111) de la pyrite.

la normale au plan de diffraction $\overline{h_i}$ et l'axe de contrainte maximale (l'axe des diamants) par la relation suivante

$$\overline{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}], \mathbf{y}) = d_0(hkl, \sigma_P) \left[1 + (1 - 3 \cos^2 \chi) Q(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}]) \right]. \quad (8.2)$$

$Q(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}])$ est donné par

$$Q(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}]) = \frac{t}{3} \left[\frac{\alpha}{2 G_R(hkl, [s_{ij}])} + \frac{1 - \alpha}{2 G_V([s_{ij}])} \right] \quad (8.3)$$

où $G_R(hkl, [s_{ij}])$ et $G_V([s_{ij}])$ sont les modules de cisaillement de l'agrégat dans l'approximation de Reuss (contrainte uniforme) et Voigt (déformation uniforme). Ces quantités ne dépendent pas de l'orientation des cristaux. Le facteur α , qui appartient à l'intervalle $[0, 1]$, détermine le poids relatif des hypothèses de contrainte uniforme (Reuss) et de déformation uniforme (Voigt). Il indique le degré de continuité de contrainte ou de déformation entre les grains de l'échantillon. L'hypothèse de Voigt ($\alpha = 0$), qui suppose une continuité de déformation entre grains, est en général incompatible avec les observations expérimentales. En effet, $G_V([s_{ij}])$ ne dépend pas des plans réticulaires. Dans le cas $\alpha = 0$ on a donc des paramètres Q qui ne dépendent pas des plans réticulaires, ce qui est rarement observé.

D'après l'équation 8.2, $\overline{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}], \mathbf{y})$ doit dépendre linéairement de la quantité $(1 - 3 \cos^2 \chi)$. La figure 8.2 présente des exemples de variation des distances inter-réticulaires des plans (111) et (200) de la pyrite avec l'angle χ pour différentes pressions. On peut constater que cette relation est bien vérifiée. A l'aide d'une régression linéaire sur les résultats expérimentaux, on obtient l'ordonnée à l'origine $d_0(hkl, \sigma_P)$ et

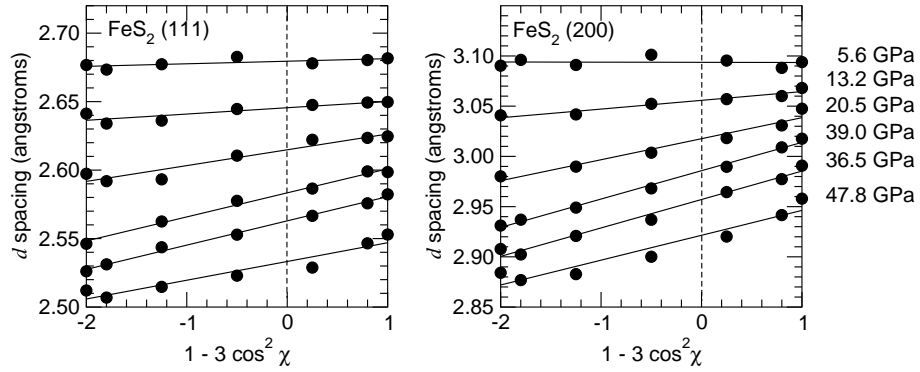


FIG. 8.2: Variation de la distance inter-réticulaire avec l'angle χ pour les plans (111) et (200) de la pyrite. Pour $\chi = 0^\circ$, les plans cristallins sont perpendiculaires à la contrainte maximale, la distance inter-réticulaire est donc minimale. Pour $\chi = 90^\circ$, les plans cristallins sont parallèles à la contrainte maximale, la distance inter-réticulaire est donc maximale. Les lignes continues sont des ajustements des équations de la théorie sur les données expérimentales et les lignes brisées indiquent l'angle $\chi = 54.7^\circ$ où les propriétés mesurées doivent correspondre à celles du cristal soumis à une contrainte hydrostatique équivalente σ_P .

la pente $d_0(hkl, \sigma_P) Q(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}])$. Les quantités $d_0(hkl, \sigma_P)$ sont les distances inter-réticulaires du matériau sous la contrainte hydrostatique équivalente σ_P . Ce sont donc ces quantités qui doivent être utilisées pour comparer les paramètres de maille de l'échantillon à des équations d'état, pour calibrer la pression par exemple.

La suite de la résolution dépend de la symétrie du matériau considéré. Je ne présenterai ici que les cas des symétries cubique et hexagonale. On pourra se référer à l'article de [Singh et al. \(1998a\)](#) pour les autres symétries.

8.1.1 Symétrie cubique

Pour un cristal de symétrie cubique, nous avons

$$\frac{1}{2 G_V([s_{ij}])} = \frac{5}{2} \frac{(s_{11} - s_{12})s_{44}}{[3(s_{11} - s_{12}) + s_{44}]} \quad (8.4)$$

$$\frac{1}{2 G_R(hkl, [s_{ij}])} = s_{11} - s_{12} - 3 S \Gamma(hkl) \quad (8.5)$$

où

$$S = s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2} \quad \text{et} \quad \Gamma(hkl) = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad (8.6)$$

Les s_{ij} sont les coefficients de déformabilité du monocristal. S est une mesure de l'anisotropie élastique.

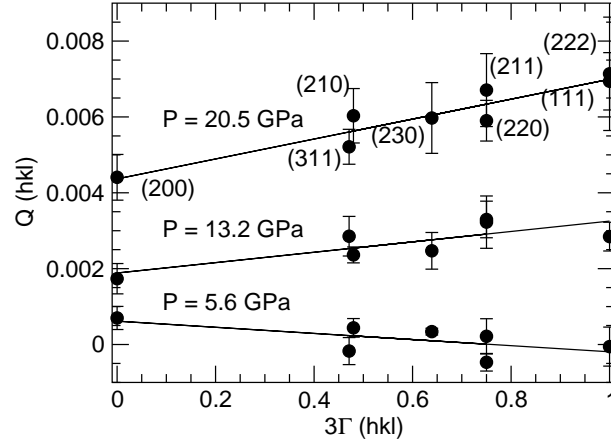


FIG. 8.3: $Q(hkl)$ en fonction de $3\Gamma(hkl)$ pour la pyrite à 5.6, 13.2 et 20.5 GPa. Les barres d'erreur sont estimées à partir de la dispersion des données expérimentales dans la relation entre l'angle χ et les distances inter-réticulaires.

D'après les équations 8.3-8.6, nous avons une relation linéaire entre $Q(hkl, \sigma_P, t, [s_{ij}])$ et $3\Gamma(hkl)$ avec l'ordonnée à l'origine m_0 et la pente m_1 définis par

$$m_0 = \frac{t}{3} \left[\alpha(s_{11} - s_{12}) + (1 - \alpha) \frac{5}{2} \frac{(s_{11} - s_{12})s_{44}}{[3(s_{11} - s_{12}) + s_{44}]} \right] \quad (8.7)$$

$$m_1 = -\frac{\alpha t}{3} [s_{11} - s_{12} - s_{44}/2]. \quad (8.8)$$

La figure 8.3 présente l'illustration expérimentale de la réalité d'un tel résultat.

Nous disposons aussi de la valeur du module d'incompressibilité K_T , défini par

$$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3[s_{11} + 2s_{12}]} \quad (8.9)$$

Nous avons ainsi d'un système de 3 équations indépendantes pour déterminer les 3 coefficients de déformabilité s_{11} , s_{12} et s_{44} , ce qui est suffisant pour résoudre le problème.

Le système d'équations à résoudre pour déduire les module élastiques du monocristal s'exprime

$$\begin{cases} m_0 &= \frac{t}{3} \left[\alpha(s_{11} - s_{12}) + (1 - \alpha) \frac{5}{2} \frac{(s_{11} - s_{12})s_{44}}{[3(s_{11} - s_{12}) + s_{44}]} \right] \\ m_1 &= -\frac{\alpha t}{3} [s_{11} - s_{12} - s_{44}/2] \\ K_T &= \frac{1}{3[s_{11} + 2s_{12}]} \end{cases} \quad (8.10)$$

où m_0 , m_1 , K_T , t et α sont des quantités connues. Nous posons

$$X = s_{11} - s_{12}; \quad I_0 = \frac{3m_0}{\alpha t}; \quad I_1 = \frac{3m_1}{\alpha t}; \quad \beta = \frac{1 - \alpha}{\alpha}. \quad (8.11)$$

Du système 8.10 on peut déduire

$$X^2 [5 + 5 \beta] + X [2 I_1 + 5 \beta I_1 - 5 I_0] - 2 I_0 I_1 = 0. \quad (8.12)$$

On calcule alors

$$X = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4 A C}}{2 A} \quad \text{où} \quad \begin{cases} A = 5 + 5\beta \\ B = 2 I_1 + 5 \beta I_1 - 5 I_0 \\ C = -2 I_0 I_1 \end{cases} . \quad (8.13)$$

Les modules élastiques peuvent ensuite être calculés à partir des relations suivantes

$$\begin{cases} s_{11} = \frac{1}{3} \left[2 X + \frac{1}{3 K_T} \right] \\ s_{12} = \frac{1}{3} \left[\frac{1}{3 K_T} - X \right] \\ s_{44} = 2 X + 2 I_1 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} c_{11} = K + \frac{2}{3 X} \\ c_{12} = K - \frac{1}{3 X} \\ c_{44} = \frac{1}{2 X + 2 I_1} \end{cases} . \quad (8.14)$$

8.1.2 Symétrie hexagonale

Dans le cas d'un cristal de symétrie hexagonale, le tenseur des modules élastiques se présente comme suit :

$$[c_{ij}] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{bmatrix} . \quad (8.15)$$

On a aussi

$$\frac{1}{G_R(hkl)} = (2s_{11} - s_{12} - s_{13}) + \quad (8.16)$$

$$\begin{aligned} & (-5s_{11} + s_{12} + 5s_{13} - s_{33} + 3s_{44})B(hkl) + \\ & (3s_{11} - 6s_{13} + 3s_{33} - 3s_{44})B^2(hkl), \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2G_V} = \frac{15}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13} + 12c_{44} + 12c_{66}}, \quad (8.17)$$

où

$$B(hkl) = \frac{3a^2 l^2}{4c^2(h^2 + hk + k^2) + 3a^2 l^2}, \quad (8.18)$$

où a et c sont les paramètres de maille du cristal considéré. Donc, dans le cas hexagonal, on attend une relation quadratique entre $Q(hkl)$ et $B(hkl)$, qui doit nous fournir trois

paramètres indépendants, m_0 , m_1 et m_2 , fonction des modules élastiques, de α et de la contrainte uniaxiale t . Cette observation a été reportée à plusieurs occasion, par exemple dans les études de Singh *et al.* (1998b) et Mao *et al.* (1998) sur le fer ϵ ou Duffy *et al.* (1999a) sur le rhénium. Nous connaissons aussi les valeurs des compressibilités dans les directions a et c , χ_a et χ_c , à partir des équations d'état ce qui nous donne deux relations supplémentaires

$$\chi_a = \alpha (s_{11} + s_{12} + s_{13}) + (1 - \alpha) \frac{1}{3K_V} \quad (8.19)$$

$$\chi_c = \alpha (s_{33} + 2s_{13}) + (1 - \alpha) \frac{1}{3K_V}. \quad (8.20)$$

Nous disposons ainsi d'un système des 5 équations pour résoudre les 5 inconnues que sont les modules élastiques :

$$\begin{cases} m_0 = \frac{\alpha t}{6} \left[(2s_{11} - s_{12} - s_{13}) + \frac{1-\alpha}{\alpha} \frac{1}{2G_V} \right] \\ m_1 = \frac{\alpha t}{6} (-5s_{11} + s_{12} + 5s_{13} - s_{33} + 3s_{44}) \\ m_2 = \frac{\alpha t}{6} (3s_{11} - 6s_{13} + 3s_{33} - 3s_{44}) \\ \chi_a = \alpha (s_{11} + s_{12} + s_{13}) + (1 - \alpha) \frac{1}{3K_V} \\ \chi_c = \alpha (s_{33} + 2s_{13}) + (1 - \alpha) \frac{1}{3K_V} \end{cases} \quad (8.21)$$

Dans ce système d'équations, les paramètres m_0 , m_1 et m_2 sont déterminés à l'aide des mesures de diffraction radiale, χ_a et χ_c sont déduits des mesures d'équations d'état, la contrainte uniaxiale t dans l'échantillon est supposée connue. Le paramètre α se situe dans l'intervalle $[0, 1]$ et dépend d'une hypothèse sur les interactions entre grains.

Il n'existe pas de solution analytique générale à ce système. Dans cas d'une hypothèse de Reuss ($\alpha = 1$, continuité des contraintes dans l'échantillon), nous obtenons

$$c_{11} + c_{12} = \frac{6m + \chi_c t}{\chi_c t (\chi_a - \chi_c) + 3m(\chi_c + 2\chi_a)} \quad (8.22)$$

$$c_{11} - c_{12} = \frac{3t}{-t(\chi_a - \chi_c) + 3(m_0 - m_1 - m_2)} \quad (8.23)$$

$$c_{13} = \frac{3m - \chi_c t}{\chi_c t (\chi_a - \chi_c) + 3m(\chi_c + 2\chi_a)} \quad (8.24)$$

$$c_{33} = \frac{3m + (3\chi_a - \chi_c)t}{\chi_c t (\chi_a - \chi_c) + 3m(\chi_c + 2\chi_a)} \quad (8.25)$$

$$c_{44} = \frac{3t}{t(\chi_a - \chi_c) + 6(3m_0 + 2m_1 + m_2)}. \quad (8.26)$$

où $m = m_0 + m_1 + m_2$. Pour les hypothèses intermédiaires entre Reuss et Voigt, il faut résoudre le système par itérations.

8.2 Estimation de la contrainte uniaxiale

La mesure de modules élastiques par la méthode des déformations de réseau demande

- i) de mesurer des variations de distances inter-réticulaires d'un polycristal en conditions non-hydrostatiques,
- ii) une calibration des contraintes appliquées à l'échantillon,
- iii) une théorie pour déduire les modules élastiques.

La seconde de ces conditions est particulièrement problématique. En effet, deux paramètres de contraintes doivent être estimés

- i) la composante hydrostatique σ_P ,
- ii) la contrainte uniaxiale t .

La composante hydrostatique σ_P peut être déduite d'une équation d'état. En revanche, la contrainte uniaxiale est particulièrement difficile à évaluer.

En utilisant une définition générale de la limite élastique, on a à tout moment

$$t \leq \sigma_y \tag{8.27}$$

où σ_y est la limite élastique (p. 22). Il n'y a égalité que si l'échantillon subit une déformation plastique. La valeur exacte de t dépend des conditions expérimentales, comme de le diamètre des plats des diamants, les angles de chanfrein, la présence ou non d'un milieu transmetteur de pression (p. 55)... La valeur de t n'est donc pas reproductible d'une expérience à l'autre, ce qui interdit toute calibration : il faut la mesurer à chaque expérience.

Parmi les méthodes développées pour estimer l'amplitude de t , citons

- i) les modèles basés sur la théorie de l'élasticité isotrope et les gradients de pression dans l'échantillon (Sung *et al.*, 1977; Gillet, 1984; Sotin *et al.*, 1985; Meade & Jeanloz, 1988, 1990, par exemple).
- ii) les effets de la contrainte uniaxiale sur la raie R_1 du rubis (Chai & Brown, 1996; Chai *et al.*, 1998).
- iii) les modèles basés sur les déformations de réseau (Funamori *et al.*, 1994; Singh, 1993a; Duffy *et al.*, 1995; Hemley *et al.*, 1997; Wolanin *et al.*, 1997; Mao *et al.*, 1998, par exemple).

8.2.1 La méthode du gradient de pression

Le premier type de mesure de la contrainte uniaxiale utilise le gradient de pression mesuré dans l'échantillon à l'aide de la fluorescence du rubis (Mao *et al.*, 1979). On pose

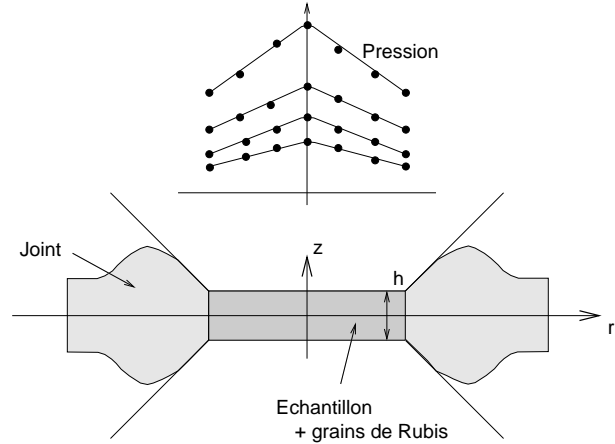


FIG. 8.4: Calibration de la contrainte uniaxiale par la méthode du gradient de pression (Sung *et al.*, 1977). Connaissant l'épaisseur, h , et le gradient de pression, dP/dr , dans un échantillon polycristallin on peut, sous certaines conditions, estimer la contrainte uniaxiale.

l'axe z parallèle à l'axe des diamants et r est la distance radiale à partir du centre de l'échantillon (figure 8.4). En supposant que la contrainte dans l'échantillon est de symétrie cylindrique, ne dépend pas de z , et que $t \ll P$, on obtient la relation

$$\sigma_{rz} = \frac{h}{2} \frac{dP}{dr} \quad (8.28)$$

où h est la hauteur de l'échantillon et dP/dr le gradient de pression à sa surface.

Si l'échantillon flue plastiquement sous la contrainte appliquée par les diamants, et en émettant quelques hypothèses sur le fluage de l'échantillon, on peut montrer que la contrainte déviatorique maximale supportée par l'échantillon $\tau = (\sigma_{zz} - \sigma_{rr})/2$ vaut à peu près la valeur estimée pour σ_{rz} . D'où

$$t = \sigma_{zz} - \sigma_{rr} \approx h \frac{dP}{dr}. \quad (8.29)$$

Cette méthode est très approximative. Sa mise en œuvre expérimentale reste très simple, mais les résultats obtenus sont à manipuler avec prudence, en particulier du fait de l'hypothèse d'un fluage plastique de l'échantillon à tout moment. Les calculs par éléments finis confirment d'ailleurs la faible précision de cette technique (p. 55).

8.2.2 La méthode de la fluorescence du rubis

Les mesures de fluorescence du rubis servent généralement à calibrer les pressions hydrostatiques (Mao & Bell, 1978). Dans des conditions hydrostatiques, la séparation entre les deux raies de fluorescence R_1 et R_2 ne change pratiquement pas avec la pression, par contre dans les expériences de chocs ou dans des conditions non hydrostatiques, la séparation $R_1 - R_2$ augmente pour un rubis déformé le long de l'axe a et diminue pour une déformation le long de l'axe c (Shen & Gupta, 1993; Chai & Brown, 1996). La longueur d'onde de la raie R_2 dépend du changement de volume du rubis, comme dans le cas

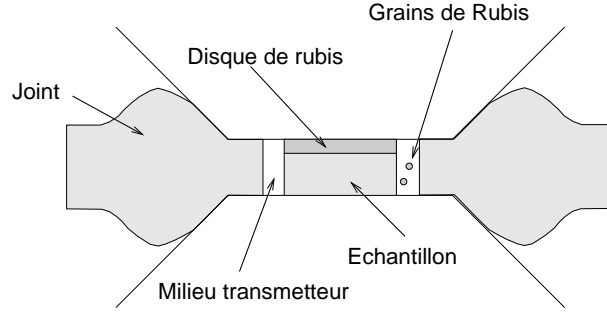


FIG. 8.5: Méthode de calibration de la contrainte uniaxiale par la fluorescence du rubis (Chai & Brown, 1996).

d'une compression hydrostatique, alors que la position de la raie R_1 est aussi sensible à la composante anisotrope de la déformation.

La figure 8.5 montre le dispositif utilisé par Chai & Brown (1996) et Chai *et al.* (1998). En utilisant les profils de pression apparente mesurés dans le disque de rubis, ceux des rubis placés dans le milieu transmetteur de pression et en supposant un contact libre entre les échantillons (ce qui est confirmé par la forme des champs de pression mesurés), il est possible d'estimer la contrainte uniaxiale dans l'échantillon. Cette technique est efficace, mais elle suppose l'utilisation d'un milieu transmetteur de pression, ce qui diminue l'amplitude de la contrainte uniaxiale, dont nous avons besoin pour déduire les modules élastiques, et sa mise en œuvre est plus difficile avec des échantillons polycristallins.

8.2.3 La méthode des déformations de réseau

Cette technique consiste à utiliser les équations développées dans ce chapitre pour obtenir une estimation de t . Elle est complètement explicitée dans l'article Singh *et al.* (1998a). En moyennant la relation 8.3 sur tous les plans réticulaires, on obtient, pour le système cubique,

$$t = 6G \langle Q(hkl) \rangle f(x) \quad (8.30)$$

$$f(x) = A/B \text{ où } \begin{cases} A = \frac{2x+3}{10} + \frac{5x(3x+2)}{2} \\ B = \alpha [x - 3(x-1) \langle \Gamma(hkl) \rangle] + \frac{5x(1-\alpha)}{3x+2} \end{cases} \quad (8.31)$$

Les symboles $\langle \rangle$ indiquent une moyenne sur toutes les réflexions, $x = 2(s_{11} - s_{12})/s_{44}$ est une mesure de l'anisotropie élastique et G le module de cisaillement de l'agrégat. La fonction f vaut 1 dans le cas d'un cristal élastiquement isotrope ($x = 1$) et Singh *et al.* (1998a) a montré que sa valeur ne dépend que faiblement des valeurs de x et α . Dans le cas d'autres symétries, l'expression de la fonction f diffère mais on a toujours $\alpha \approx 1$.

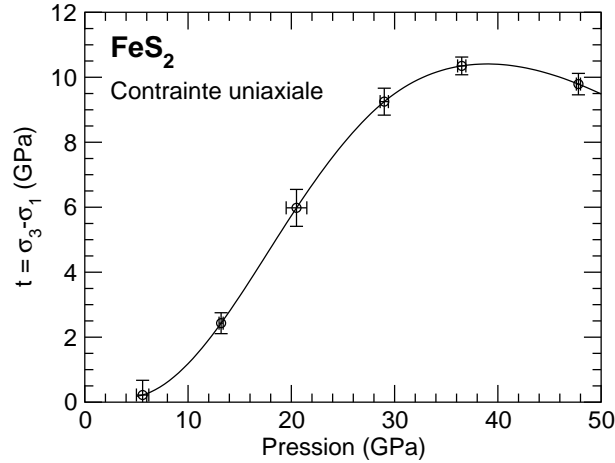


FIG. 8.6: Contrainte uniaxiale $t = \sigma_3 - \sigma_1$ dans l'échantillon de pyrite jusqu'à 50 GPa. La ligne est un guide visuel au travers des données. La saturation au dessus de 30 GPa peut être expliquée par la déformation des enclumes (p. 55).

Donc, dans le cas général, nous avons

$$t \approx 6G \langle Q(hkl) \rangle . \quad (8.32)$$

Cette équation ne repose que sur peu d'approximations. Par contre, elle impose de connaître la valeur du module de cisaillement de l'agrégat dans les conditions de l'expérience. Ce peut être le cas pour des matériaux bien calibrés et à des pressions peu élevées, mais au delà, il est nécessaire d'effectuer des extrapolations.

Dans le cas de la pyrite, j'ai fait l'hypothèse très simplificatrice que le rapport K/G restait constant sur tout le domaine de pression considéré. Cette approximation est valide pour un grand nombre de matériaux ne subissant pas de transition de phase et sur des domaines de compression modérés, mais elle est probablement la plus grande source d'erreur de toute l'analyse. On pourrait aussi utiliser une extrapolation de type déformations finies (p. 28) mais il faudrait connaître une dérivée première du module de cisaillement, qui n'a pas été mesurée pour la pyrite. En utilisant le module de cisaillement mesuré à pression ambiante de [Simmons & Birch \(1963\)](#), on obtient la courbe de la figure 8.6.

Une autre méthode consiste à utiliser un calibrant ([Mao et al., 1998](#)). On utilise alors un montage tel que celui présenté dans la figure 8.7. Les contraintes dans le calibrant de pressions sont caractérisées par σ_P^{cal} , σ_1^{cal} , et σ_3^{cal} , où σ_P^{cal} est la pression hydrostatique équivalente, σ_1^{cal} la composante radiale de la contrainte et σ_3^{cal} la composante axiale de la contrainte. La quantité σ_P^{cal} peut être déterminée par une équation d'état et $t^{cal} = \sigma_3^{cal} - \sigma_1^{cal}$ par la relation 8.32. De même, on définit les contraintes dans l'échantillon σ_1^{ech} , σ_3^{ech} et σ_P^{ech} . La pression dans l'échantillon σ_P^{ech} peut être déterminée par une équation d'état et en supposant que les contraintes normales aux interfaces sont continues on trouve

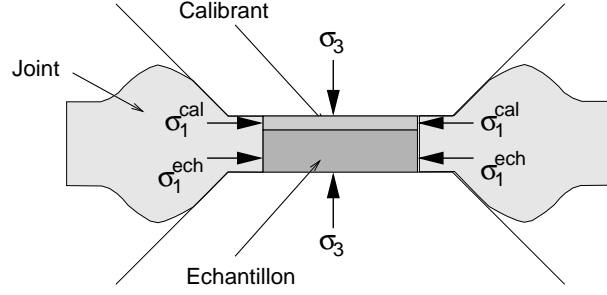


FIG. 8.7: Méthode de calibration de la contrainte uniaxiale par diffraction radiale.

les relations

$$\sigma_3^{ech} = \sigma_3^{cal} \quad (8.33)$$

$$t^{ech} = \sigma_3^{ech} - \sigma_1^{ech} = \frac{3}{2} (\sigma_P^{cal} - \sigma_P^{ech}) + t^{cal}. \quad (8.34)$$

Cette technique présente l'inconvénient de supposer que les contraintes normales sont parfaitement continues entre le calibrant et l'échantillon, ce qui dépend des conditions à l'interface, et qu'ils sont parfaitement parallèles dans la cellule, ce qui n'était pas le cas dans l'expérience sur la pyrite, par exemple.

8.3 Article : la pyrite jusqu'à 50 GPa

L'analyse complète des résultats de l'expérience sur la pyrite permet d'obtenir, dans l'hypothèse de Reuss, ses modules élastiques jusqu'à 50 GPa. L'article ci-dessous présente la technique expérimentale, des analyses sur l'équation d'état de la pyrite mesurées dans différents milieux transmetteurs de pression, et la résolution complète des équations de déformations de réseau pour déduire la contrainte uniaxiale et les modules élastiques. Il a été publié dans *Physics and Chemistry of Minerals* en 2002.

ORIGINAL PAPER

S. Merkel · A. P. Jephcoat · J. Shu · H.-K. Mao
P. Gillet · R. J. Hemley**Equation of state, elasticity, and shear strength
of pyrite under high pressure**

Received: 21 December 2000 / Accepted: 11 July 2001

Abstract Physical properties including the equation of state, elasticity, and shear strength of pyrite have been measured by a series of X-ray diffraction in diamond-anvil cells at pressures up to 50 GPa. A Birch–Murnaghan equation of state fit to the quasihydrostatic pressure–volume data obtained from laboratory X-ray source/film techniques yields a quasihydrostatic bulk modulus $K_{0T} = 133.5 (\pm 5.2)$ GPa and bulk modulus first pressure derivative $K'_{0T} = 5.73 (\pm 0.58)$. The apparent equation of state is found to be strongly dependent on the stress conditions in the sample. The stress dependency of the high-pressure properties is examined with anisotropic elasticity theory from subsequent measurements of energy-dispersive radial diffraction experiments in the diamond-anvil cell. The calculated values of K_{0T} depend largely upon the angle ψ between the diffracting plane normal and the maximum stress axis. The uniaxial stress component in the sample, $t = \sigma_3 - \sigma_1$, varies with pressure as $t = -3.11 + 0.43P$ between 10 and 30 GPa. The pressure derivatives of the elastic moduli $dC_{11}/dP = 5.76 (\pm 0.15)$, $dC_{12}/dP = 1.41 (\pm 0.11)$ and $dC_{44}/dP = 1.92 (\pm 0.06)$ are obtained from the diffraction data assuming previously reported zero-pressure ultrasonic data ($C_{11} = 382$ GPa, $C_{12} = 31$ GPa, and $C_{44} = 109$ GPa).

Keywords High pressure · Elasticity · Pyrite · Shear strength · Radial diffraction

S. Merkel · J. Shu · H.-K. Mao · R. J. Hemley
Geophysical Laboratory and Center for High-Pressure Research,
Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Rd., NW,
Washington DC 20015-1305, USA, e-mail: merkel@gl.ciw.edu

S. Merkel (✉) · P. Gillet
Laboratoire des Sciences de la Terre,
École normale supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie,
69364 Lyon Cedex 07, France, e-mail: smerkel@ens-lyon.fr
Tel.: +33-4-72-72-85-66; Fax: +33-4-72-72-86-77

A. P. Jephcoat
Department of Earth Sciences, University of Oxford,
Parks Road, Oxford OX1 3PR, UK

Introduction

Pyrite crystallizes in the cubic symmetry [space group $T_h^6(Pa3)$] and appears to have a wide stability field. X-ray diffraction experiments, performed up to pressures of 40 GPa, show no evidence of phase transition (Bridgman 1949; Drickamer et al. 1966; Chattopadhyay and Schneringer 1985; Jephcoat 1985; Fujii et al. 1986). Moreover, shock compression data demonstrate that pyrite does not undergo any phase transition up to a pressure of at least 320 GPa (Ahrens and Jeanloz 1987). However, the bulk moduli deduced from these experiments show large differences and the results do not agree. Moreover, equation of state (EOS) measurements under nonhydrostatic conditions at high pressure and ambient temperature using X-ray diffraction and the diamond-anvil cell up to pressures of 40 GPa yielded some unusual results: the EOS was found to be very dependent on the experimental stress conditions, with a bulk modulus varying from 130 to 250 GPa with different pressure-transmitting media used in the experiments (Jephcoat 1985). Such variations between the different measurements in the diamond-anvil cell can be explained by the presence of anisotropic stress conditions that differ between experiments. This has been one of the major sources of errors and inconsistencies in the determination of high-pressure properties of materials with diamond-anvil cell experiments. Thus, there is a need to investigate both the high-pressure properties of materials and the stress conditions under which the experimental measurements are performed.

The purpose of this study was to examine the high-pressure properties of pyrite and the conditions under which they are measured in detail using new experimental and theoretical techniques. In particular, we used methods developed to analyze quantitatively lattice strains under nonhydrostatic stress conditions in the diamond-anvil cell (Singh 1993b; Singh et al. 1998a, b). The powdered sample is confined in a diamond cell without a pressure medium to enhance the effects of nonhydrostaticity, and diffraction patterns are measured

2

through the gasket with several orientations of the X-ray beam. Analyzing the effects of orientation on the measured interplanar d spacings can yield information on shear strength, quasi-hydrostatic compression curves, elastic moduli, as well as elastic anisotropy. This technique has been applied to iron (Mao et al. 1998; Singh et al. 1998b), gold and rhenium (Duffy et al. 1999a), and molybdenum (Duffy et al. 1999b).

The first section of this paper summarizes previously unpublished X-ray diffraction results on the EOS of pyrite (Jephcoat 1985). Two experiments were performed without a pressure medium, thus under nonhydrostatic stress conditions, and a third experiment hydrostatically with neon as a pressure medium. The EOS were found to be very dependent on the degree of nonhydrostatic stress in the sample. We then describe the theory behind the radial diffraction experiments and how it can be used to deduce physical properties of the sample. Finally, we present results of the radial diffraction experiments and analysis for obtaining hydrostatic compression curve, elasticity, shear strength, and elastic anisotropy of pyrite.

Conventional diffraction experiments

Description of the experiments

Three sets of EOS experiments were performed in a diamond-anvil cell using a sealed MoK α ($\lambda = 71.073$ pm) source at the Geophysical Laboratory. The collimated X-ray beam was directed through the diamond anvils, and diffraction patterns were collected with a film camera in Debye-Scherrer geometry (Fig. 1). An extended silver standard was used to calibrate the film to sample distance (Jephcoat et al. 1987). Two runs (NH1 and NH2) were performed nonhydrostatically up to pressures of about 25 and 30 GPa, respectively. A hydrostatic run (NE1) was also performed with solid neon as a pressure medium up to 40 GPa. For all experiments, large single crystals of pure, natural pyrite (Elba, Italy) were ground to a powder in a suspension of ethanol.

For the first experiment (NH1), diamonds with a 550- μ m diameter culet were chosen and a 160- μ m diameter

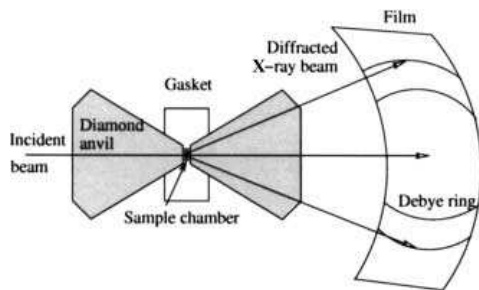


Fig. 1 Experimental setup for conventional diffraction experiments NE1, NH1, and NH2. A collimated X-ray beam MoK α ($\lambda = 71.073$ pm) passes along the diamond cell load axis and exposes the film held in a camera at fixed radius

hole drilled in a T301 steel gasket was used as a sample chamber. The hole was filled with the pyrite powder and covered with a layer of ruby chips before assembling the cell. An asymmetric pressure gradient developed across the diamond face, as opposed to the maximum expected at the culet center. The X-ray photographs showed spotty diffraction rings, suggesting that the sample grain size was too large, and the experiment was stopped at 25 GPa.

For run NE1, the same diamonds were used. The sample was ground for a longer period than in the previous experiment and pressed into a platelet between the piston diamond and a glass microscope slide. A disk was cut from this platelet to a diameter slightly smaller than the hole. Finally, ground ruby was distributed throughout the sample, and pressed lightly into it. Pure neon was then loaded at 0.2 GPa (Jephcoat et al. 1987). Pressures were measured at several points across the sample for averaging at each increment in pressure.

As a result of the large discrepancy between the first two runs (see results in Fig. 2), a second nonhydrostatic compression experiment (NH2) was carried out to check the accuracy of the first (NH1). Larger-culet diamonds (950 μ m diameter) were used and a 200- μ m hole was drilled in the gasket. The same powdered sample was reground and loaded into the gasket and repeatedly pressed until fully compacted and ground ruby powder was deposited on the surface. Up to nine reflections from the following set of indices were identified manually on the X-ray film: (1 1 1), (2 0 0), (2 1 0), (2 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (2 3 0), and (3 2 1). A zero-pressure lattice constant of 5.417(5) was used.

Results

Compression data for experiments NE1, NH1, and NH2 are presented in Tables 1, 2, and 3, respectively. Com-

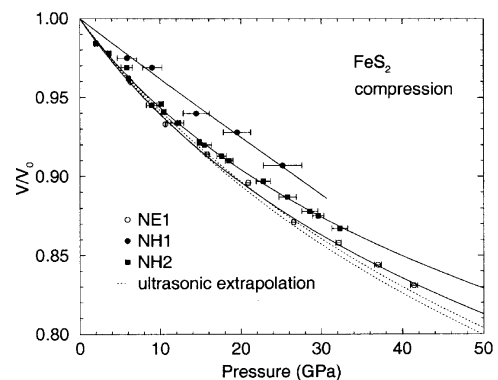


Fig. 2 Compression curves of pyrite: NE1 (*open circles*) with neon as pressure medium, NH1 (*closed circles*), and NH2 (*closed squares*) with no pressure medium. *Solid lines* are third-order Birch-Murnaghan fits to the data and *dotted lines* are extrapolated compression curves from zero-pressure ultrasonic measurements of elastic moduli. (Simmons and Birch 1963)

pression curves derived from these experiments are shown in Fig. 2. The results from compression with neon medium are in reasonably close agreement with expectation on the basis of zero-pressure elastic constant measurements (Simmons and Birch 1963).

Pyrite appears significantly less compressible in the two nonhydrostatic experiments (NH1 and NH2). Although the effect of nonhydrostatic stress in NH1 was reproduced in NH2, its magnitude was not. Possible explanations for the difference in magnitude are (1) that the larger diamond culet surface of run NH2 reduced the pressure gradients and the degree of nonhydrostaticity; and (2) that the sample grain size was smaller for run NH2 ($<10\ \mu\text{m}$). Other factors that distinguished run NH1 and NH2 were a lower concentration of ruby in the surface layer, and a larger sample thickness.

Table 1 Compression data for FeS₂ at 293 K with a neon pressure medium (experiment NE1)

P (GPa)	a (Å)	V (cm ³ mol ⁻¹)	V/V_0
6.30 (±0.01)	5.344 (±0.001)	22.979 (±0.019)	0.960 (±0.001)
10.65 (±0.06)	5.294 (±0.002)	22.332 (±0.022)	0.933 (±0.001)
15.84 (±0.15)	5.257 (±0.001)	21.866 (±0.012)	0.914 (±0.001)
20.91 (±0.27)	5.222 (±0.001)	21.433 (±0.017)	0.896 (±0.001)
26.57 (±0.24)	5.173 (±0.002)	20.837 (±0.027)	0.871 (±0.001)
32.12 (±0.34)	5.146 (±0.002)	20.520 (±0.018)	0.858 (±0.001)
36.99 (±0.42)	5.119 (±0.003)	20.199 (±0.037)	0.844 (±0.002)
41.44 (±0.42)	5.094 (±0.005)	19.894 (±0.062)	0.831 (±0.003)

Table 2 Nonhydrostatic compression data for FeS₂ at 293 K (experiment NH1)

P (GPa)	a (Å)	V (cm ³ mol ⁻¹)	V/V_0
5.89 (±1.2)	5.372 (±0.004)	23.333 (±0.054)	0.975 (±0.002)
9.01 (±1.2)	5.360 (±0.001)	23.188 (±0.014)	0.969 (±0.001)
14.46 (±1.6)	5.306 (±0.005)	22.492 (±0.060)	0.940 (±0.003)
19.54 (±1.7)	5.284 (±0.002)	22.216 (±0.030)	0.928 (±0.001)
25.20 (±2.4)	5.243 (±0.003)	21.695 (±0.034)	0.907 (±0.002)

Table 3 Nonhydrostatic compression data for FeS₂ at 293 K (experiment NH2)

P (GPa)	a (Å)	V (cm ³ mol ⁻¹)	V/V_0
3.68 (±0.18)	5.376 (±0.001)	23.394 (±0.012)	0.978 (±0.001)
10.10 (±0.28)	5.3171 (±0.004)	22.632 (±0.005)	0.946 (±0.001)
14.83 (±0.21)	5.273 (±0.002)	22.072 (±0.024)	0.922 (±0.001)
18.55 (±0.50)	5.250 (±0.002)	21.786 (±0.019)	0.910 (±0.001)
22.80 (±0.89)	5.223 (±0.002)	21.455 (±0.020)	0.897 (±0.001)
28.55 (±1.00)	5.187 (±0.001)	21.013 (±0.015)	0.878 (±0.001)
32.29 (±1.00)	5.166 (±0.002)	20.752 (±0.019)	0.867 (±0.001)
25.81 (±1.07)	5.205 (±0.001)	21.233 (±0.018)	0.887 (±0.001)
15.48 (±0.87)	5.269 (±0.002)	22.023 (±0.019)	0.920 (±0.001)
12.12 (±0.81)	5.2957 (±0.004)	22.359 (±0.005)	0.934 (±0.001)
8.94 (±0.67)	5.317 (±0.001)	22.624 (±0.010)	0.945 (±0.001)
6.06 (±0.16)	5.348 (±0.001)	23.028 (±0.016)	0.962 (±0.001)
2.02 (±0.17)	5.388 (±0.001)	23.549 (±0.014)	0.984 (±0.001)
5.84 (±0.70)	5.360 (±0.002)	23.183 (±0.025)	0.969 (±0.001)
12.29 (±0.14)	5.295 (±0.001)	23.344 (±0.015)	0.934 (±0.001)
10.44 (±0.30)	5.307 (±0.001)	22.506 (±0.015)	0.941 (±0.001)
17.61 (±0.60)	5.255 (±0.001)	21.842 (±0.009)	0.913 (±0.001)
29.59 (±0.69)	5.182 (±0.002)	20.946 (±0.020)	0.875 (±0.001)

For nonhydrostatic experiment NH2, data were collected by cycling the cell up and down in pressure several times (Table 3). There appear to be no systematic effects attributable to increasing or decreasing pressure cycles within the scatter of the data.

Discussion

Earlier ultrasonic measurements of zero-pressure elastic moduli by (Simmons and Birch 1963) provide values of K_{0S} ranging from 142.7 to 147.9 GPa, depending on the sample used. Analysis of shock-compression data between 0 and 320 GPa yields $K_{0S} = 162$ (±9) GPa and $K'_{0S} = 4.7$ (±0.3) (Ahrens and Jeanloz 1987).

The adiabatic and isothermal bulk moduli can be related using

$$K_S = K_T(1 + \alpha\gamma T) = K_T \left(1 + \frac{\alpha^2 K_S V T}{C_P} \right), \quad (1)$$

where α is the volume thermal expansivity, γ the thermodynamic Grüneisen parameter, C_P the constant pressure heat capacity, V the unit cell volume, and T the absolute temperature. With $\alpha = 2.6 \times 10^{-5}\ \text{K}^{-1}$, $V = 159.04\ \text{Å}^3$ (Ahrens 1995), $C_P = 62.17\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Robie et al. 1979), and $T = 300\ \text{K}$, we calculate $K_T/K_S \approx 0.988$. Thus K_S and K_T at ambient temperature differ by about 1%, which is within experimental error. Reported measurements of K_{0T} for pyrite using X-ray diffraction include 149.3 and 147.1 GPa (Bridgman 1949) with data up to 0.3 GPa, $K_{0T} = 148$ GPa, and $K'_{0T} = 5.5$ by Drickamer et al. (1966) with data up to 30 GPa, $K_{0T} = 157$ GPa by Fujii et al. (1986) with data up to 4.2 GPa, $K_{0T} = 215$ GPa and $K'_{0T} = 5.5$ by Chattopadhyay and Schnering (1985) with data up to 34 GPa.

A third-order Birch–Murnaghan EOS was fitted to the data for each experiment with K'_{0T} free and $K'_{0S} = 4.0$ (Table 4). Assuming $K'_{0T} = 4.0$, the bulk modulus obtained from the neon medium experiment (NE1), $K_{0T} = 143$ (±4) GPa, is compatible with the zero-pressure ultrasonic measurements of elastic moduli that lead to $K_{0S} = 145$ (±3) GPa (Simmons and Birch 1963). Shock-compression data assuming $K'_{0S} = 4.7$ (±0.3) estimate $K_{0S} = 162$ (±9), which is approximately 20% larger and well outside the limits of esti-

Table 4 Birch–Murnaghan EOS parameters for FeS₂ at 293 K for experiment with neon as a pressure medium NE1, and nonhydrostatic compressions NH1 and NH2. For each experiment V_0 was fixed to its zero-pressure value and parameters of the third-order Birch–Murnaghan EOS were adjusted with K'_0 free and $K'_0 = 4.0$

Dataset	K_{0T} (GPa)	K'_{0T}
NE1	133.5 (±5.2)	5.73 (±0.58)
NE1	142.8 (±0.2)	4.00
NH1	255.0 (±27.0)	0.5 (±2.7)
NH1	224.0 (±13.1)	4.00
NH2	140.8 (±3.2)	7.02 (±7.4)
NH2	157.3 (±1.0)	4.00

4

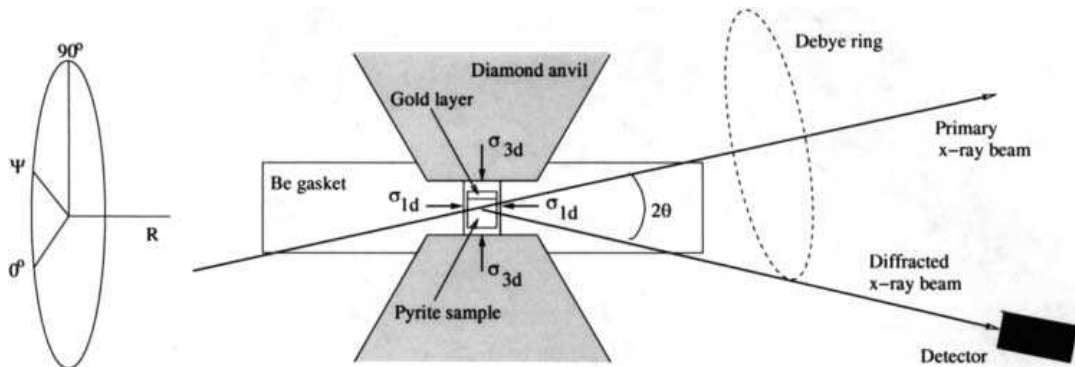
mated errors. Thermal correction to the Hugoniot data is less than 20% and does not explain this discrepancy. It could be explained by a small volume increase across a shock-induced transition that could not be induced by pressure alone or by the occurrence of partial fusion during the shock experiment (Ahrens and Jeanloz 1987). In any case, the tradeoffs between K'_0 and K_0 for different EOS formalisms do not warrant a detailed comparison.

Large differences in the equation-of-state parameters arise when varying the nonhydrostatic stress in experiments NH1 and NH2 and the other experiments obtain results within the wide range of those obtained here (Table 4). It is, therefore, apparent that effects of experimental conditions and nonhydrostatic stress on the compression curve are extremely large in pyrite. Further investigation of the underlying causes of these variations requires knowledge of the elastic properties and the shear strength of the material as well as their pressure dependence. The elastic moduli of pyrite have been studied experimentally at zero pressure (Simmons and Birch 1963), but no study has been conducted to higher pressures. We used newly developed, high-pressure radial diffraction measurements to understand the nature of elasticity and shear strength in pyrite under these conditions.

Theory of radial diffraction

The theory of lattice strains under nonhydrostatic pressure conditions in the diamond-anvil cell has been described elsewhere (Singh 1993 b; Singh et al. 1998a, b). We present a short summary of the main features. The sample is submitted to uniaxial stress conditions in the diamond cell; the geometry for radial diffraction experiments is shown in Fig. 3. The stress tensor in the sample can be expressed as

Fig. 3 Experimental setup for radial diffraction. The powdered sample is confined under nonhydrostatic stress between the two diamond anvils without any pressure medium. σ_{3d} is the axial stress imposed by the diamonds and σ_{1d} the radial stress imposed by the gasket. A layer of pressure calibrant (gold in this case) is added on the top of the sample. The cell is rotated about the axis R between $\psi = 0^\circ$ and $\psi = 90^\circ$ with 15° intervals



$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_P & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_P & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -t/3 & 0 & 0 \\ 0 & -t/3 & 0 \\ 0 & 0 & 2t/3 \end{bmatrix}, \quad (2)$$

where σ_1 and σ_3 are the radial and axial stress components, respectively. σ_P is the normal mean stress or equivalent hydrostatic pressure. The uniaxial stress component $t = (\sigma_3 - \sigma_1)$ is the deviatoric stress component.

The d spacing for a given set of lattice planes measured by X-ray diffraction is a function of the angle ψ between the principal stress axis of the diamond cell and the diffracting plane normal (see Fig. 4) and can be expressed as:

$$d_m(hkl) = d_P(hkl) [1 + (1 - 3 \cos^2 \psi) Q(hkl)], \quad (3)$$

where $d_m(hkl)$ is the measured d spacing and $d_P(hkl)$ the d spacing under the hydrostatic pressure σ_P . $Q(hkl)$ is given by

$$Q(hkl) = \frac{t}{3} \left[\frac{\alpha}{2G_R(hkl)} + \frac{1 - \alpha}{2G_V} \right]. \quad (4)$$

$G_R(hkl)$ and $G_V(hkl)$ are the shear moduli of the aggregate under the Reuss (iso-stress) and Voigt (iso-strain) approximations, respectively, and are not orientation-dependent. The factor α , which lies between 0 and 1, determines the relative weight of iso-stress (Reuss) and iso-strain (Voigt) conditions. It specifies the degree of stress and strain continuity across grains in the sample.

For a cubic system, we have

$$(2G_V)^{-1} = \frac{5}{2} \frac{(S_{11} - S_{12})S_{44}}{[3(S_{11} - S_{12}) + S_{44}]} \quad (5)$$

and

$$(2G_R)^{-1} = S_{11} - S_{12} - 3S\Gamma(hkl), \quad (6)$$

where

$$S = S_{11} - S_{12} - S_{44}/2 \quad (7)$$

and

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2k^2 + k^2l^2 + l^2h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} . \quad (8)$$

The S_{ij} are the single-crystal elastic compliances; S is a measure of elastic anisotropy.

According to Eq. (3), $d_m(hkl)$ should vary linearly with $(1 - 3 \cos^2 \psi)$. The intercept ($\psi = 54.7^\circ$) yields $d_p(hkl)$, the d spacing due to the hydrostatic component of the stress, and the slope the product $d_p(hkl)Q(hkl)$.

Equations (4–6) imply a linear relationship between $Q(hkl)$ and $3\Gamma(hkl)$ with intercept m_0 and slope m_1 given by

$$m_0 = \frac{t}{3} \left[\alpha(S_{11} - S_{12}) + (1 - \alpha) \frac{5}{2} \frac{(S_{11} - S_{12})S_{44}}{3(S_{11} - S_{12}) + S_{44}} \right] \quad (9)$$

$$m_1 = -\frac{\alpha t}{3} [S_{11} - S_{12} - S_{44}/2] . \quad (10)$$

The bulk modulus K is defined by

$$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3[S_{11} + 2S_{12}]} . \quad (11)$$

Estimating the nonhydrostatic stress in the sample t using the relation (Singh 1993a; Singh et al. 1998a)

$$t = 6G \langle Q(hkl) \rangle , \quad (12)$$

we have enough information to deduce the three elastic compliances S_{11} , S_{12} , and S_{44} of a cubic material that can be inverted to the three independent elastic stiffnesses C_{11} , C_{12} , and C_{44} .

Radial diffraction experiment

Experimental technique

Sample preparation was similar to previous experiments NE1 and NH2. The sample consisted of a fine-grained pyrite powder with a thin layer of gold powder on one face contained in a 50- μm diameter hole drilled in a beryllium gasket. The absence of pressure transmitting medium enhances the effects of nonhydrostaticity. Diamonds with a 300- μm diameter culet were used.

The experiment was conducted using energy-dispersive synchrotron X-ray diffraction at the NSLS Synchrotron National Source, beam line X-17C, and data were collected using a germanium solid-state detector set at a fixed angle with respect to the incident beam. Compression was performed using a diamond-anvil cell mounted on a rotating stage. The angle ψ between the diffraction plane normal and the diamond-anvil cell stress axis varied between 0° and 90° with 15° intervals (Fig. 3). We performed measurements for six pressure points at 5.6, 13.2, 20.5, 29.0, 36.5, and 47.8 GPa. Hydrostatic pressures were determined from the deduced lattice parameter at $\psi = 54.7^\circ$ and the EOS of gold (Heinz and Jeanloz 1984).

The analysis on gold was based on the (1 1 1), (2 0 0), and (2 2 0) diffraction lines. For pyrite, we used the

positions of the reflections (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (2 1 1), (2 3 0), and (2 2 2). Diffraction lines were fitted to Voigtian peaks with varying height and width. As in the previous experiments, a diffraction line was rejected if there was unusually large error as a result of low intensity or overlap problems between gold, beryllium, or pyrite lines.

Radial diffraction equation of state

Figure 5 shows a typical set of diffraction patterns. A shift of the diffraction lines toward lower energies with increasing ψ angle can be observed. For $\psi = 90^\circ$, the diffracting planes are aligned with the minimum stress axis, resulting in maximum d spacings. At $\psi = 0^\circ$, the diffracting planes are orthogonal to the maximum stress axis, resulting in minimum d spacings (Figs. 4 and 6).

The variations of the peak positions with the ψ angle for pyrite are shown in Fig. 6 for the (1 1 1) and (2 0 0)

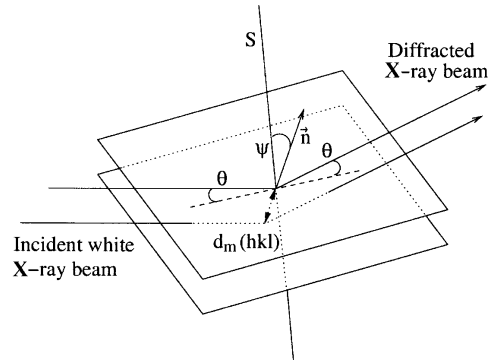


Fig. 4 For a given ψ angle between the diffracting plane normal \bar{n} and the maximum stress axis S , we measure a d spacing $d_m(hkl)$ function of the Miller indices h , k , and l , but also the angle ψ because of the nonhydrostatic compression. When $\psi = 0^\circ$, the diffracting plane is orthogonal with the maximum stress axis S , thus $d_m(hkl)$ is minimum. When $\psi = 90^\circ$, the diffracting plane is aligned with the maximum stress axis S , thus $d_m(hkl)$ is maximum

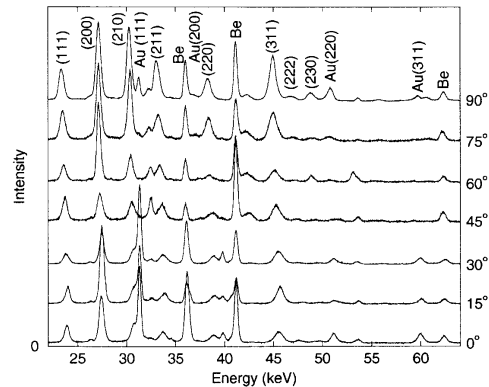


Fig. 5 X-ray diffraction patterns as a function of ψ angle for $P = 20.5$ GPa. Diffraction lines from pyrite, gold, and beryllium are labeled. The shift of the peak positions with the ψ angle can be observed; for example, pyrite (1 1 1)

6

reflections for different pressures. As predicted from Eq. (3), a linear dependence is observed between $d_m(hkl)$ and $(1 - 3 \cos^2 \psi)$. The lattice parameters under equivalent hydrostatic pressures can be deduced from the d spacings at the “magic angle” ($\psi = 54.7^\circ$). The pyrite unit-cell volumes deduced from these measurements are presented in Table 5 and Fig. 7.

Compression curves are presented in Fig. 7, calculated for $\psi = 0^\circ$, $\psi = 54.7^\circ$, and $\psi = 90^\circ$. For each pressure, we observe very large variation of the unit-cell volume with the ψ angle (Table 5). This is in agreement with the results from experiments NE1, NH1, and NH2, which showed that EOS measurement was very dependent on the stress conditions in the sample. Third-order, Birch–Murnaghan EOS fit parameters for the data in Fig. 7 are presented in Table 6. The difference between the bulk moduli calculated at $\psi = 0^\circ$ and $\psi = 90^\circ$ is about 45%, showing the very large effect of the nonhydrostatic stress on the EOS of pyrite. Assuming that $K'_{0T} = 4.0$, K_{0T} ranges from 121 GPa for $\psi = 0^\circ$ to 193 GPa for $\psi = 90^\circ$. These values are consistent with results from experiments NH2 (Table 4). Results from experiment NH1 are quite different, but could be explained by the scatter in the data and effects due to the larger grain size. Our deduced hydrostatic curve ($\psi = 54.7^\circ$) is in good agreement with previous hydrostatic measurements from experiment NE1. Assuming $K'_{0T} = 4.0$, we obtain $K_{0T} = 156$ GPa, compared to

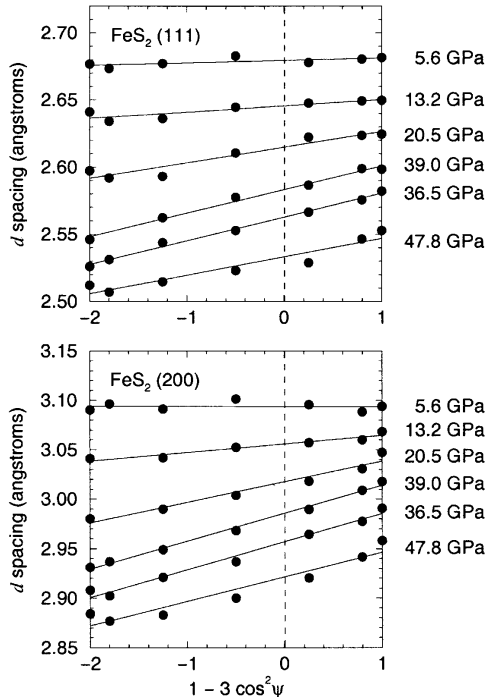


Fig. 6 Dependence of the d spacing on ψ for selected pyrite diffraction lines and different pressures. *Solid lines* are least-squares fits to the data. *Dashed lines* indicate the angle ψ where the measured d spacing corresponds to the d spacing under equivalent hydrostatic pressure

$K_{0T} = 143$ GPa for NE1. It is therefore possible to measure a hydrostatic EOS under these very nonhydrostatic conditions by choosing the right orientation of the diffraction vector.

Yield strength of pyrite

From the least-squares lines in Fig. 6, using Eq. (3) we can calculate $Q(hkl)$ for each observed reflection and pressure. For each pressure $Q(hkl)$ should vary linearly

Table 5 Unit-cell volume of pyrite as a function of pressure deduced from the radial diffraction experiment at 293 K. We indicate results from measurements at different ψ angle. The volume under equivalent hydrostatic stress is calculated for $\psi = 54.7^\circ$

P (GPa)	V/V_0 at $\psi = 0^\circ$	V/V_0 at $\psi = 90^\circ$	V/V_0 at $\psi = 54.7^\circ$
5.6	0.9659 (± 0.007)	0.9676 (± 0.013)	0.9676 (± 0.003)
13.2	0.9184 (± 0.046)	0.9384 (± 0.016)	0.9303 (± 0.005)
20.5	0.8734 (± 0.037)	0.9169 (± 0.045)	0.8984 (± 0.002)
29.0	0.8265 (± 0.063)	0.8908 (± 0.038)	0.8684 (± 0.007)
36.5	0.8064 (± 0.035)	0.8657 (± 0.019)	0.8441 (± 0.031)
47.8	0.7891 (± 0.039)	0.8420 (± 0.025)	0.8166 (± 0.005)

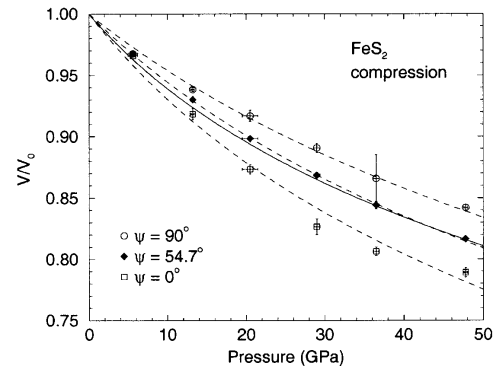


Fig. 7 EOS of pyrite measured at $\psi = 0^\circ$, $\psi = 54.7^\circ$ and $\psi = 90^\circ$. Pressure is calibrated according to the hydrostatic EOS of gold (Heinz and Jeanloz 1984). *Dashed lines* are Birch–Murnaghan fits to the data. *Solid line* corresponds to the previous hydrostatic EOS measured in a neon medium from experiment NE1. Large differences appear between the EOS at different ψ angles, resulting from large nonhydrostatic stress in pyrite

Table 6 Birch–Murnaghan EOS parameters for FeS_2 at 293 K for the radial diffraction experiment. Results are given for different ψ angles, including $\psi = 54.7^\circ$, where the volume measured is the volume under an equivalent hydrostatic stress. For each case V_0 was fixed to its zero-pressure value and parameters of the third-order Birch–Murnaghan EOS were adjusted with K'_0 free and $K'_{0T} = 4.0$

ψ	K_{0T} (GPa)	K'_{0T}
0°	116.7 (± 1.1)	4.30 (± 0.08)
0°	120.8 (± 0.2)	4.00
54.7°	160.8 (± 5.2)	3.50 (± 0.48)
54.7°	155.9 (± 1.6)	4.00
90°	186.6 (± 1.4)	4.43 (± 0.09)
90°	193.4 (± 0.3)	4.00

with $\Gamma(hkl)$ (Eqs. 4–8) (Singh 1993b). Figure 8 shows an example of the patterns we observed for three different pressures, 5.6, 13.2, and 20.5 GPa. The experimental data confirm the linear relationship between $Q(hkl)$ and $\Gamma(hkl)$ predicted by theory.

The uniaxial stress component t was calculated using Eq. (12) and least-squares fits shown in Fig. 8 from the relation

$$t = 6G\langle Q(hkl) \rangle = 6G\left(m_0 + \frac{3m_1}{5}\right), \quad (13)$$

where m_0 and m_1 are the intercept and slope from the least-squares fits. The shear modulus of pyrite and its variation with pressure were estimated using $G_0 = 126$ GPa (Simmons and Birch 1963) and assuming a constant K/G ratio as has been done previously (Singh et al. 1998a, b). This approximation is valid over moderate compression (and at temperatures well below melting) for a variety of materials where the pressure dependence of K and G have been measured separately. Nevertheless, the approximation is likely to be the largest source of error in the determination of the high-pressure elastic moduli. K was evaluated along the compression curve from the EOS. Alternatively, an extrapolation of the shear modulus G based on finite strain theory may be used (Davies and Dziewonski 1975). However, this requires knowledge of pressure derivatives of the shear modulus, which have not been measured for pyrite. The calculated variation of t as a function of P is presented in Fig. 9.

At $P = 5.6$ GPa, the nonhydrostatic stress t is very close to zero. We cannot ensure that the stress conditions are really purely uniaxial, as considered in the theory, thus, the theory to deduce the elastic moduli will not be usable because of inappropriate experimental conditions. For higher loads, the observed uniaxial stress component t is larger than previous measurements on gold, molybdenum, and rhenium (Duffy et al. 1999a, b). A linear fit through the data in Fig. 9 between 10 and 30 GPa (where the variation of t is linear with pressure)

leads to the relation $t = -3.11 + 0.43P$, where P is the pressure in GPa, compared to $t = 0.06 + 0.015P$ for gold (Duffy et al. 1999b), $t = 0.46 + 0.13P$ for molybdenum (Duffy et al. 1999b), and $t = 2.5 + 0.09P$ for rhenium (Duffy et al. 1999a). At $P > 30$ GPa, we observe a saturation. This can be explained by the elastic deformations of the diamond anvils that start at this pressure for this geometry (300- μm tip diameter), as investigated by X-ray diffraction and finite-element modeling (Hemley et al. 1997; Merkel et al. 1999, 2000b).

The maximum uniaxial stress t supported by a material is determined by its yield strength; that is $t \leq \sigma_y$, where σ_y is the material yield strength. The uniaxial stress t varies with sample environment, and there is equality only if the sample deforms plastically under pressure. Therefore, we conclude that for pyrite

$$\sigma_y \geq -3.11 + 0.43P \quad (14)$$

between 10 and 30 GPa, where P and σ_y are in GPa. This value for the uniaxial stress in pyrite is larger than observations on gold, rhenium, molybdenum (Duffy et al. 1999a), iron, FeO (Singh et al. 1998b), and tungsten (Hemley et al. 1997).

Elasticity

Using Eqs. (9–11) we can calculate the single-crystal elastic moduli of the sample. Results for the iso-stress hypothesis ($\alpha = 1$) and for $\alpha = 0.5$ are presented in Tables 7 and 8, respectively. The elastic stiffnesses calculated for $\alpha = 0.5$ do not match the zero-pressure ultrasonic measurements $C_{11} = 381.8$ GPa, $C_{12} = 31.0$ GPa and $C_{44} = 109.4$ GPa (Simmons and Birch 1963). On the other hand, the results for $\alpha = 1$ (the iso-stress hypothesis, Table 7) seem to be in good agreement: Fig. 10 shows the elastic stiffnesses calculated for $\alpha = 1$ and the zero-pressure ultrasonic data. We performed a linear fit through the X-ray data to evaluate the first pressure derivative of the C_{ij} s. We find

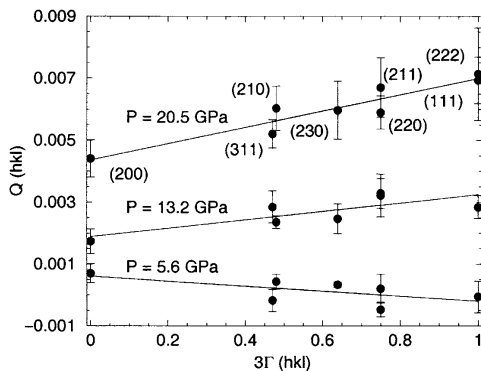


Fig. 8 $Q(hkl)$ vs. $3\Gamma(hkl)$ for pyrite at $P = 5.6, 13.2,$ and 20.5 GPa. The solid lines are least-squares fits to the data. Errors on $Q(hkl)$ are estimated with the scatter of the $d(hkl)$ vs. ψ relation. Error bars represent $2\sigma(Q)$

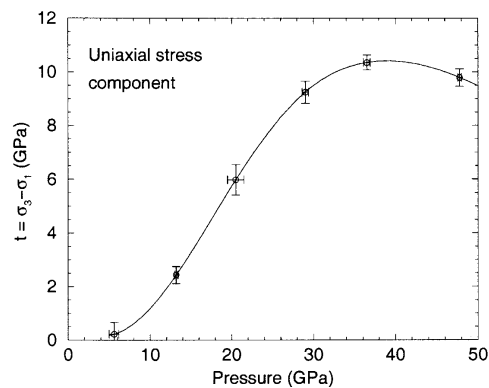


Fig. 9 Uniaxial stress component $t = \sigma_3 - \sigma_1$ in the sample vs. pressure. Solid line is a cubic spline through the data. The saturation above 30 GPa can be explained by the bending of the diamond anvils

8

$$\frac{dC_{11}}{dP} = 5.76 (\pm 0.15) \quad (15)$$

$$\frac{dC_{12}}{dP} = 1.41 (\pm 0.11) \quad (16)$$

$$\frac{dC_{44}}{dP} = 1.92 (\pm 0.06) \quad (17)$$

Anisotropy and influence of the α parameter

The elastic anisotropy of a cubic crystal can be characterized by the Zener ratio A , which is the ratio of the shear moduli in the (1 0 0) and (1 1 0) planes in the [1 0 0] direction:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{2S_{11} - S_{12}}{S_{44}} \quad (18)$$

Assuming $\alpha = 1$ in Eq. (9), we have

$$A = \frac{1}{1 + m_1/m_0} \quad (19)$$

Using the results from our measurements, we find A varying between 0.58 and 0.73 between $P = 13$ GPa and $P = 48$ GPa with $\bar{A} = 0.66$ as average value. This is of the same order as the value at $P = 0$, $A_0 = 0.624$. These results differ strongly from the results on gold from Duffy et al. (1999a), where the apparent A was observed to drop from 2.9 at $P = 0$ to 1.8 at higher pressures when $\alpha = 1$.

Finally, we can study in more detail the influence of the α parameter, which specifies the degree of stress and strain continuity within the sample (Eq. 4), on the elastic moduli. To match the zero-pressure ultrasonic measurements of the elastic moduli, we had to assume $\alpha = 1.0$ (iso-stress hypothesis). The influence of α on the elastic moduli we calculate is presented in Fig. 11 for $P = 20.5$ GPa. All elastic moduli vary quite drastically when α is varied from 0 to 1: C_{11} is found to decrease with increasing α , while C_{12}

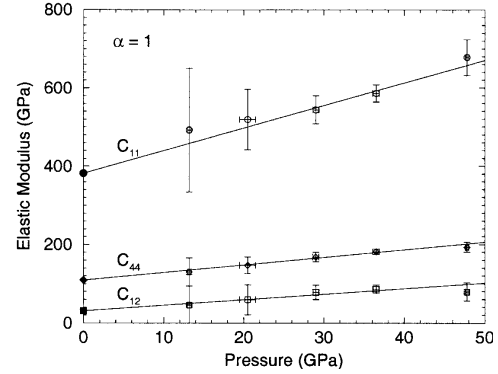


Fig. 10 Elastic moduli of pyrite and their variations with pressure calculated with $\alpha = 1.0$ (iso-stress condition). Circles, squares, and diamonds are C_{11} , C_{12} , and C_{44} , respectively. Solid symbols are zero-pressure ultrasonic measurements (Simmons and Birch 1963), and open symbols are deduced from the present experiment. Lines are least-squares fits of the first pressure derivatives of the elastic moduli to the data

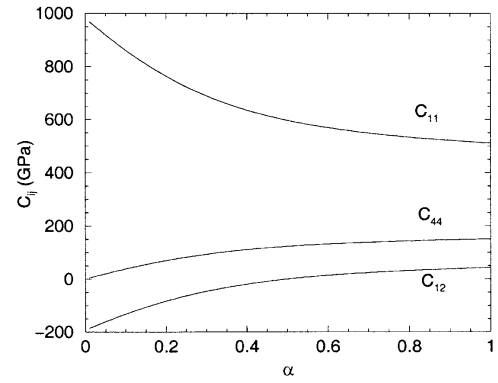


Fig. 11 Elastic moduli of pyrite at $P = 20.5$ GPa and their variations when calculated with different α parameter

Table 7 Elastic moduli of pyrite at different pressures calculated for $\alpha = 1$ (iso-stress hypothesis)

P (GPa)	$\sigma(P)$	C_{11} (GPa)	$\sigma(C_{11})$	C_{12} (GPa)	$\sigma(C_{12})$	C_{44} (GPa)	$\sigma(C_{44})$
13.2	0.2	492	158	45	79	130	36
20.5	1.0	519	77	59	38	147	21
29.0	0.4	544	36	78	18	168	12
36.5	0.4	586	22	86	11	182	7
47.8	0.2	678	46	79	23	193	13

Table 8 Elastic moduli of pyrite at different pressures calculated for $\alpha = 0.5$

P (GPa)	$\sigma(P)$	C_{11} (GPa)	$\sigma(C_{11})$	C_{12} (GPa)	$\sigma(C_{12})$	C_{44} (GPa)	$\sigma(C_{44})$
13.2	0.2	588	474	-3	237	102	36
20.5	1.0	602	218	18	109	120	23
29.0	0.4	608	92	47	46	145	15
36.5	0.4	652	56	53	28	158	10
47.8	0.2	785	131	26	65	159	14

and C_{44} increase. Again, this variation is opposite to the behavior observed in gold (Duffy et al. 1999a).

Discussion and conclusions

We find the apparent compression curve of pyrite to be very dependent upon the conditions under which the experiment is performed, i.e., shock compression, conventional X-ray diffraction using the diamond-anvil cell and different pressure-transmitting media, or radial X-ray diffraction studies. Application of the technique of radial diffraction made possible an analysis of the nature of these discrepancies. The EOS measured at extreme ψ angles 0° and 90° provide values for the bulk modulus [$K_{0T}(0^\circ) = 121$ GPa and $K_{0T}(90^\circ) = 193$ GPa, assuming $K'_{0T} = 4.0$] between which extremes most previously published experimental results lie.

The hydrostatic EOS measured in the conventional diffraction (along the load axis) experiment (NE1) and

that deduced from the radial diffraction experiment at the magic angle are within error. In the experiment with pyrite and ruby confined in solid neon, which is known to be a good hydrostatic medium, the stress condition in the sample chamber can be considered as homogeneous and the pressure deduced from the ruby shift equal to the pressure in the sample. In the radial diffraction experiment, we used the pressure in the gold layer as reference, but there could be differences between the pressure in the gold layer and the sample for two reasons: (1) nonhydrostatic stress is different in gold and pyrite, and (2) the Reuss (iso-stress) conditions between different materials are not completely verified in these kinds of experiments (Duffy et al. 1999b). Thus, small deviations are expected between the deduced pressure and the actual pressure present in the sample. In general, hydrostatic compression is less prone to error; therefore, we conclude that the third-order Birch–Murnaghan EOS parameters for pyrite are $K_{0T} = 133.5 (\pm 5.2)$ GPa and $K'_{0T} = 5.73 (\pm 0.58)$.

Further analysis on the results of the radial diffraction experiments indicates the presence of very large uniaxial stress in the sample, implying a very large shear strength for pyrite under high pressure. Thus, differences between EOS measured under different stress conditions are expected since the dependence of the compression curve on nonhydrostatic stress increases with increasing sample shear strength. This can be related to the cases where the compression curve was found to vary between different experiments, making it quite difficult to deduce the bulk modulus and its first pressure derivative. This was observed, for instance, in MgCO_3 by (Fiquet and Reynard 1999).

Finally, we have constrained the elastic moduli of pyrite up to 50 GPa and find them to depend linearly on pressure. This study confirms the accuracy of the radial diffraction method to study elastic moduli and strength of material of cubic symmetry under very high pressure. Extension to lower symmetry materials requires further theoretical developments (Merkel et al. 2000a; Wenk et al. 2000).

Acknowledgements The authors are grateful to Anil K. Singh for useful discussions, Jingzhu Hu for experimental assistance, and Wim Van Westrenen for comments on the manuscript. This work was supported by NSF and DOE (National Synchrotron Light Source).

References

- Ahrens TJ (ed) (1995) Mineral physics and crystallography, a handbook of physical constants. American Geophysical Union, Washington DC
- Ahrens TJ, Jeanloz R (1987) Pyrite: shock compression, isentropic release, and the composition of the Earth's core. *J Geophys Res* 92: 10363–10375
- Bridgman PW (1949) Linear compression to 30000 kg/cm², including relatively incompressible substances. *Proc Am Acad Arts Sci* 77: 189–234
- Chattopadhyay T, Schneringer HG von (1985) High-pressure X-ray diffraction study on $p\text{-FeS}_2$, $m\text{-FeS}_2$ and MsS_2 to 340 kbar: a possible high spin–low spin transition in MnS_2 . *J Phys Chem Sol* 46: 113–116
- Davies GF, Dziewonski AM (1975) Homogeneity and constitution of the Earth's lower mantle and outer core. *Phys Earth Planet Inter* 10: 336–343
- Drickamer HG, Lynch RW, Clendenen RL, Perez-Albuene EA (1966) X-ray diffraction studies of the lattice parameters of solids under very high pressure. *Sol State Phys* 19: 135–229
- Duffy TS, Shen G, Heinz DL, Shu J, Ma Y, Mao HK, Hemley RJ, Singh AK (1999a) Lattice strains in gold and rhenium under non-hydrostatic compression to 37 GPa. *Phys Rev (B)* 60: 1–10
- Duffy TS, Shen G, Shu J, Mao HK, Hemley RJ, Singh AK (1999b) Elasticity, shear strength and equation of state of molybdenum and gold from X-ray diffraction under nonhydrostatic compression to 24 GPa. *J Appl Phys* 86: 1–8
- Fiquet G, Reynard B (1999) High-pressure equation of state of magnesite: new data and reappraisal. *Am Mineral* 84: 856–860
- Fujii T, Yoshida A, Tanaka K, Marumo F, Noda Y (1986) High-pressure compressibilities of pyrite and catterite. *Mineral J* 13: 202–211
- Heinz DL, Jeanloz R (1984) The equation of state of the gold calibration standard. *J Appl Phys* 55: 885–893
- Hemley RJ, Mao HK, Shen G, Badro J, Gillet P, Hanfland M, Häusermann D (1997) X-ray imaging of stress and strain of diamond, iron, and tungsten at megabar pressures. *Science* 276: 1242–1245
- Jephcoat AP (1985) Hydrostatic compression studies on iron and pyrite to high pressures: the composition of the Earth's core and the equation of state of solid argon. PhD Thesis, John Hopkins Univ., Baltimore, Maryland
- Jephcoat AP, Mao HK, Bell PM (1987) Operation of the megabar diamond-anvil cell. In: Ulmes GC, Barnes HL, (eds) *Hydrothermal experimental techniques*. Wiley-Interscience, Wiley, New York
- Mao HK, Shu J, Shen G, Hemley RJ, Li B, Singh AK (1998) Elasticity and rheology of iron above 220 GPa and the nature of the Earth's inner core. *Nature* 396: 741–743. Correction: *Nature* 399: 280 (1999)
- Merkel S, Hemley RJ, Mao HK (1999) Finite-element modeling of diamond deformation at multimegabar pressures. *Appl Phys Lett* 74: 656–658
- Merkel S, Goncharov AF, Mao HK, Gillet P, Hemley RJ (2000a) Raman spectroscopy of iron to 152 gigapascals: implications for Earth's inner core. *Science* 288: 1626–1629
- Merkel S, Hemley RJ, Mao HK, Teter DM (2000b) Finite-element modeling and ab-initio calculations of megabar stresses in the diamond-anvil cell. In: Magnhnani M (ed) *Science and technology of high-pressure*. University Press (Hydergula, India): 68–73
- Robie RA, Hemingway BS, Fisher JR (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures). *US Geol Surv Bull*, No. 1452, US Government Printing Office, Washington DC
- Simmons G, Birch F (1963) Elastic constants of pyrite. *J Appl Phys* 34: 2736–2738
- Singh AK (1993a) Analysis of C_{60} fullerite compression under non-hydrostatic pressure. *Philosoph Mag Lett* 67: 379–384
- Singh AK (1993b) The lattice strains in a specimen (cubic system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil device. *J Appl Phys* 73: 4278–4286
- Singh AK, Balasingh C, Mao HK, Hemley RJ, Shu J (1998a) Analysis of lattice strains measured under non-hydrostatic pressure. *J Appl Phys* 83: 7567–7575
- Singh AK, Mao HK, Shu J, Hemley RJ (1998b) Estimation of single-crystal elastic moduli from polycrystalline X-ray diffraction at high pressure: applications to FeO and iron. *Phys Rev Lett* 80: 2157–2160
- Wenk HR, Matthies S, Hemley RJ, Mao HK, Shu J (2000) The plastic deformation of iron at pressures of the Earth's inner core. *Nature* 405: 1044–1047

8.4 Limitations

La méthode des déformations de réseau a maintenant été appliquée à plusieurs reprises dans des expériences de haute pression. Nous pouvons donc commencer à dresser un bilan de ses réussites et défaillances. Parmi les études réalisées, citons

- i) des mesures de modules élastiques pour des matériaux de symétrie cubiques : [Singh *et al.* \(1998b\)](#); [Duffy *et al.* \(1999b,a\)](#); [Cynn & Yoo \(2000\)](#); [Merkel *et al.* \(2002a\)](#); [Merkel *et al.* \(2002b\)](#).
- ii) des mesures de modules élastiques pour des matériaux de symétrie hexagonale : [Singh *et al.* \(1998b\)](#); [Mao *et al.* \(1998\)](#); [Duffy *et al.* \(1999a\)](#).
- iii) des mesures de contrainte uniaxiale : toutes les références ci-dessus, ainsi que [Kavner & Duffy \(2001\)](#) et [Shieh *et al.* \(2001\)](#).

De toutes ces études, il apparaît qu'une grosse limitation de la technique réside dans la détermination précise de la contrainte uniaxiale dans l'échantillon quand le module de cisaillement est mal connu. Ce paramètre est une très grosse source d'erreur dans la déduction des modules élastiques.

Les résultats obtenus pour des matériaux cubiques semblent cohérents, mais ceux obtenus pour des matériaux à symétrie hexagonale apparaissent particulièrement biaisés. Par exemple, les des modules élastiques du fer ϵ de [Mao *et al.* \(1998\)](#) ou du rhénium ([Duffy *et al.*, 1999a](#)) diffèrent largement des résultats de calculs théoriques ([Steinle-Neumann *et al.*, 1999](#)) alors que ceux-ci sont en accord avec les valeurs expérimentales à pression ambiante pour le cobalt et le rhénium, par exemple. Parmi les sources d'erreurs possibles, citons

- i) une mauvaise détermination de la contrainte uniaxiale,
- ii) une résolution des données expérimentales insuffisante pour extraire le jeu complet de modules élastiques,
- iii) l'effet des orientations préférentielles sur la détermination des modules élastiques.

Les deux premières sources d'erreurs sont de nature expérimentale, la dernière, de nature théorique : le traitement d'orientations préférentielles n'est pas inclus dans l'analyse présentée ici. Nous allons donc maintenant nous concentrer sur le développement d'un nouveau formalisme pour résoudre ce problème.

Pour résumer :

- La théorie qui permet de déduire les modules élastiques a été établie dans le cas où les effets des orientations préférentielles sont négligées.
- L'estimation des contraintes dans l'échantillon, et en particulier de la contrainte uniaxiale, est difficile.
- Cette méthode a été appliquée avec succès à plusieurs matériaux de symétrie cubique, dont la pyrite.
- Dans le cas de la symétrie hexagonale, il semble que les effets des orientations préférentielles sur la déduction des modules élastiques peuvent être importants.

Chapitre 9

Cas du polycristal avec orientations préférentielles

Un polycristal soumis à une importante déformation macroscopique, comme dans le cas des expériences de diffraction radiale, va se déformer plastiquement. Si le mécanisme de déformation dans les conditions considérées est de type diffusif, cela n'aura pas d'influence sur les orientations du polycristal. En revanche, si la déformation se produit par activation de dislocations, le polycristal va développer des orientations préférentielles (p. 24). Les orientations préférentielles peuvent nous apporter d'importants renseignements sur les mécanismes de déformation du polycristal mais elles modifient les valeurs de modules élastiques déduites par une méthode de type déformations de réseau. Il convient donc de les étudier en détail.

9.1 Les orientations préférentielles : méthode de mesure

La diffraction radiale permet la mesure de la texture d'un polycristal, sous très haute pression, *in situ*, et la déduction des mécanismes de déformation. La méthode développée pour déduire la texture de spectres de rayons X est similaire à celle utilisée pour étudier les orientations préférentielles dans des micro-échantillons à l'aide de synchrotrons (Heidelbach *et al.*, 1999, par exemple). Elle fut appliquée aux expériences en cellule diamant par Wenk *et al.* (2000b).

En réaction à la large déformation macroscopique imposée par les diamants dans les expériences en conditions non hydrostatiques, les échantillons subissent une déformation plastique importante. La contrainte et la déformation ont une symétrie cylindrique par rapport à l'axe des diamants (Fig. 9.1). Dans une direction orthogonale à la contrainte maximale, on peut observer des variations

- i) de distance inter-réticulaire ,

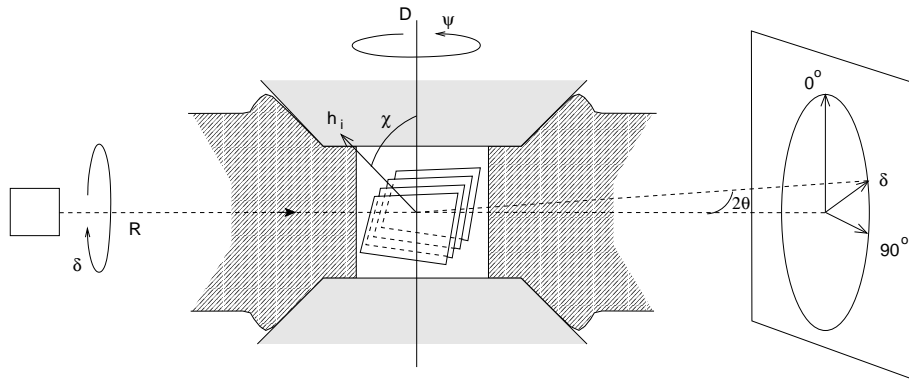


FIG. 9.1: Définition des angles dans le cas d'un montage expérimental de diffraction radiale en dispersion angulaire. Le champ de contrainte et de déformation est symétrique par rapport à l'axe des diamants D , mais pas par rapport à l'axe des rayons incidents R . L'angle χ entre la normale au plan diffractant et la contrainte maximale est le paramètre géométrique déterminant.

ii) d'intensités de diffraction,

toutes deux fonction de l'angle azimutal δ . Les variations d'intensité de diffraction sont directement liées aux orientations préférentielles dans l'échantillon. Plus le nombre de cristaux en position de diffraction dans une direction donnée est important, plus l'intensité de diffraction correspondante sera élevée.

En utilisant des algorithmes tomographiques tels WIMV, disponible dans le logiciel BEARTEX (Wenk *et al.*, 1998), on peut remonter à la fonction de distribution d'orientations de l'échantillon. Il suffit d'étudier les variations d'intensité de diffraction pour des plans (hkl) donnés en fonction de l'angle entre la normale aux plans diffractant et la contrainte maximale, χ . Dans le cas d'un montage tel celui de la figure 9.1, on a

$$\cos \chi = \cos \theta \cos \delta \quad (9.1)$$

où 2θ est l'angle de diffraction et δ l'angle azimutal. Une comparaison entre les intensités de diffraction mesurées expérimentalement et celles recalculées à partir de la fonction de distribution d'orientations permet d'estimer la qualité des données expérimentales. On pourra regarder Kocks *et al.* (1998) ou Heidelberg *et al.* (1999) pour les détails de cette analyse.

Le traitement des données mesurées sur le fer ϵ comprimé à 54 et 220 GPa (Mao *et al.*, 1998) a ainsi montré qu'un échantillon polycristallin de fer de haute pression soumis à une compression uniaxiale développait de très fortes orientations préférentielles, avec la majeure partie des axes c des cristaux du polycristal alignés parallèlement à la direction de contrainte maximale (Wenk *et al.*, 2000b).

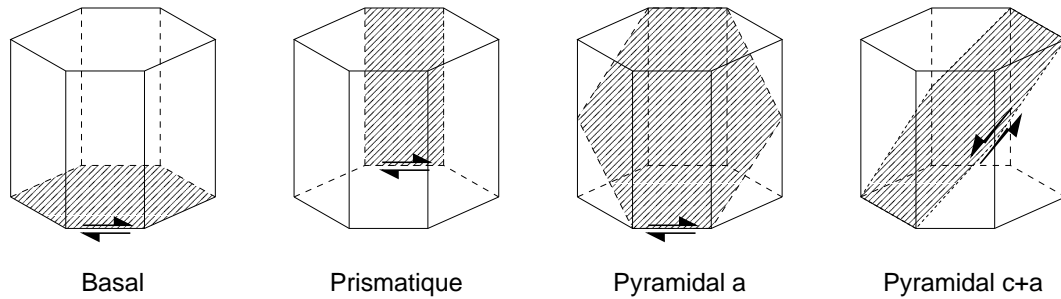


FIG. 9.2: Quelques mécanismes de déformation possibles dans un métal hexagonal compact : glissement basal $(0001)\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, glissement prismatique $\{10\bar{1}0\}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, glissement pyramidal a $\{10\bar{1}1\}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, glissement pyramidal c+a $\{10\bar{1}1\}\langle11\bar{2}3\rangle$.

9.2 Interprétation : mécanismes de déformation

Connaissant la texture développée par un matériau polycristallin déformé, il est possible de déduire ses mécanismes de déformation actifs en comparant les résultats expérimentaux et ceux obtenus par des simulations de déformation plastique de polycristaux (Kocks *et al.*, 1998).

Tout d'abord, si l'on constate l'existence de fortes orientations préférentielles, on peut légitimement penser que la déformation macroscopique est produite par un fluage par dislocations. Connaissant les mécanismes de déformation pour la structure cristallographique étudiée (systèmes de glissement, macles) on peut utiliser les modèles numériques de déformation de polycristaux pour estimer l'activité de chacun. Parmi les modèles théoriques, citons l'approche de Taylor (Taylor, 1938) qui suppose que la déformation est homogène et impose donc que tous les cristaux se déforment de la même manière. Bien que cette théorie ait été beaucoup utilisée, elle n'est pas très réaliste, en particulier pour les systèmes de basse symétrie. En effet, ces matériaux ne peuvent pas toujours accommoder certaines composantes de déformation en raison d'un manque de système de déformation disponible ou d'une contrainte d'activation de ces systèmes trop élevée. Dans ce cas, les contraintes accumulées peuvent entraîner des fractures inter-granulaires ou être relaxées par une déformation plastique supplémentaire dans les grains environnants. Dans les matériaux, il faut donc maintenir deux conditions : la compatibilité entre les grains, mais aussi l'équilibre des contraintes. On observe donc une déformation hétérogène à l'échelle intra-cristalline qu'il est difficile de modéliser numériquement, ce qui a seulement été tenté pour des matériaux de symétrie cubique (Mika & Dawson, 1999). Plus récemment, de nouvelles techniques de modélisation numérique ont été développées, telles que le modèle visco-plastique auto-cohérent qui considère chaque grain comme une inclusion dans une matrice ayant les propriétés moyennes du polycristal (Molinari *et al.*, 1987; Tomé & Canova, 1998). Dans ces simulations, la solution satisfait à l'équilibre des contraintes et à la compatibilité de la déformation sur une échelle moyenne, mais pas spécialement à l'échelle locale, pour

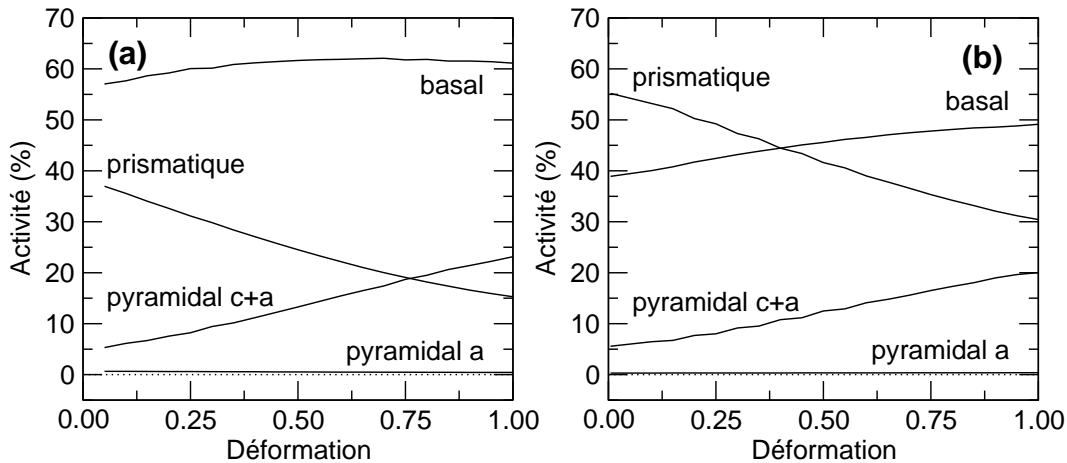


FIG. 9.3: Activités des systèmes de glissement calculées pour le fer ϵ en fonction de la déformation en compression (Wenk *et al.*, 2000b). Dans ces modèles, le rapport entre les CRSS des systèmes basal et prismatique sont 1-2 (figure a) ou 2-1 (figure b).

chaque grain. Cette méthode a été utilisée avec succès pour prédire le développement de la texture pour de nombreux minéraux (voir Wenk, 1999, par exemple).

Pour les métaux hexagonaux, plusieurs systèmes de glissement et macles ont été identifiés. Parmi eux, les systèmes de glissement basal $(0001)\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ et prismatique $\{10\bar{1}0\}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ sont les plus importants. Leur activité relative dépend de la température, du taux de déformation et des orientations de grains. Les comparaisons entre les textures expérimentales et celles obtenues à l'aide de simulations ont montré que le système de glissement basal, en combinaison avec le système prismatique, était particulièrement actif dans le fer ϵ sous haute pression, contrairement aux prédictions basées sur des analogies morphologiques entre métaux de structure hexagonale compacte, par exemple sur le rapport c/a (Wenk *et al.*, 1988), mais en accord avec des prédictions de méthodes théoriques *ab-initio* reposant sur les énergies de défauts d'empilement (Poirier & Price, 1999). Cette étude de Wenk *et al.* (2000b) représente la première détermination expérimentale de l'activité de mécanismes de déformation dans un polycristal, *in situ*, dans des conditions de pression de la Terre profonde. Le fer ϵ n'est pas trempable à pression ambiante, ce qui empêche l'étude des mécanismes de déformation par microscopie. Seule cette technique, *in-situ* sous haute pression, en permet l'analyse.

9.3 Détermination des modules élastiques

Comme dans le cas du chapitre 8, nous cherchons à déduire les modules élastiques des cristaux composant le polycristal à partir de variations de distances inter-réticulaires (p. 78). La résolution complète de ces équations nécessite l'introduction d'un grand nombre

de concepts et de notations. Je ne présente ici qu'une description des idées principales. On pourra se référer aux articles [Matthies *et al.* \(2001a,b\)](#) pour plus de détails.

Les rayons X incident et diffracté définissent le système de coordonnées du laboratoire K_L . La bissectrice de ces deux vecteurs est appelée vecteur de diffraction \mathbf{N} . Par définition, on choisit le vecteur \mathbf{z}_L parallèle à \mathbf{N} , \mathbf{x}_L est dans le plan de diffraction et pointe vers le détecteur, et \mathbf{y}_L complète ce système de coordonnées (figure 7.5, p. 79).

Les plans réticulaires qui contribuent à la diffraction sont tous dans une position telle que leur normale est parallèle à \mathbf{z}_L . Donc, dans le système K_L , la déformation induite par la contrainte déviatorique et mesurée en diffraction s'exprime comme la composante ϵ_{33} du tenseur des déformations

$$\bar{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) = d_0(hkl, \sigma_P) \left[1 + \frac{\bar{d}_m(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) - d_0(hkl, \sigma_P)}{d_0(hkl, \sigma_P)} \right] \quad (9.2)$$

$$= d_0(hkl, \sigma_P) [1 + \bar{\epsilon}'_{33}(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y})]. \quad (9.3)$$

En appliquant la loi de Hooke dans le système de coordonnées du laboratoire K_L , on a

$$\bar{\epsilon}'_{33}(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) = s_{33kl}^L(hkl, \sigma_P, [c_{ij}], \mathbf{y}) \bar{\sigma}_{kl}^L \quad (9.4)$$

où les modules élastiques équivalents $s_{33kl}^L(hkl, \sigma_P, [c_{ij}], \mathbf{y})$ ne contiennent que la contribution des cristaux se trouvant en position de diffraction dans la direction considérée.

Il convient ensuite de transformer le champ de contrainte du repère du laboratoire dans le système de coordonnées du polycristal où son expression est simplifiée (eq. 7.2, p. 79) : $\bar{\sigma}^L = g^{L \leftarrow A} \bar{\sigma}^A$. D'où

$$\bar{\epsilon}'_{33}(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) = s_{33kl}^L(hkl, \sigma_P, [c_{ij}], \mathbf{y}) \{ \mathbf{y}, 0 \}_{kn} \{ \mathbf{y}, 0 \}_{ln} \bar{\sigma}_{mn}^A \quad (9.5)$$

$$= s_{33mn}^{LA}(hkl, \sigma_P, [c_{ij}], \mathbf{y}) \bar{\sigma}_{mn}^A \quad (9.6)$$

où $\{ \mathbf{y}, 0 \}_{kn}$ et $\{ \mathbf{y}, 0 \}_{lm}$ sont des opérateurs de rotation appropriés et les coefficients s_{33mn}^{LA} les modules élastiques équivalents du polycristal dans un repère mixte $K_L - K_A$. En reportant l'expression du tenseur des contraintes $\bar{\sigma}^A$, on obtient alors

$$\bar{\epsilon}'_{33} = \left[2s_{3333}^{LA} - s_{3311}^{LA} - s_{3322}^{LA} \right] \frac{t}{3}. \quad (9.7)$$

La combinaison de modules élastiques équivalents $2s_{3333}^{LA} - s_{3311}^{LA} - s_{3322}^{LA}$ peut être déterminée pour chaque système de plans cristallin (hkl) et orientation de mesure \mathbf{y} , connaissant t et mesurant expérimentalement le coefficient de déformation $\bar{\epsilon}'_{33}(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y})$. La suite de la procédure consiste à estimer par des méthodes de régression les modules

élastiques du monocristal qui, une fois moyennées avec la fonction de distribution d'orientations f du polycristal, et en supposant un modèle d'interactions microscopiques adéquat (Reuss, Voigt, Hill ou moyenne géométrique, voir p. 34), permettent de retrouver les modules élastiques équivalents déduits des données expérimentales. Cette procédure ne nécessite l'introduction d'aucun paramètre supplémentaire, comme les compressibilités, mais il faut disposer de données expérimentales très précises pour espérer une convergence.

Dans le cas des expériences de haute pression, on observe une large incertitude sur les valeurs mesurées de distances inter-réticulaires, ainsi que sur les conditions de contrainte appliquées à l'échantillon. Pour éviter que ces incertitudes soient prises en compte dans la procédure d'ajustement des modules élastiques, on introduit les quantités

$$\bar{d}(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f) = \overline{d(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y})}^Y \quad (9.8)$$

$$D(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) = \bar{d}/\bar{d} = \frac{1 + \bar{\epsilon}'_{33}(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y})}{1 + \bar{\epsilon}_{33}(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y})}^Y \quad (9.9)$$

$$Z_{ijkl} = s_{ijkl} \frac{t}{3} \quad (9.10)$$

L'équation à analyser (Eq. 9.7) se ramène à

$$D(hkl, \sigma_P, t, [c_{ij}], f, \mathbf{y}) = \frac{1 + 2Z_{3333}^{LA} - Z_{3311}^{LA} - Z_{3322}^{LA}}{1 + 2Z_{3333}^{LA} - Z_{3311}^{LA} - Z_{3322}^{LA}}^Y \quad (9.11)$$

ce qui présente l'avantage de rendre les procédures de régression insensibles aux erreurs expérimentales sur les distances inter-réticulaires ou la contrainte uniaxiale t .

9.4 Article : application au fer ϵ

Dans l'article suivant, nous présentons les principes développés ci-dessus, ainsi qu'une application aux données sur le fer ϵ collectées à 54 GPa par Singh *et al.* (1998b) et des comparaisons avec les prévisions de modules élastiques du tableau 9.1. Le modèle développé ci-dessus permet d'extraire un nouveau jeu de modules élastiques qui inclue les effets des orientations préférentielles, mais les critères de convergence ne sont pas respectés et ces résultats n'ont pas de réelle signification.

La figure 9.4 montre les variations de D avec l'orientation mesurées expérimentalement pour les plans (101) du fer ϵ ainsi que celles qui auraient été observées pour un polycristal ayant la texture expérimentale et les modules élastiques du tableau 9.1. Aucune de ces prédictions ne permet de reproduire les mesures de manière satisfaisante. Le degré de non linéarité des valeurs expérimentales est surprenant et ne peut être expliqué autrement que par des erreurs dans la mesure. Il apparaît donc nécessaire d'améliorer la précision des données collectées d'un facteur important pour pouvoir tirer une conclusion définitive.

	Singh ($\alpha = 1$)	Singh ($\alpha = 0.5$)	Soderlind	Reuss+ODF	BPGeo+ODF
C_{1111} (c_{11})	552	639	638	450	429
C_{3333} (c_{33})	562	648	606	611	886
C_{2323} (c_{44})	395	422	178	267	324
C_{1122} (c_{12})	335	300	190	-68	-49
C_{1133} (c_{13})	301	254	218	86	201
C_{2323}/C_{1212}	3.6	2.5	0.8	1.0	1.4

TAB. 9.1: Modules élastiques du fer ϵ à 54 GPa. Les deux premières colonnes sont les déterminations expérimentales de Singh *et al.* (1998a) qui supposent une texture aléatoire et des modèles d'interaction microscopique de Reuss ou de Hill. La troisième colonne présente des résultats de modèles numériques *ab-initio* (Söderlind *et al.*, 1996). Enfin, les deux dernières colonnes sont les résultats obtenus à partir des données expérimentales de Singh *et al.* (1998b) en incluant les effets des orientations préférentielles et avec des modèles d'interaction microscopique de type Reuss ou moyenne géométrique.

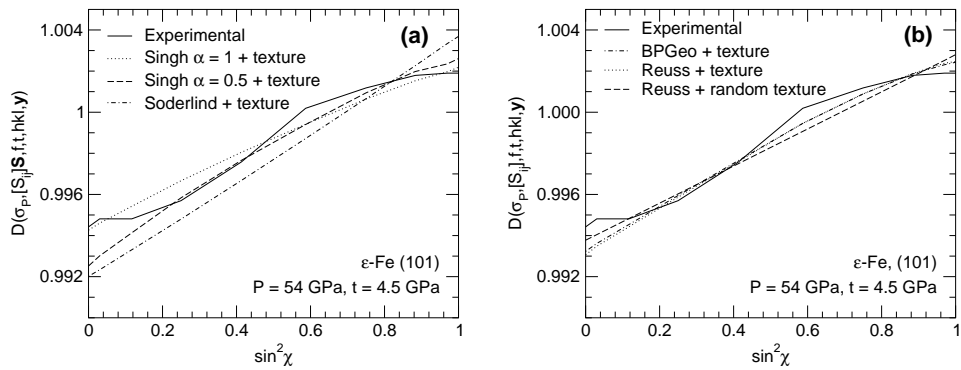


FIG. 9.4: (a) Variations de D pour les plans (101) du fer ϵ en fonction de l'orientation observées expérimentalement et simulées en tenant compte de la texture du polycristal et des modules élastiques du tableau 9.1. (b) Variations de D pour les plans (101) du fer ϵ en fonction de l'orientation observées expérimentalement et recalculées à partir des modules élastiques obtenus par les méthodes développées dans ce chapitre.



ELSEVIER

Earth and Planetary Science Letters 194 (2001) 201–212

EPSL

www.elsevier.com/locate/epsl

Effects of texture on the determination of elasticity of polycrystalline ϵ -iron from diffraction measurements

Siegfried Matthies^{a,1}, Sébastien Merkel^{b,c}, Hans Rudolf Wenk^{a,*},
Russell J. Hemley^b, Ho-kwang Mao^b

^a Department of Earth and Planetary Science, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

^b Geophysical Laboratory and Center for High Pressure Research, Carnegie Institution, Washington, DC 20015, USA

^c Laboratoire des Sciences de la Terre, Ecole Normale Supérieure de Lyon, Lyon, France

Received 26 June 2001; received in revised form 28 September 2001; accepted 2 October 2001

Abstract

X-ray diffraction experiments on textured polycrystalline aggregates in the diamond anvil cell can be used to determine the single-crystal elastic properties of the material under high pressure. We describe a direct method to extract the elastic moduli of ϵ -Fe from diffraction data without assumptions used in previous models to evaluate the requirements on measurement precision. Assuming elastic properties and a realistic texture, variations of d -spacings with orientation have been calculated. From these data, and assuming a sufficient precision, it was possible to retrieve the elastic moduli used in input. We establish the feasibility of the method, which is also applicable to other materials. This is important for explaining the discrepancies between the experimental results and those from first-principles calculations. Implications for the seismic anisotropy in the Earth's inner core are discussed. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: iron; elasticity; textures; anisotropy

1. Introduction

Seismic observations have established that the solid inner core of the Earth is anisotropic and that seismic waves travel 3–4% faster along the axis of the Earth, than in the equatorial plane [1]. Knowledge of the single-crystal elastic moduli

and the preferred orientation pattern of ϵ -iron, the principal constituent of the inner core [2], is crucial for understanding anisotropy in the Earth's core. Preferred orientation can originate from growth [3,4], flow induced by Maxwell stresses [5,6], or by thermal convection [7]. In view of these findings determination of the elastic moduli in ϵ -Fe under high pressure has been of great interest. Studies include first-principles calculations [8–12], radial diffraction experiments to above 200 GPa [13,14], and Raman spectroscopy [15] but the results of different methods do not agree. There is fair agreement between first-principles calculations cited above (all for 0 K) but

* Corresponding author. Fax: +1-510-486-7379.

E-mail address: wenk@seismo.berkeley.edu (H.R. Wenk).

¹ Present address: Mueller-Berset-Str. 3, D-01309 Dresden, Germany.

models based on experimental data produce much more anisotropic values. Moreover, recent calculations predict major changes as a function of temperature at high pressure that reverse the sign of the elastic anisotropy [16]. Thus, there is a need to clarify both the preferred orientation and elastic properties in ϵ -Fe under high pressure and temperature.

Recently the elasticity of ϵ -Fe at high pressure was examined by X-ray diffraction experiments carried out with the diamond anvil cell. Systematic variations of d -spacings were analyzed as a function of orientation of corresponding lattice planes to the diamond cell axis (Fig. 1). The theory used in the analysis of the radial diffraction experiments on ϵ -Fe [17] assumed a random orientation of the crystallites in the sample and that the state of stress on all crystallographic planes is identical. However, it is well-established that ϵ -Fe samples prepared under these conditions are highly textured [18,19], with c -axes preferentially aligned parallel to the axis of compression. This provides an opportunity to determine the elastic constants directly from diffraction data, without assumptions used in previous analyses. Single-crystal elastic constants can be determined from diffraction experiments on stressed and textured polycrystals, either by observing changes in d -spacings while the applied stress is varied, or investigating, at constant stress, variations of d -spacings with orientation of lattice planes to the stress axis [20]. The latter method is applicable to diamond anvil cell experiments.

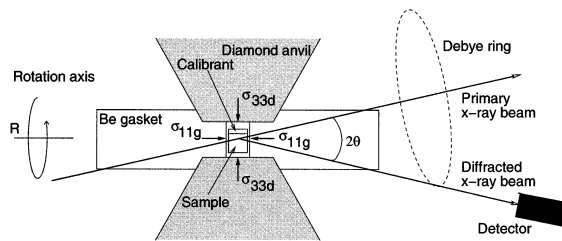


Fig. 1. Experimental setup for the diamond anvil cell radial diffraction experiments. The powdered sample is confined under non-hydrostatic stress between the two diamond anvils. σ_{33d} is the axial stress imposed by the diamonds and σ_{11g} the radial stress imposed by the gasket. The cell is rotated about an axis R to vary $\psi \equiv \vartheta$ in $\mathbf{y} = (\varphi, \vartheta)$.

We present a new approach to analyze the observations from the radial diffraction experiments. We begin by briefly reviewing key concepts of elasticity and preferred orientation and then describe the theoretical elements necessary to combine the elasticity and preferred orientation in the analysis of the radial diffraction results. We demonstrate the applicability of the method by generating synthetic ‘experimental’ data from assumed elastic moduli and experimental conditions, and then retrieving the moduli from those data. Finally, we apply this methodology to data from a previous experiment and discuss how the analysis could improve understanding the elasticity of ϵ -Fe at high pressure.

2. Elasticity and preferred orientation

2.1. Elasticity

The single-crystal elastic properties of a material can be characterized in terms of compliances S_{ijkl} or stiffnesses C_{ijkl} which, in linear elasticity theory, relate stress and strain in the sample using the relation [21]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl}; \quad \epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (1)$$

They are components of twice symmetric fourth rank tensors 0S and 0C with properties:

$${}^0S = [{}^0C]^{-1}; \quad S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{klij}; \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (2)$$

In the case of hexagonal crystals, such as ϵ -iron, the crystal symmetry reduces the set of 21 independent moduli to five (${}^0C_{1111}$, ${}^0C_{1122}$, ${}^0C_{1133}$, ${}^0C_{3333}$, ${}^0C_{2323}$). The remaining moduli, which are not identical to zero follow from Eq. 2 and the relations:

$${}^0C_{2222} = {}^0C_{1111}, \quad {}^0C_{2233} = {}^0C_{1133}, \quad {}^0C_{1313} = {}^0C_{2323},$$

$$\text{and } {}^0C_{1212} = ({}^0C_{1111} - {}^0C_{1122})/2 \quad (2a)$$

The 0C quantities can be used to evaluate properties such as bulk modulus, shear modulus and sound velocities in a single crystal. Because of

the anisotropic nature of the elastic moduli tensors, the seismic velocities will exhibit anisotropy.

2.2. Preferred orientation

Although individual crystals might exhibit elastic anisotropy, macroscopic polycrystalline aggregates are elastically isotropic if their crystallites are randomly oriented. But materials with preferred orientation (or ‘texture’) display anisotropic properties [22]. In order to include the effects of preferred orientation on the physical properties of a macroscopic polycrystalline sample, such as the propagation of seismic velocities, one has to introduce the orientation distribution function (ODF) $f(g)$ defined as follows. Let K_A be the macroscopic polycrystalline sample coordinate system and K_B a right-handed Cartesian coordinate system placed in the specimen (crystal coordinate system) fixed to the crystal lattice of a crystallite of the sample. The transformation to bring the K_A coordinate system onto K_B can be unequivocally given by three numbers (noted g) that represent a set of three well-defined rotations (g describes the orientation of the crystal relative to K_A). One choice for g is the set of Euler angles α, β, γ [23] with:

$$g = g(\alpha, \beta, \gamma) \equiv \{\alpha, \beta, \gamma\}, dg = d\alpha \sin\beta d\beta d\gamma,$$

$$g \subseteq G : 0 \leq \alpha, \gamma \leq 360^\circ, 0 \leq \beta \leq 180^\circ \quad (3)$$

The ODF $f(g)$ describes the probability density to expect crystallites that have the orientation g within dg ; thus:

$$f(g) \geq 0, \int_G f(g) dg = 1, \text{ where } dg = \frac{1}{8\pi^2} dg \quad (4)$$

The degree of anisotropy in a polycrystalline sample is represented by the texture sharpness F_2

$$F_2 = \int_G [f(g)]^2 dg \quad (5)$$

For a material with random texture, $F_2 = 1$, for a textured material, $F_2 > 1$.

2.3. Methods for estimating single-crystal elastic moduli under pressure

Single-crystal elastic moduli can be determined experimentally using acoustic methods or Brillouin scattering [24] but these techniques so far are applicable only over a limited pressure range, or can be used reliably only for transparent (or semi-transparent) samples. Raman spectroscopy along with phenomenological modeling provides direct information on the C_{2323} elastic modulus of hexagonal crystals [25]. This was applied to ϵ -Fe up to a pressure of 150 GPa [15] but this method can not be used to extract other elastic moduli directly.

New experimental techniques have been developed to extract elasticity information from results of X-ray and neutron diffraction on polycrystals under non-hydrostatic stress conditions [17,20,26–32]. Fig. 1 shows the experimental setup used in the case of the ultrahigh-pressure experiment with a diamond anvil cell. The very fine-powdered sample (grain size estimated to be $\sim 1 \mu\text{m}$) is confined in a diamond anvil cell without any pressure medium to enhance the effect of non-hydrostatic stress. The diamonds induce a loading stress component σ_{33} that is larger than the radial stress component $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ induced by the Be gasket. A finely collimated X-ray beam of cross section in the order of $10 \mu\text{m}$ allows accurate measurements on the sample. Diffraction is measured through the gasket and the cell is rotated to study the influence of the stress condition on the diffraction patterns. The original theory used in the analysis of these experiments to extract the elastic moduli assumed a random orientation of the crystallites in the sample [13,14] and this limits the analysis. The present study develops a theory that can be used to obtain the high-pressure single-crystal elastic properties of hexagonal ϵ -Fe from radial diffraction experiments on textured polycrystalline aggregates.

3. Theory of stress and strain in the radial diffraction experiment

3.1. Strain

The stress conditions applied to the sample can be expressed by the following tensor:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 \\ 0 & \sigma_{11} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{\text{hydro}} & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{hydro}} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -t/3 & 0 \\ 0 & -t/3 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

where σ_{hydro} is the mean normal stress (equivalent hydrostatic pressure) and $t = \sigma_{33} - \sigma_{11}$ the uniaxial stress component. The deviatoric stress components are:

$$\sigma'_{33} = 2t/3, \quad \sigma'_{11} = \sigma'_{22} = -t/3 \quad (7)$$

The equivalent hydrostatic pressure σ_{hydro} determines the reference values of the hexagonal crystal structure parameters a^0 , c^0/a^0 that are estimated using a previously measured equation of state for ϵ -iron [33]. Using parameters a^0 and c^0/a^0 (noted ${}^0P(\sigma_{\text{hydro}})$) the interplanar spacings under the equivalent hydrostatic pressure σ_{hydro} are:

$$d_0({}^0P, hkl) = \frac{a^0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{(c^0/a^0)^2}}} \quad (8)$$

The equivalent hydrostatic pressure also deter-

mines the set of elastic moduli ${}^0S(\sigma_{\text{hydro}})$ that we are determining.

In the experiment, the diffraction direction defines a ‘laboratory coordinate system’ K_L with the axis Z_L parallel to the scattering vector \mathbf{N} (bisector between the incoming beam and the diffracted X-ray beam collected by the detector) and X_L inside the plane containing the incident and diffracted beam and pointing towards the side of the detector (Fig. 2). The sample coordinate system K_A is defined by the stress environment on the sample with Z_A parallel to the diamonds axis. The crystal coordinate system K_B is defined for each crystallite according to the crystal structure. In K_B of a crystallite under consideration the direction of the normal to a diffracting (hkl) plane is given by \mathbf{h}_i . The scattering vector described in K_A is called \mathbf{y} . The (hkl) planes observed in the spectrometer are a subset of the (hkl) planes of all crystallites defined by the condition $(\mathbf{y} \parallel \mathbf{h}_i)$. The observed interplanar spacings \bar{d} depend on the quasi-hydrostatic equivalent pressure cell parameters ${}^0P(\sigma_{\text{hydro}})$, the elastic moduli ${}^0S(\sigma_{\text{hydro}})$, the ODF f , the uniaxial stress t , the crystallographic plane (hkl) , and the direction of measurement \mathbf{y} . They can be expressed as follows:

$$\bar{d}(hkl, \mathbf{y}) = \bar{d}({}^0P, {}^0S, f, t, hkl, \mathbf{y}) \equiv d_0({}^0P, hkl) \left[1 + \frac{\bar{d}({}^0P, {}^0S, f, t, hkl, \mathbf{y}) - d_0({}^0P, hkl)}{d_0({}^0P, jkl)} \right] = d_0({}^0P, hkl) [1 + \bar{\epsilon}'({}^0P, {}^0S, f, t, \mathbf{h}_i, \mathbf{y})] \quad (9)$$

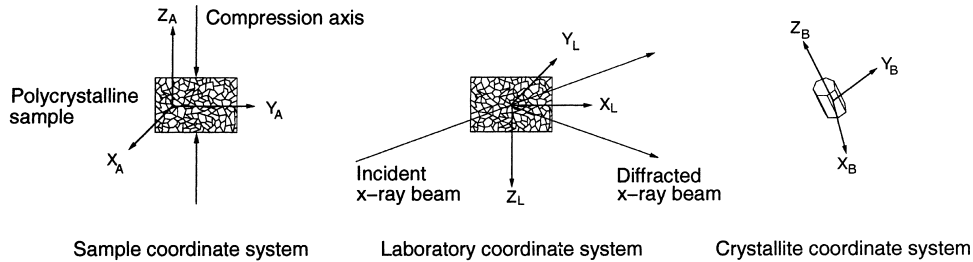


Fig. 2. Coordinate systems used in the analysis. The sample coordinate system K_A is defined by the stress environment on the sample. Z_A is parallel to the diamonds axis. For the laboratory coordinate system K_L , Z_L is parallel to the bisector between the incoming and diffracted X-ray beam and X_L is in the plane containing the incoming and diffracted beam, pointing towards the side of the detector. The crystallite coordinate system K_B is defined according to the crystallographic structure.

The averaging symbol (overline) denotes that the diffraction peak from a polycrystalline sample is formed by contributions of all crystallites in reflection position ($\mathbf{y} \parallel \mathbf{h}_i$), i.e. with the orientations g_p of the two paths g_p^+ , g_p^- through the G-space:

$$g_p^+ = \{+\mathbf{h}_i, \tilde{\varphi}\}^{-1}\{\mathbf{y}, 0\}; \quad g_p^- = \{-\mathbf{h}_i, \tilde{\varphi}\}^{-1}\{\mathbf{y}, 0\};$$

$$0 \leq \tilde{\varphi} \leq 360^\circ \quad (10)$$

The number of these crystallites is obviously related to the texture of the sample, entering the average through $f(g_p)$.

In \mathbf{K}_L , the strain symbol $\bar{\varepsilon}'$ in Eq. 9 can be interpreted as the 33 component of a strain tensor, i.e.:

$$\bar{d}({}^0P, {}^0S, f, t, hkl, \mathbf{y}) =$$

$$d_0({}^0P, hkl) | 1 + \bar{\varepsilon}'_{33}({}^0P, {}^0S, f, t, \mathbf{h}_i, \mathbf{y})| \quad (11)$$

3.2. Relation to elastic moduli

We apply now Hooke's law in the laboratory coordinate system \mathbf{K}_L . The strain may be expressed in terms of stress σ^L and compliances S^L , thus:

$$\bar{\varepsilon}'_{33} = S_{33ij}^L({}^0P, {}^0S, f; \mathbf{h}_i, \mathbf{y}) \sigma_{ij}^L \quad (12)$$

The compliance components S_{33ij}^L given in \mathbf{K}_L are then converted into the mixed laboratory sample coordinate system ($\mathbf{K}_L, \mathbf{K}_A$)-related stress factors S_{33kl}^{LA} , using the rotation matrix $\{\mathbf{y}, 0\}$ ($\mathbf{K}_L \rightarrow \mathbf{K}_A$), that determines the main \mathbf{y} -dependence of the experimental \bar{d} :

$$S_{33kl}^{LA} = S_{33mn}^L\{\mathbf{y}, 0\}_{mk}\{\mathbf{y}, 0\}_{nl} \quad (13)$$

Using the stress factors, $\bar{\varepsilon}'_{33}$ is directly proportional to the deviatoric stresses (Eq. 7) given in \mathbf{K}_A by:

$$\bar{\varepsilon}'_{33} = S_{3333}^{LA}({}^0P, {}^0S, f; \mathbf{h}_i, \mathbf{y}) \sigma'_{33} +$$

$$S_{3311}^{LA}({}^0P, {}^0S, f; \mathbf{h}_i, \mathbf{y}) \sigma'_{11} +$$

$$S_{3322}^{LA}({}^0P, {}^0S, f; \mathbf{h}_i, \mathbf{y}) \sigma'_{22} =$$

$$[2 S_{3333}^{LA} - S_{3311}^{LA} - S_{3322}^{LA}] t / 3 \quad (14)$$

The 'diffractive compliances' $S^L({}^0P, {}^0S, f; \mathbf{h}_i, \mathbf{y})$ also depend on the direction of diffraction \mathbf{y} through their dependence of $f(g)$ (cf. Eq. 10), but in case of a randomly textured material, this dependence disappears due to $f(g) \equiv 1$.

Next we have to relate the single-crystal elastic moduli, 0S , expressed in the coordinate systems \mathbf{K}_B^j of the individual crystallite j , to the effective 'diffractive compliances' $S^L({}^0P, {}^0S, f; \mathbf{h}_i, \mathbf{y})$. This depends on the micro-mechanical model used to bring the average over the diffracting grains g_p (with individual microscopic strains and stresses in the solid polycrystalline sample) into the factorized form (Eq. 14) with the macroscopic loading stress components.

3.3. Preferred orientation

A number of micro-mechanical models have been used in the past. The Voigt [34] and Reuss [35] approximations assume continuity of strain and stress, respectively, across grains in the sample. In terms of the ODF, these approximations can be represented as simple arithmetic means with $f(g)$ or $f(g_p)$ weights, respectively. Other approaches use linear combinations of values determined in the Reuss and Voigt approximations as in the Voigt–Reuss–Hill average or in Hill-like models [36]. More sophisticated self-consistent variants, involving grain interactions on the microscopic level, have been shown to be physically more appropriate. Explicit S^L expressions for all these models in the case of random texture have been published [17,26,28,29,37].

In the case of a hexagonal crystal with random texture, diamond anvil experiments provide only three independent combinations of the five components of the elastic moduli tensor 0S . Therefore, the use of two additional bulk properties, such as bulk and shear moduli, is necessary to deduce the full set of elastic moduli [13]. For textured samples, the 0S -dependencies of S^L are more complicated. Analytical expressions containing only a small number of transparent ODF-related quantities are given in [38] for the Reuss approximation

and in [39] for the ‘bulk-path-geo approximation’ (BPGeo). The latter approximation effectively considers aspects of grain interaction from macroscopic to microscopic levels. The results of this approximation that uses elements of a simple geometric average are very close to those from more sophisticated self-consistent calculations. Because of the non-linear character of both models, new combinations of 0S components arise.

For a relatively sharp texture with a distribution only around one orientation (‘texture component’), a single crystal with the right orientation can approximate the sample. This greatly improves the reliability of the results and simplifies the analysis, because in this case the results of all physically correct micro-mechanical polycrystal models must agree; i.e. the difference between results using simple Reuss, or more sophisticated approximations, must be relatively small.

3.4. Specific aspects of high-pressure experiments

In the case of diamond anvil cell experiments, several difficulties arise. Uncertainties in the cell parameters ${}^0P(\sigma_{\text{hydro}})$ directly influence the quasi-hydrostatic interplanar spacings d_0 , introducing errors in Eq. 8 and 9. In order to avoid this situation, we evaluate a mean value:

$$\overline{d}({}^0P, {}^0S, f, t; hkl) = \overline{d({}^0P, {}^0S, f, t; hkl, \mathbf{y})}^Y \quad (15)$$

calculated for a sufficiently large number of measuring points \mathbf{y} . Then introducing the quantity $D \equiv \overline{d}/\overline{d}$ the critical d_0 cancels out, and by Eq. 11 we have:

$$D({}^0P, {}^0S, f, t, hkl, \mathbf{y}) = \overline{d}/\overline{d} = \frac{1 + \overline{\epsilon}'_{33}({}^0P, {}^0S, f, t, \mathbf{h}_i, \mathbf{y})}{1 + \overline{\epsilon}''_{33}({}^0P, {}^0S, f, t, \mathbf{h}_i, \mathbf{y})} \quad (16)$$

A second problem related to the diamond anvil cell experiments is the uncertainty in the uniaxial stress component t . But due to the special form of Eq. 14 and the 0S -dependence of the S^{LA} compo-

nents (homogeneous function of degree one) we can introduce the dimensionless Z quantities:

$${}^0Z_{ijkl} = {}^0S_{ijkl}t/3; S_{33ij}^{\text{LA}}t/3 =$$

$$Z_{33ij}^{\text{LA}}({}^0P, {}^0Z, f, \mathbf{h}_i, \mathbf{y}) = S_{33ij}^{\text{LA}}({}^0P, {}^0Z, f, \mathbf{h}_i, \mathbf{y}) \quad (17)$$

Combining Eqs. 16 and 14 we obtain:

$$D({}^0P, {}^0S, f, t, hkl, \mathbf{y}) = D({}^0P, {}^0Z, f, hkl, \mathbf{y}) = \frac{1 + 2Z_{3333}^{\text{LA}} - Z_{3311}^{\text{LA}} - Z_{3322}^{\text{LA}}}{1 + 2Z_{3333}^{\text{LA}} - Z_{3311}^{\text{LA}} - Z_{3322}^{\text{LA}}}^Y \quad (18)$$

i.e. uncertainties in the uniaxial stress t will not influence the fitting procedures to determine the 0Z from the experimental D values, but only enter in the final step, when calculating the components of the tensor elastic moduli 0S from 0Z .

4. Analysis of experimental data

4.1. Previous results for elasticity

The high-pressure determination of elastic moduli for crystals of hexagonal symmetry using diamond anvil cells and X-ray diffraction is in an early stage of development. The conventional diamond anvil cell configuration was modified to observe diffraction from lattice planes oriented at different angles relative to the diamond axis, Z_A , in the sample-related coordinate system [13,14,18]. Polychromatic synchrotron X-rays are incident on the sample at 84° to the diamond anvil axis and diffraction patterns are collected with an energy-dispersive detector in a symmetrical position ($2\theta = 12^\circ$). During an experiment, the cell is rotated around an axis perpendicular to the diamond anvil cell axis to bring different lattice planes into diffraction condition (Fig. 1).

For the present analysis, we will use results on ϵ -Fe at a pressure of 54 GPa [13]. Data for eight (hkl) and the ϑ region $0-90^\circ$ ($\mathbf{y} = (\varphi, \vartheta)$) were collected, and the dependence in \mathbf{y} of the interplanar spacings expected from Eq. 9 was observed (Fig.

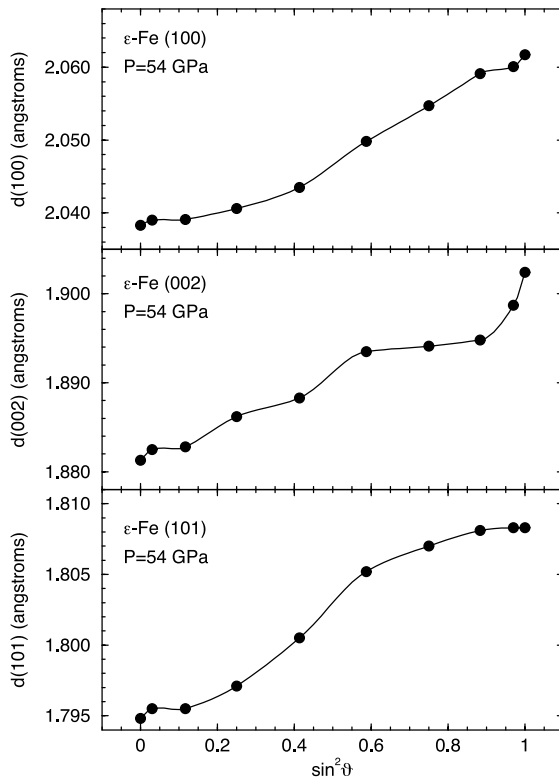


Fig. 3. Dependence of the observed interplanar spacing d for ϵ -Fe on $\sin^2\theta$ for three selected diffraction lines at 54 GPa [16].

3). If one assumes that the stress conditions are homogeneous on all crystallographic planes in the sample, the observed d -spacings are expected to vary linearly with $\sin^2\theta$. This results from Eq. 13 in the case of \mathbf{y} -independence of the S_{33mn}^L components and the special stress structure of Eq. 6

(axial compression). A first analysis was performed assuming a random texture and applying the Reuss ($\alpha=1$ in Singh formalism) and Hill ($\alpha=0.5$ in Singh formalism) micro-mechanical models [17]. The elastic moduli ${}^0C(\alpha=1)$ and ${}^0C(\alpha=0.5)$ deduced from these experiment are presented in Table 1.

4.2. Previous results for preferred orientation

The intensity of diffraction measured for a (hkl) reflection line is proportional to the corresponding 'pole figure' values $P_{hi}(\mathbf{y})$ that describe the probability for the crystallites to be in reflection orientation. Using texture analytical methods, the ODF $f(g)$ can be determined from the pole figures. The quality of the ODF obtained can be evaluated by comparing the experimental pole figure with the pole figure recalculated from $f(g)$. No azimuthal variations (φ) of $\mathbf{y}=(\varphi, \vartheta)$ have been considered and a cylindrical sample symmetry of texture was assumed, corresponding to the stress conditions in the diamond cell experiments. Fig. 4 shows experimental texture profiles from parallel to perpendicular to the diamond cell axis for eight reflections of the data set, and Fig. 5a displays the texture in one of the identical α -sections of the ODF that corresponds to an inverse pole figure of the compression direction relative to crystal directions \mathbf{h} in the case of cylindrical sample symmetry [19]. A sharp single (0001) fiber texture with texture sharpness $F_2 = 2.5$ is observed.

For hexagonal crystal symmetry the elastic properties are isotropic in the X_B/Y_B plane. Therefore our sample effectively represents a sin-

Table 1
Elastic moduli (in GPa) of ϵ -Fe at 54 GPa used in the analysis (Voigt abbreviation in parentheses)

	Singh ($\alpha=1$)	Singh ($\alpha=0.5$)	Soderlind first-principles	Reuss+ODF	BPGeo+ODF
C_{1111} (c_{11})	552	639	638	450	429
C_{3333} (c_{33})	562	648	606	611	886
C_{2323} (c_{44})	395	422	178	267	324
C_{1122} (c_{12})	335	300	190	-68	-49
C_{1133} (c_{13})	301	254	218	86	201
C_{2323}/C_{1212}	3.6	2.5	0.8	1.0	1.4

Experimental values were estimated from radial diffraction experiments [16] using a random texture model and the Reuss ($\alpha=1$) and Hill ($\alpha=0.5$) approximations. First-principles model is based on [13]. The last columns have been recalculated from the experimental data [16] using a non-random texture and Reuss and BPGeo micro-mechanical models.

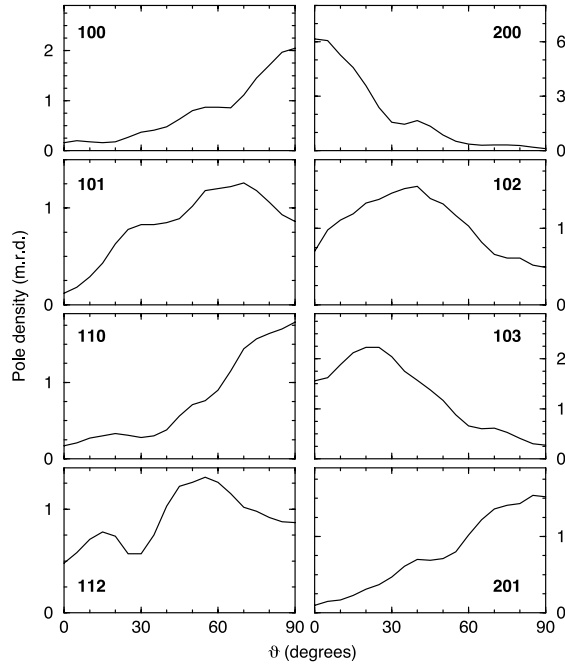


Fig. 4. Texture of ϵ -Fe at $P=54$ GPa expressed as profiles of pole densities for eight diffraction peaks from parallel to perpendicular to the diamond cell axis. Pole densities are expressed in multiples of a random distribution (m.r.d.) [22].

gle crystal with the c -axis aligned in the maximum stress direction. Thus the 0S (or 0C) parameter sets that would be calculated using the same experimental data as [13], but including texture effects, are likely to be different from the results in Table 1, which assumed a random orientation of the crystallites in the sample.

4.3. Theoretical test case

The analysis based on a hypothesis of random texture could only provide three combinations of the elastic moduli [13]. Therefore, assumptions had to be made about two bulk properties of the material (cf. Section 3.3). Ideally, we would like to determine all of the unknown components of 0S using the data obtained from the diffraction experiments, without additional information such as approximated bulk properties. Eq. 18 cannot be solved for the 0Z analytically, but can be analyzed by numerical model calculations. We pro-

ceed by assuming a set of elastic moduli $^0S^*$ and model the \bar{d} data that would be observed in a radial diffraction experiment [13]. We then use these theoretically modeled \bar{d} data to re-extract the elastic moduli $^0S^*$ that were included in the model. We only show results for the (101) lattice plane but the analysis was done on all eight lattice planes of the experimental set. For the numerical test case we did not use the experimental texture (Fig. 5a), but rather a theoretical texture modeled after the experimental texture, for higher accuracy. This model ODF is stronger than the experimental texture and consists of a (0001) fiber with a halfwidth of 30° and isotropic background 0.1 m.r.d. (Fig. 5b), providing a texture strength of $F_2 = 8.4$.

Fig. 6 shows the modeled $D(^0P, ^0S^*, f, t; hkl, \mathbf{y})$ for the (101) plane as a function of $\sin^2\vartheta$, where ϑ is the polar angle of \mathbf{y} (ψ in [20]). The D was calculated with standard accuracy, using the first-principles stiffness coefficients [10] in Table 1 ($^0C_{ab \text{ initio}}$), and the two micro-mechanical models Reuss and BPGeo with the following parameters ($\sigma_{\text{hydro}} = 52$ GPa, $t = 15$ GPa, $c^0/a^0 = 1.6$). The random texture case results in straight lines, whereas the textured case produces slightly curved lines.

Deviations from a straight line are emphasized in Fig. 7 where the derivative of $D(^0P, ^0S^*, f, t; hkl, \mathbf{y})$ versus $\sin^2\vartheta$ for the (101) plane is shown as

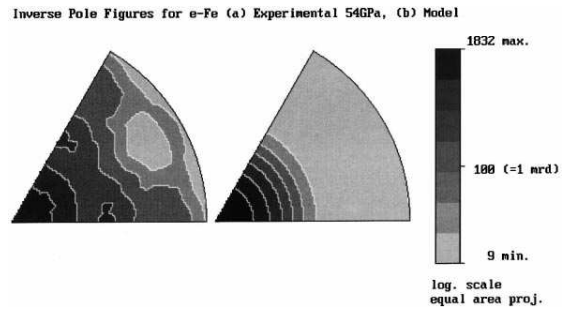


Fig. 5. Inverse pole figures of the compression direction for ϵ -Fe. (a) Experimental inverse pole figure at 54 GPa calculated from the pole density profiles in Fig. 4 [22], maximum pole density is 6.4 m.r.d., (b) idealized texture expressed by a single fiber component which is used for the test calculations in this paper, maximum pole density is 18.3 m.r.d. Equal area projections. Contour scale is indicated.

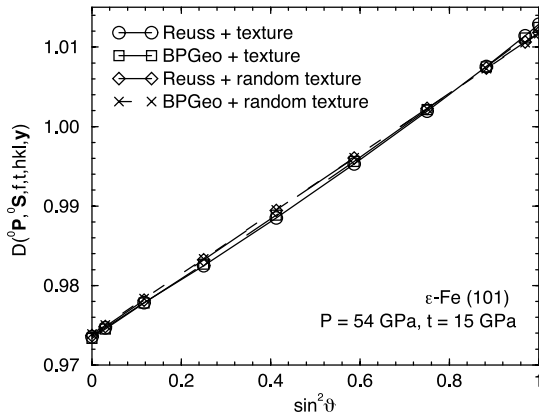


Fig. 6. Variation of the D values of the (101) reflection line calculated using the first-principles set of elastic moduli from Table 1 as a function of $\sin^2\vartheta$. Results are plotted for two micro-mechanical models (Reuss and BPGeo) supposing random texture or the model ODF from Fig. 5b, containing a (001) fiber component.

a function of $\sin^2\vartheta$. The different curves are relatively close to each other because of the almost isotropic structure of the microscopic ${}^0C_{ab \text{ initio}}$ set of elastic moduli. Nevertheless, the set of elastic moduli used in the model could be recalculated in this textured case with an accuracy of at least two decimals. It is appropriate to emphasize that for the present model the D values had an accuracy

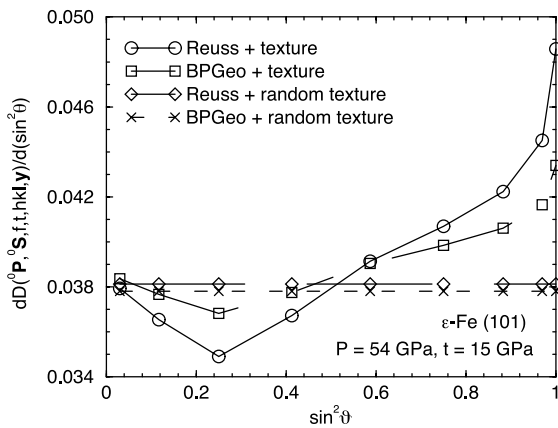


Fig. 7. Variation of $dD/d(\sin^2\vartheta)$ with $\sin^2\vartheta$ for D values of the (101) reflection line calculated using the first-principles set of elastic moduli from Table 1. Results are plotted for two micro-mechanical models (Reuss and BPGeo) supposing random texture or a model ODF, containing a (001) fiber component.

of at least five decimals, and the micro-mechanical models used to produce the ‘experimental’ D values and to re-extract the unknown 0S were identical. The example shows the accuracy in experimental D values required to obtain reliable results on single-crystal elasticity.

4.4. Application to experimental data

In Fig. 8 we plot the experimental $D({}^0P, {}^0S, f, t; hkl, y)$ as a function of $\sin^2\vartheta$ for (101) from the experiment at 54 GPa, with an estimated t of 4.5 GPa [16]. The other curves are for the BPGeo model, the ODF in Fig. 3, and three sets of elastic moduli. The first-principles results [10] are shown; $\alpha=1$ refers to values obtained with the Reuss approximation and $\alpha=0.5$ to those obtained with the Hill approximation [13]. None of the modeled $D({}^0P, {}^0S, f, t; hkl, y)$ can reproduce the non-linear behavior of the experimental data with sufficient accuracy. Table 1 also presents two hypothetical sets of elastic moduli of ϵ -Fe at 54 GPa deduced from the experimental d values and using the texture in Figs. 4 and 5 under the Reuss and BPGeo approximations, without additional assumptions about bulk properties of the sample. The $D({}^0P, {}^0S, f, t; hkl, y)$ curves recalculated using these moduli and the appropriate micro-mechanical models are plotted in Fig. 9 as a function of $\sin^2\vartheta$ for (101). The results from both models

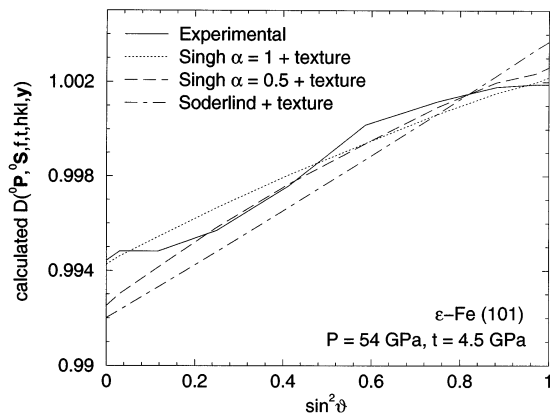


Fig. 8. Experimental D values for (101) and calculated values using the first three 0C parameter sets of Table 1, the BPGeo micro-mechanical model and the ODF from Fig. 3.

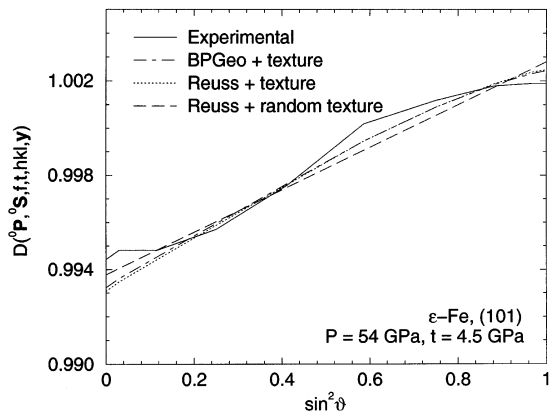


Fig. 9. Experimental D values (101) and recalculated values for the BPGeo/ODF, Reuss/ODF, and Reuss/random ($\alpha=1$) 0C parameter sets of Table 1 derived by fits using the corresponding micro-mechanical models, the ODF of Fig. 3 or assuming a random texture.

(BPGeo and Reuss) are very close because of the strong preferred orientation in the sample. The recalculated d values using a random texture model and the elastic moduli for the Reuss approximation from Singh et al. [13] are also indicated. They appear as a linear function of $\sin^2\vartheta$, as expected for a random texture model.

The analysis of the curves for the other (hkl) reflections provided similar results. In all cases, curves resulting from calculations that included the texture and used the Reuss or BPGeo micro-mechanical models appear to be more appropriate. Unfortunately, the scatter in the currently available experimental d values does not permit us to obtain a unique set of elastic moduli. Hence, the significance of features obtained with the latter two models, such as the large value of C_{1111}/C_{3333} and negative C_{1122} , needs to be explored with further measurements.

5. Conclusions

We introduced a new theoretical approach for the analysis of high-pressure radial diffraction measurements on hexagonal materials. In this study, we demonstrated how the sample texture could be introduced in the estimation of the elastic moduli. Several micro-mechanical models for

the grain interactions in the sample and texture hypothesis were analyzed. We find that the models using the Reuss or BPGeo approximation, along with the observed texture properties, were most appropriate. Unfortunately, the accuracy of the experimental results is not sufficient to extract the elastic moduli of ϵ -Fe; in fact a large range of elastic moduli is compatible with the data. The analysis suggests that the accuracy of the measurements needs to be improved by an order of magnitude to obtain accurate determination of the moduli. Both a highly anisotropic elasticity [13,14] as well as a weakly anisotropic elasticity (estimated from first-principles [9,10]) is compatible with the experimental data within the margin of error. Despite this current ambiguity, we can estimate with the hypothetical moduli calculated here the compressional wave anisotropy of the material. Fig. 10 shows preliminary seismic veloc-

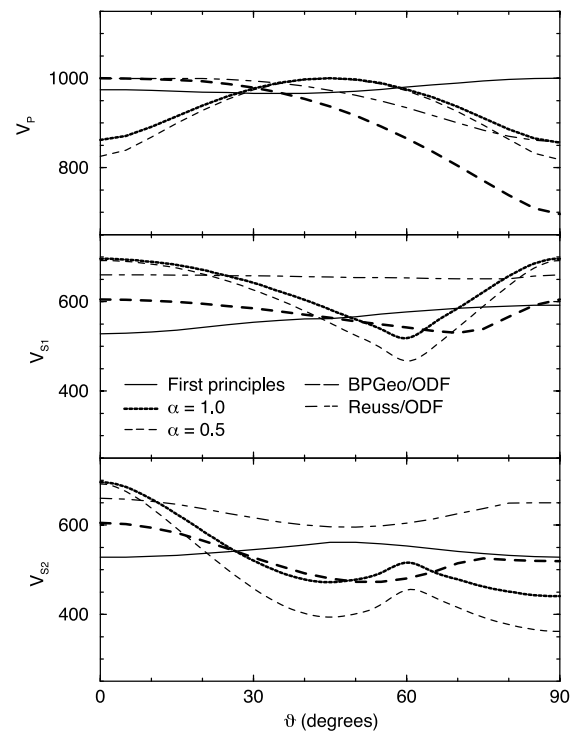


Fig. 10. Compressive and shear velocities for a single crystal of ϵ -Fe and the five 0C parameter sets of Table 1. V_{\max} of each set is normalized to 1000. From the top: ${}^0C_{\text{first-principles}}$, ${}^0C(\alpha=1)$ Reuss/random, ${}^0C(\alpha=0.5)$ Hill/random, ${}^0C_{\text{BPGeo/ODF}}$, ${}^0C_{\text{Reuss/ODF}}$. ϑ is the angle to the [0001]-axis.

ity anisotropies in ϵ -Fe calculated with the sets of elastic moduli from Table 1. All, except the first-principles calculations, have an anisotropy greater than 10%.

The conditions required to obtain precise information on the elastic moduli of the sample from such an experiment are: (i) improved accuracy in the measurement of the d -spacings, (ii) precise texture characterization, (iii) accurate estimation of the uniaxial stress component in the sample. The characterization of the texture for the case of ϵ -iron in these experiments is fairly accurate [19], and it shows a very strong preferred orientation, with the c -axis parallel to the compression axis. Therefore the question of texture characterization does not limit the quality of the elastic moduli determination. The accuracy of the d -spacing measurements could be improved by increasing the number of data points in the analysis and better characterization of the position of the sample while rotating the diamond anvil cell, thereby reducing the errors in the measurements. Repeating the experiments several times under the same conditions will directly show the degree of uncertainty of the experimental d -spacings and reveal problems that may be related to grain statistics. Preliminary experiments, carried out recently with monochromatic radiation, show improved accuracy and precision relative to the previous work [40]. The application of any model to describe the variation of $\bar{d}(\mathbf{h}, \mathbf{y})$ for a polycrystalline sample implicitly assumes a large number of grains in reflection position. Critical minimum numbers can be deduced from numerical models, as described in Section 4.3, but using sets of single grains with individual orientations representing a certain texture type, rather than a continuous ODF. The question of the uniaxial stress component characterization remains open. Three solutions can be proposed: (i) the use of a calibration standard [14], (ii) an independent estimation of one of the elastic moduli such as C_{2323} in the case of ϵ -Fe [15] to scale the results, (iii) finite-element modeling of the stress conditions in the experiment [41].

Acknowledgements

H.R.W. acknowledges support from IGPP-LANL and NSF (EAR 99-02866). This research also profited from an exchange visit of H.R.W. to ENS-Lyon sponsored by the UC Education Abroad Program and ENS. He is appreciative for the hospitality while at Lyon. S.M. acknowledges support during a Berkeley visit in 1999 when this research was initiated. R.J.H. and H.K.M. are grateful for support from NSF (EAR-9814819) and the Center for High Pressure Research. **[SK]**

References

- [1] X. Song, Anisotropy of the Earth's inner core, *Rev. Geophys.* 35 (1997) 297–313.
- [2] A.P. Jephcoat, P. Olson, Is the Earth's inner core pure iron?, *Nature* 325 (1987) 332–335.
- [3] S. Yoshida, I. Sumita, M. Kumazawa, Growth model in the inner core coupled with the outer core dynamics and the resulting elastic anisotropy, *J. Geophys. Res.* 101 (1996) 28085–28103.
- [4] M.I. Bergman, Measurements of the elastic anisotropy due to solidification texturing and the implication for the Earth's inner core, *Nature* 389 (1997) 60–63.
- [5] S. Karato, Seismic anisotropy of the Earth's inner core resulting from flow induced by Maxwell stresses, *Nature* 402 (1999) 871–873.
- [6] B. Buffet, H.R. Wenk, Texturing of the inner core by Maxwell stresses, *Nature* 413 (2001) 60–64.
- [7] H.R. Wenk, J.R. Baumgardner, R.A. Lebensohn, C.N. Tomé, A convection model to explain the anisotropy of the inner core, *J. Geophys. Res.* 105 (2000) 5663–5667.
- [8] L. Stixrude, R.E. Cohen, D.J. Singh, Iron at high pressure: Linearized-augmented-plane-wave computations in the generalized-gradient approximation, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 6442–6445.
- [9] L. Stixrude, R.E. Cohen, High-pressure elasticity of iron and anisotropy of Earth's inner core, *Science* 267 (1995) 1972–1975.
- [10] P. Soderlind, J.A. Moriarti, J.M. Wills, First principles theory of iron up to Earth-core pressure: Structural, vibrational, and elastic properties, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 14063–14072.
- [11] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen, First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 791–799.

- [12] A. Laio, S. Bernard, G.L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, Physics of iron at Earth's core conditions, *Science* 287 (2000) 1027–1030.
- [13] A.K. Singh, H.K. Mao, J. Shu, R.J. Hemley, Estimation of single crystal elastic moduli from polycrystalline X-ray diffraction at high pressure: Application to FeO and iron, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2157–2160.
- [14] H.K. Mao, J. Shu, G. Shen, R.J. Hemley, B. Li, A.K. Singh, Elasticity and rheology of iron above 220 GPa and the nature of the Earth's inner core, *Nature* 396 (1998) 741–743; correction, *Nature* 399 (1999) 280.
- [15] S. Merkel, A.F. Goncharov, H.K. Mao, P. Gillet, R.J. Hemley, Raman spectroscopy of iron to 152 gigapascals: implications for Earth's inner core, *Science* 288 (2000) 1626–1629.
- [16] G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R.E. Cohen, O. Gülseren, Elasticity of iron at the temperature of the Earth's inner core, *Nature* 413 (2001) 57–60.
- [17] A.K. Singh, C. Balasingh, H.K. Mao, R.J. Hemley, J. Shu, Analysis of lattice strains measured under nonhydrostatic pressure, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7567–7575.
- [18] R.J. Hemley, H.K. Mao, G. Shen, J. Badro, P. Gillet, M. Hanfland, D. Häusermann, X-ray imaging of stress and strain of diamond, iron, and tungsten at megabar pressures, *Science* 276 (1997) 1242–1245.
- [19] H.R. Wenk, S. Matthies, R.J. Hemley, H.K. Mao, J. Shu, Deformation mechanisms of iron at inner core pressures, *Nature* 405 (2000) 1044–1047.
- [20] S. Matthies, H.-G. Priesmeyer, Diffraction determination of thermo-elastic single crystal constants using polycrystalline samples, *Proc. Int. Conf. Textures of Materials (ICOTOM 12)*, NRC Research Press, Ottawa, 1999, pp. 439–444.
- [21] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Clarendon Press, Oxford, 1957.
- [22] U.F. Kocks, C.N. Tomé, H.R. Wenk, *Texture and Anisotropy, Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Material Properties*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [23] S. Matthies, G.W. Vinel, K. Helming, *Standard Distributions in Texture Analysis*, Akademie-Verlag, Berlin, Vol. 1 (1987), Vol. 2 (1988), Vol. 3 (1990).
- [24] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [25] H. Olijnyk, A.P. Jephcoat, Optical zone-centre phonon modes and macroscopic elasticity in hcp metals, *Solid State Commun.* 115 (2000) 335–339.
- [26] F. Bollenrath, V. Hauk, E.H. Müller, Zur Berechnung der vielkristallinen Elastizitätskonstanten aus den Werten der Einkristalle, *Z. Met.kd.* 58 (1967) 76–82.
- [27] I.C. Noyan, J.B. Cohen, *Residual Stress – Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer, New York, 1987.
- [28] A.K. Singh, C. Balasingh, The lattice strains in a specimen (hexagonal system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil high pressure setup, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 4956–4962.
- [29] T. Gnäupel-Herold, P.C. Brand, H.J. Prask, The calculation of single crystal elastic constants for cubic crystal symmetry from powder diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.* 31 (1998) 929–935.
- [30] Ch. Bittorf, S. Matthies, H.G. Priesmeyer, R. Wagner, Diffractive determination of thermo-elastic single crystal constants, *Intermetallics* 7 (1998) 251–258.
- [31] C.J. Howard, E.H. Kisi, Measurement of single-crystal elastic constants by neutron diffraction from polycrystals, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 624–633.
- [32] S. Matthies, H.G. Priesmeyer, M.R. Daymond, On the diffractive determination of single crystal constants using polycrystalline samples, *J. Appl. Crystallogr.* 34 (2001) 585–601.
- [33] H.K. Mao, Y. Wu, L.C. Chen, J.F. Shu, A.P. Jephcoat, Static compression of iron to 300 GPa and Fe_{0.8}Ni_{0.2} alloy to 260 GPa: implications for composition of the core, *J. Geophys. Res.* 95 (1990) 21737–21742.
- [34] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig, 1928.
- [35] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung fuer Einkristalle, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
- [36] J.P. Watt, G.F. Davies, R.J. O'Connell, The elastic properties of composite materials, *Rev. Geophys. Space Phys.* 14 (1976) 541–563.
- [37] V. Hauk, H. Kockelmann, Ermittlung der Einkristallkoeffizienten aus den mechanischen und röntgenographischen Elastizitätskonstanten des Vielkristalls, *Z. Met.kd.* 70 (1979) 500–502.
- [38] S. Matthies, Moment pole figures in residual stress analysis, *Textures Microstruct.* 25 (1996) 229–236.
- [39] S. Matthies, M. Humbert, Ch. Schuman, On the use of the geometric mean approximation in residual stress analysis, *Phys. Stat. Sol. (b)* 186 (1994) K41–K44.
- [40] S. Merkel, H.-R. Wenk, G. Shen, J. Shu, P.G. Uet, R.J. Hemley, H.K. Mao, Diamond anvil cell investigations of lattice strains and preferred orientations in iron at high pressure, *EOS, Trans. Am. Geophys. Union* (2001) in press.
- [41] S. Merkel, R.J. Hemley, H.K. Mao, D.M. Teter, Finite-element modeling and ab initio calculations of megabar stresses in the diamond anvil cell, in: M.H. Manghnani, W.J. Nellis, M.F. Nicol (Eds.), *Science and Technology of High Pressure*, University Press, 2000, pp. 68–73.

Pour résumer :

- Les orientations préférentielles développées dans un polycristal en compression dans une cellule diamant peuvent être mesurées avec précision.
- Elles apportent des informations importantes sur les mécanismes de déformation actifs dans le matériau considéré.
- La théorie qui permet de déduire les modules élastiques par la méthode des déformations de réseau en tenant compte des effets des orientations préférentielles a été établie.
- Les données expérimentales qui sont actuellement disponibles ne sont pas suffisamment précises pour l'appliquer.

Chapitre 10

Amélioration du dispositif expérimental

10.1 Expérience

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que :

- i) les développements théoriques pour la déduction de modules élastiques à partir de données de diffraction radiale existent,
- ii) les données disponibles pour le fer ϵ ne sont pas assez précises pour appliquer ces modèles théoriques,
- iii) les matériaux polycristallins peuvent développer des textures très marquées lors de compressions en conditions non hydrostatiques, textures que nous pouvons mesurer,
- iv) les textures apportent d'importantes informations sur les mécanismes de déformation à haute pression.

Nous avons donc essayé de modifier les expériences de diffraction radiale pour améliorer la qualité des données collectées. Jusqu'ici, la plupart de ces expériences étaient effectuées en dispersion d'énergie, or cette méthode présente plusieurs inconvénients. Tout d'abord, il faut physiquement tourner la cellule afin de mesurer les spectres de diffraction pour différentes orientations, d'où plusieurs incertitudes :

- sur la position exacte de l'échantillon,
- sur la zone d'échantillon sondé par le faisceau de rayons X,
- sur l'intensité et les caractéristiques du faisceau incident, donc sur les intensités de diffraction,
- sur la présence de gros grains dans l'échantillon ce qui fausse les statistiques dans les études de texture et peut entraîner des variations locales de contrainte.

De plus, le temps d'acquisition, ajouté au temps d'alignement de la cellule entre chaque spectre implique que le nombre d'orientations pour lesquels des données sont collectées est limité : 10 par pression au maximum. Or, pour réaliser une analyse précise de la texture et des déformations de réseau, il faudrait disposer des données tous les 5° pour un angle

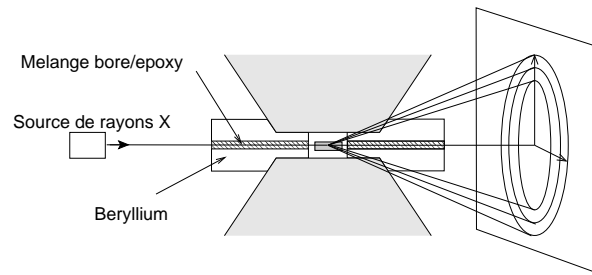


FIG. 10.1: Montage de diffraction radiale pour la dispersion angulaire avec un joint en béryllium percé. L'ouverture usinée dans le béryllium est comblée à l'aide d'un mélange de bore amorphe et de colle epoxy.

χ variant entre 0 et 90°, voir même 180°, soit 19 à 37 spectres par pression.

Pour palier à ces difficultés, nous avons décidé de développer les méthodes de diffraction radiale en dispersion angulaire, le principe limitant étant que le joint en béryllium utilisé en dispersion d'énergie n'est plus assez transparent aux rayons X. La première solution consiste, comme dans la figure 10.1, à utiliser des joints en béryllium où une ouverture pour le faisceau incident a été usinée et comblée à l'aide d'un mélange de bore amorphe et de colle epoxy. Bien qu'efficace, cette méthode s'est révélée d'une mise en œuvre difficile, en particulier au niveau des procédures d'alignement, et le domaine de pression accessible est limité à environ 50 GPa. Enfin, en utilisant des joints complètement réalisés en mélange bore amorphe / colle epoxy, nous avons atteint des pressions de l'ordre de 50 GPa tout en simplifiant la procédure d'alignement.

La diffraction en dispersion angulaire présente deux avantages : toutes les orientations sont collectées en une seule fois, et le nombre d'orientations disponibles est très élevé. On améliore ainsi la qualité statistique des données, les intensités de diffraction peuvent être comparées sans appliquer de correction due à une variation du faisceau incident, et la présence de gros grains qui pourraient fausser l'analyse est directement observable sur l'image. De plus, comme le temps d'acquisition d'un spectre de l'ordre de quelques minutes, nous pouvons envisager de chauffer l'échantillon à l'aide de laser focalisés au travers des diamants, et donc de mesurer des propriétés à haute température.

10.2 Mesure de la déformation macroscopique

Dans les précédentes mesures de développement de texture, la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon n'avait pas été mesurée, ce qui a posé quelques problèmes lors de l'interprétation des résultats. Pour palier à ces difficultés, on peut utiliser les données mesurées lors de l'alignement de la cellule. En effet, une diode est placée après la cellule (à droite dans la figure 10.1, entre la cellule et le détecteur) et on mesure les intensités de rayons X transmis en déplaçant la cellule horizontalement et verticalement

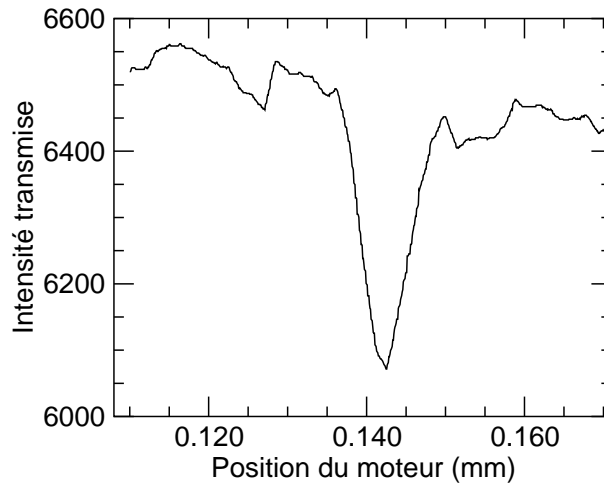


FIG. 10.2: Intensité transmise au travers du montage expérimental en déplaçant la cellule verticalement.

par rapport au faisceau. L'échantillon est repéré par une forte diminution de l'intensité transmise et il suffit alors de positionner la cellule pour que les rayons X incidents arrivent exactement sur l'échantillon.

La figure 10.2 présente un exemple de mesure d'intensité transmise en déplaçant la cellule verticalement. La chute d'intensité indique la position de l'échantillon car le joint est ici composé d'un matériau transparent aux rayons X et la largeur à mi-hauteur permet d'estimer la distance entre les diamants ce qui, lors de la compression, équivaut à la taille de l'échantillon. On dispose ainsi d'une méthode de mesure de la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon.

10.3 Analyse de données

Enfin, l'utilisation de données issues d'expériences en dispersion angulaire nécessite le développement de nouvelles méthodes d'analyse de données. En effet, contrairement aux études d'équations d'état par exemple, chaque image de diffraction collectée ne se réduit pas à l'étude d'un spectre, mais une centaine. Les images sont découpées en domaines d'angles azimutal (δ sur les figures 7.4 p. 78 et 9.1 p. 104) variant de 2 à 4°, soit de 45 à 90 jeux de données de diffraction par image.

Ensuite, pour chacun de ces spectres, il faut estimer la position et l'intensité de tous les pics de diffraction, soit 500 à 1000 pics par image. Il devient donc inimaginable d'utiliser des procédures d'analyse telles celles disponibles dans le logiciel PeakFit. J'ai donc développé des procédures permettant de décomposer un premier spectre, avec des profils de pics de type gaussien, Voigt ou pseudo-Voigt et de les propager à tous les autres jeux de données provenant d'une même image. La figure 10.3 montre un exemple d'une fraction de

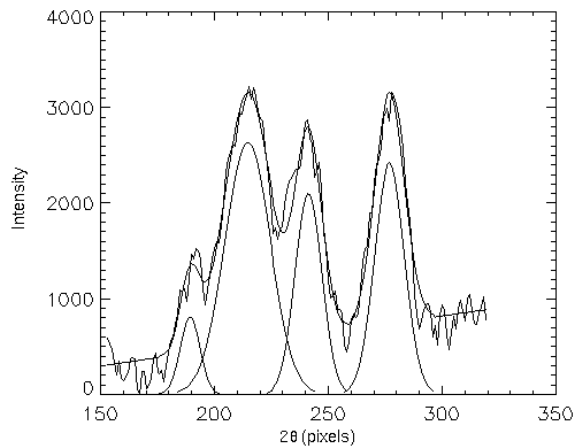


FIG. 10.3: Exemple de fit de quatre pics de diffraction qui pourra être propagé à d'autres spectres similaires. Ils correspondent aux réflexion (100) du fer ϵ , (200) de MgO, (002) du fer ϵ et (101) du fer ϵ . Le fond a été supposé linéaire localement et les profils des pics sont de type gaussien.

spectre contenant quatre pics de diffraction auxquels ont été appliquées les procédures de régression que j'ai développées et qui pourra être propagé pour déduire les variations de positions et d'intensités de diffraction en fonction de l'angle azimutal automatiquement. Le développement de ces procédures a permis l'analyse des dizaines d'images qui seront présentées dans le prochain chapitre.

Pour résumer

- La mesure de diffraction en dispersion angulaire est plus précise pour les études de texture et la déduction de modules élastiques.
- Les techniques nécessaires pour l'utiliser sont disponibles.
- Les programmes d'analyse de données ont été développés.

Quatrième partie

Application aux matériaux du manteau inférieur

Chapitre 11

Le périclase, MgO

11.1 Introduction

Le périclase, MgO, est le pôle magnésien pur de la magnésiwüstite, qui constitue 10 à 20% du manteau inférieur. Il présente une structure de type NaCl jusqu'à de très hautes pressions et températures (Duffy *et al.*, 1995; Duffy & Ahrens, 1995; Dewaele *et al.*, 2000), et ses propriétés ont été particulièrement bien étudiées :

- son équation d'état a été mesurée sur tout le domaine de pression et presque tout le domaine de température du manteau inférieur (voir Speziale *et al.*, 2001, par exemple).
- ses modules élastiques ont été mesurés jusqu'à 50 GPa à température ambiante (Yoneda, 1990; Shen *et al.*, 1998a; Reichmann *et al.*, 1998; Sinogeikin & Bass, 2000; Zha *et al.*, 2000), jusqu'à 1800 K à pression ambiante (Isaak *et al.* 1989; Sinogeikin & Bass 2000), et jusqu'à 8 GPa et 1600 K (Chen *et al.*, 1998). On trouve aussi des calculs *ab-initio* jusqu'aux conditions de pression du manteau inférieur (Mehl *et al.*, 1986; Isaak *et al.*, 1990; Karki *et al.*, 1997a, 1999; Stixrude, 2000).
- sa limite élastique a été étudiée à basse pression et haute température (Paterson & Weaver, 1970), à température ambiante et haute pression (Bridgman 1937; Kinsland & Bassett 1977; Meade & Jeanloz 1988; Duffy *et al.* 1995; Uchida *et al.* 1996a), et à pression moyenne et haute température (Weidner *et al.*, 1994).
- ses mécanismes de déformation ont été étudiés à basse pression et haute température (Weaver & Paterson, 1969; Paterson & Weaver, 1970), et sur des échantillons trempés d'expériences à haute pression en cellule diamant (Meade & Jeanloz, 1988).

Ce matériau apparaît donc comme un candidat idéal pour appliquer les nouvelles techniques que nous avons développées (mesure de modules élastiques, de contrainte uniaxiale, de textures, et déductions des mécanismes de déformation actifs), afin de les comparer aux résultats obtenus précédemment.

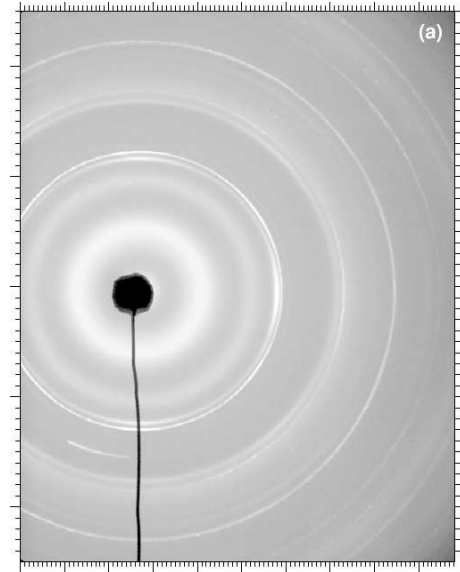


FIG. 11.1: Spectre de diffraction obtenu pour l'expérience 1 à 9.5 GPa.

11.2 Description de l'expérience

Nous avons réalisé deux séries d'expériences sur la ligne ID-13 du synchrotron APS à Chicago. Dans le but d'atteindre des pressions de l'ordre de 50 GPa tout en effectuant des mesures par diffraction radiale, nous avons utilisé des diamants sans chanfrein, avec des plats de 300 μm de diamètre, ainsi que des joints composés d'un mélange de bore amorphe et de colle epoxy. La chambre à échantillon, percée dans des joints pré-indentés à 80 μm d'épaisseur, mesurait 65 μm de diamètre. Les échantillons de périclase ont été réduits en poudre de taille de grains inférieure à 1 μm à l'aide d'un mortier. Nous avons ensuite disposé les échantillons de la manière suivante :

- i) une plaquette de poudre de MgO disposée au fond de la chambre à échantillon,
- ii) une plaquette de poudre de fer au dessus de la plaquette de MgO,
- iii) une seconde plaquette de poudre de MgO au dessus la plaquette de fer.

Cette disposition avait deux objectifs : obtenir des données sur le fer et MgO lors d'une même expérience, et permettre un chauffage laser de l'échantillon de fer pour obtenir des données à haute température. Dans la première expérience, l'échantillon de fer s'est déplacé lors de la fermeture de la cellule et la première montée en pression, les échantillons de fer et MgO se sont retrouvés côte à côte. Dans la seconde expérience ils sont restés en place.

Nous avons utilisé un montage de diffraction radiale en dispersion angulaire (figure 7.4, p. 78) et les données ont été collectées sur une plaque image. La figure 11.1 présente un exemple de spectre obtenu pour la première expérience à 9.5 GPa. Dans la première expérience, nous avons effectué des mesures à température ambiante de 2 à 36 GPa. Pour la seconde, nous avons réalisé une compression à froid jusqu'à 30 GPa, puis alternativement chauffé l'échantillon de fer jusqu'à environ 1200 K et comprimé, jusqu'à une pression

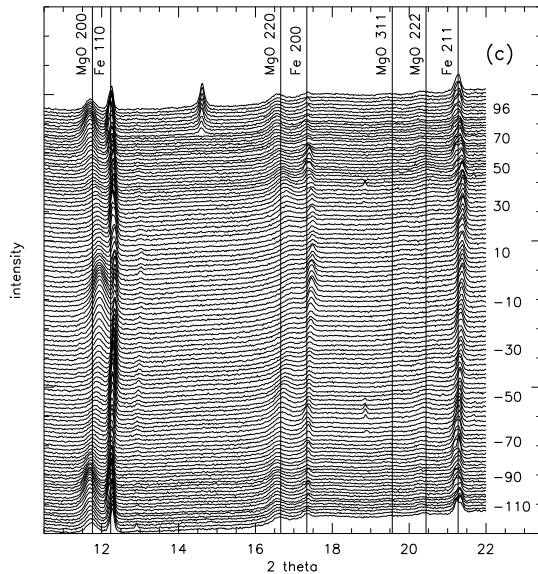


FIG. 11.2: Image de diffraction de la figure 11.1 découpée en domaines d'angle azimutal de 2° de largeur. L'angle azimutal δ est indiqué à droite de la figure. Les variations des positions des pics de diffraction en fonction de δ sont reliées à la contrainte uniaxiale et aux propriétés élastiques alors que les variations d'intensités sont dues à la texture de l'échantillon polycristallin.

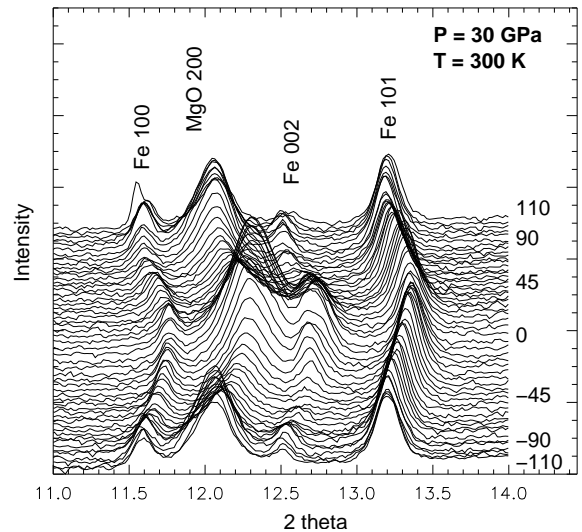


FIG. 11.3: Image de diffraction de l'expérience 2 à 30 GPa découpée en domaines d'angle azimutal de 4° de largeur. 2θ a été limité à l'intervalle $11-14^\circ$ pour mettre en évidence les variations de positions et des intensités des pics de diffraction avec l'angle azimutal δ .

maximale de 47 GPa. Des spectres ont aussi été mesurés lors de la décompression, entre 42 et 18 GPa.

Les images de diffraction obtenues ont ensuite été découpées en tranches d'angle azimutal de 2 à 4° de largeur. La figure 11.2 montre l'ensemble de spectres déduits de l'image de la figure 11.1 pour un angle azimutal variant de -110 à $+110^\circ$. La figure 11.3 présente un autre jeu de données, à 30 GPa dans l'expérience 2, pour un angle azimutal variant de -110 à $+110^\circ$ et 2θ limité à l'intervalle $11-14^\circ$. Les variations des positions des pics de diffraction en fonction de l'angle azimutal sont reliées à la contrainte uniaxiale et aux propriétés élastiques alors que les variations d'intensités sont dues à la texture de l'échantillon polycristallin.

11.3 Déformation microscopique et macroscopique

La figure 11.4 présente la distance entre les diamants mesurée pour les expériences 1 et 2. Durant la compression, c'est une bonne estimation de l'épaisseur de l'échantillon. Par contre, à la décompression, ces quantités peuvent être différentes puisque l'échantillon

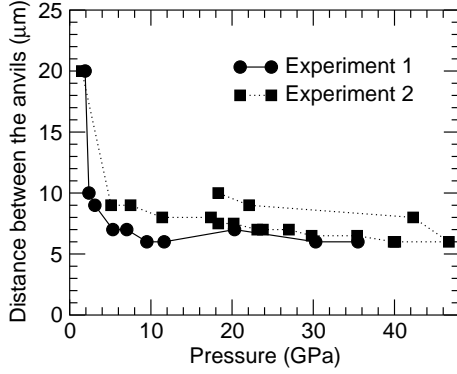


FIG. 11.4: Distance entre les diamants pour les expériences 1 et 2 mesurée à l'aide des variations d'intensité des rayons X transmis (p. 124). Pendant la compression, on obtient ainsi une bonne estimation de l'épaisseur de l'échantillon.

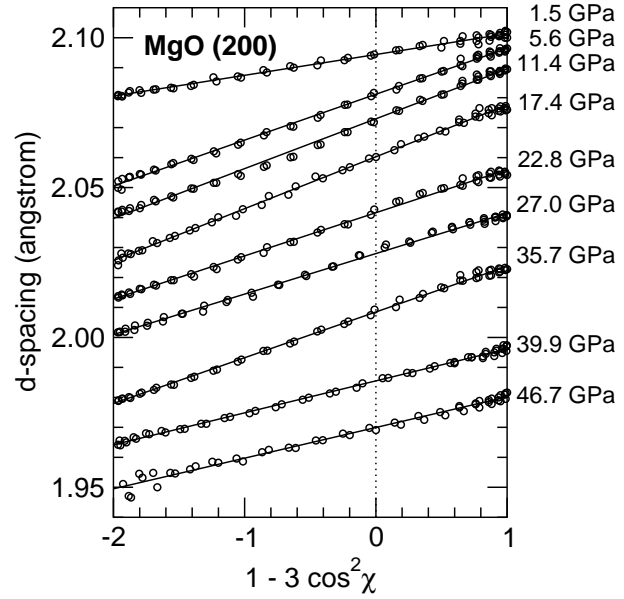


FIG. 11.5: Distances inter-réticulaires vs. $(1 - 3 \cos^2 \chi)$ pour les plans (200) de MgO et quelques pressions de l'expérience 2.

n'est pas mis en extension. On observe trois phases :

- i) une phase de "compaction" de la poudre, due au fait que la chambre à échantillon n'est pas complètement pleine au début de l'expérience,
- ii) une déformation macroscopique de l'échantillon où se produit la majeure partie de la déformation plastique (de l'ordre de 100%),
- iii) au delà de 15 GPa, la déformation plastique est réduite.

En figure 11.5, on peut voir les variations de distances inter-réticulaires en fonction de l'angle χ entre la contrainte maximale et la normale aux plans diffractant pour les plans (200) de MgO et quelques pressions de la seconde expérience. Comme attendu dans le cadre de la théorie des déformations de réseau, et en négligeant les effets des orientations préférentielles (chap. 8), les distances inter-réticulaires observées varient linéairement avec la quantité $(1 - 3 \cos^2 \chi)$.

11.4 Contrainte uniaxiale et élasticité

Nous avons estimé la contrainte uniaxiale $t = \sigma_3 - \sigma_1$ à l'aide de la méthode basée sur les déformations de réseau (p. 89), en utilisant une valeur du module de cisaillement provenant

- i) de mesures en spectroscopie Brillouin jusqu'à 50 GPa (Zha *et al.*, 2000),
- ii) des calculs *ab-initio* à 300 K de Karki *et al.* (1999).

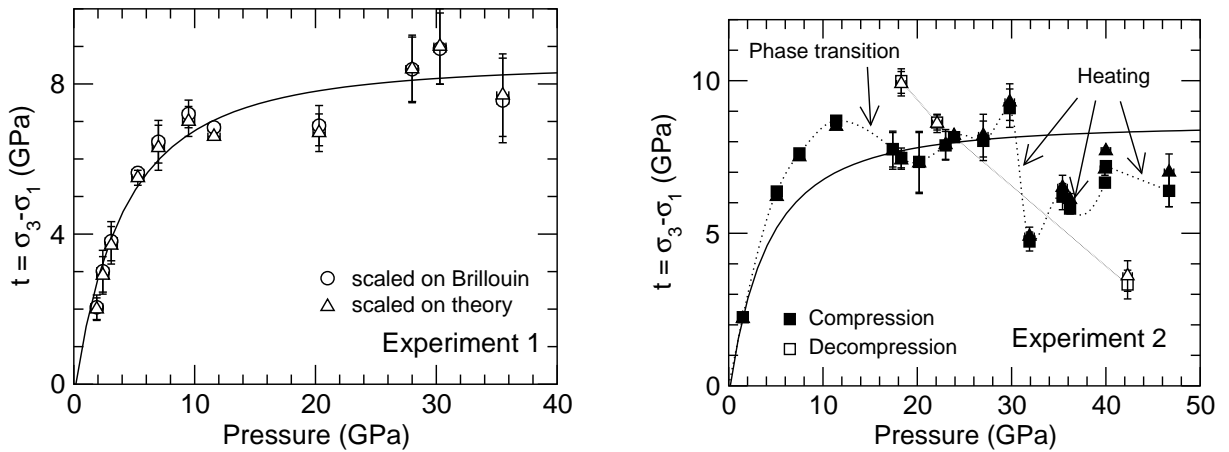


FIG. 11.6: Contrainte uniaxiale dans l'échantillon de MgO (a) lors de la première expérience, calculée à l'aide du module de cisaillement des expériences de spectroscopie Brillouin (carrés) ou de calculs *ab-initio* (triangles). La ligne continue est une régression sur ces résultats. (b) lors de la deuxième expérience, calculée à l'aide du module de cisaillement de la spectroscopie Brillouin (carrés) ou de calculs *ab-initio* (triangles). Les symboles pleins et vides indiquent respectivement des points en compression et décompression. La ligne continue est la régression sur les résultats de la première expérience et la ligne brisée un guide visuel au travers de ces résultats. On a aussi indiqué les opérations effectuées sur l'échantillon de fer se trouvant dans la même cellule.

On ne constate pas de grande différence entre les résultats de ces deux estimations (fig. 11.6). La contrainte uniaxiale monte rapidement jusqu'à une valeur de l'ordre de $8.5(\pm 1)$ GPa à $10(\pm 1)$ GPa. Ensuite, on peut observer une chute de contrainte associée à la transition de phase de l'échantillon de fer de la phase α vers la phase ϵ (entre 12 et 18 GPa). En effet, cette transition s'accompagne d'une diminution de volume de l'échantillon de fer, ce qui libère des contraintes pour tous les échantillons présents dans la cellule. Ensuite, dans l'expérience 2, on peut distinguer les phases successives de chauffage laser de l'échantillon de fer qui entraînent à chaque fois une chute de contrainte dans chacun des échantillons.

Connaissant les contraintes appliquées à l'échantillon (σ_P et t) et les variations de distances inter-réculaires avec χ pour plusieurs systèmes de plans cristallins, on peut utiliser le formalisme du chapitre 8 pour déduire les modules élastiques du périclase et leurs évolutions avec la pression. La figure 11.7 présente les résultats obtenus en utilisant des hypothèse micro-mécaniques de Reuss et de Hill et les valeurs de t de la figure 11.6, ainsi que les résultats de spectroscopie Brillouin (Zha *et al.*, 2000) et de calculs *ab-initio* à 300 K (Karki *et al.*, 1999). Dans tous les cas, il semble que l'hypothèse de Reuss permet d'obtenir des résultats plus cohérents. Une valeur de α différente de 1 amplifie la dispersion dans les valeurs de modules élastiques obtenues sans changer la forme de l'évolution avec la pression. Les résultats obtenus dans ces expériences présentent aussi un bien meilleur accord avec les mesures de spectroscopie Brillouin que les calculs *ab-initio*, quel que soit le module de cisaillement utilisé pour estimer t .

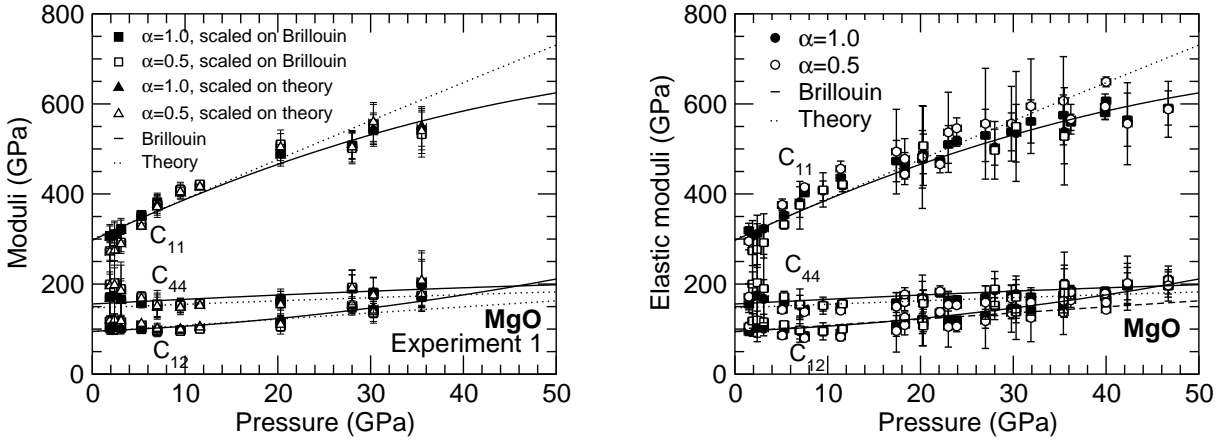


FIG. 11.7: Modules élastiques de MgO et leur évolution avec la pression (a) calculés à partir des résultats de la première expérience, en utilisant l'hypothèse de Reuss (symboles fermés), ou de Hill (symboles ouverts), et les modules de cisaillement des expériences de spectroscopie Brillouin (carrés) ou de calculs *ab-initio* (triangles). Les lignes continue et brisée sont respectivement les résultats de spectroscopie Brillouin et de méthodes *ab-initio*. (b) calculés à partir des résultats des deux expériences, en utilisant l'hypothèse de Reuss (symboles fermés) ou de Hill (symboles ouverts) et le module de cisaillement des expériences de spectroscopie Brillouin. Les lignes continue et brisée sont respectivement les résultats de spectroscopie Brillouin et de méthodes *ab-initio*.

Nous prouvons donc ainsi la faisabilité de la détermination de modules élastiques et leur évolution avec la pression par la méthode des déformations de réseau. Les conditions nécessaires à la réussite d'une telle mesure sont

- i) un nombre de grains suffisant pour obtenir une bonne statistique,
- ii) l'obtention de données de diffraction propres (peu de superposition de pics, faible niveau de bruit...) et pour de nombreuses orientations,
- iii) une bonne calibration des contraintes appliquées à l'échantillon, σ_P et t .

Dans ce cas, les effets des orientations préférentielles, qui n'ont été pris en compte dans cette analyse, ne semblent pas être suffisamment important pour poser des problèmes dans la déduction des modules élastiques.

L'évolution de la contrainte uniaxiale dans l'échantillon avec la pression est un peu surprenante. En effet, avant toute opération de chauffage, on observe une augmentation rapide de t jusqu'à une valeur de $8.5(\pm 1)$ GPa à une pression de $10(\pm 1)$ GPa, puis une saturation. La figure 11.8 résume les précédents travaux réalisés sur la contrainte uniaxiale dans un polycristal de MgO. Pour la plupart de ces expériences, on observe un comportement similaire : une augmentation linéaire de t avec $dt/dP \approx 0.5 - 0.85$, puis une saturation, à une pression dépendant de l'expérience, et au delà de laquelle t n'augmente plus. Les résultats de Meade & Jeanloz (1988) et de Duffy *et al.* (1995) montrent une augmentation de t moins prononcée mais prolongée sur un plus grand domaine de pression.

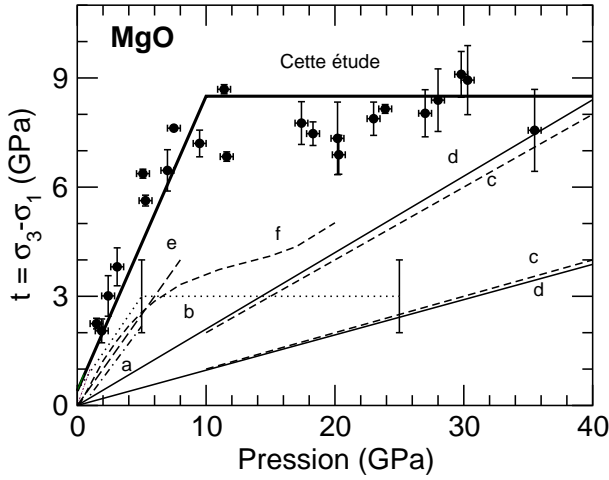


FIG. 11.8: Contrainte uniaxiale dans MgO mesurée dans ces expériences (ligne continue et épaisse) comparée à celles de Bridgman (1937) (a), Kinsland & Bassett (1977) (b), Meade & Jeanloz (1988) (c), Duffy *et al.* (1995) (d), Weidner *et al.* (1994) (e), et Uchida *et al.* (1996a) (f). Les mesures de Paterson & Weaver (1970) se trouvent juste au dessus de celles de Bridgman (1937).

Plusieurs observations peuvent expliquer ce désaccord. Tout d'abord, seule la valeur maximale de la contrainte uniaxiale, la limite élastique σ_y (p. 22, 87), est réellement une propriété inhérente au matériau. Dans le cas des expériences en cellule diamant, l'amplitude exacte de t dépend de la géométrie des diamants (p. 55), par exemple, et la limite élastique n'est pas toujours atteinte. De plus, la limite élastique telle qu'on la définit dans ces études ne dépend pas seulement du matériau, de la pression ou de la température, mais aussi de l'histoire et de la texture de l'échantillon considéré et des effets de durcissement sont tout à fait envisageables.

Il apparaît donc difficile de tirer une conclusion générale sur la variation de la limite élastique de MgO avec la pression. Dans ces expériences, nous avons $\sigma_y \geq 8.5(\pm 1)$ GPa à des pressions supérieures à 10 GPa mais cette valeur de σ_y pourrait inclure des effets de durcissement.

11.5 Orientations préférentielles et mécanismes de déformation

La figure 11.9 présente les variations d'intensité de diffraction en fonction de l'orientation pour les plans (200) et toutes les pressions de la première expérience. On constate le développement d'orientations préférentielles très marquées. Aux plus hautes pressions, on trouve un maximum d'intensité à $\chi = 0^\circ$ et $\chi = 90^\circ$, ce qui indique que les axes $\langle 100 \rangle$ des cristaux s'alignent dans une direction parallèle ou orthogonale à l'axe des diamants.

En utilisant les variations d'intensité de diffraction pour les plans (111), (200), (220), (222) et (311) et le logiciel BEARTEX (Wenk *et al.*, 1998), nous sommes en mesure de reconstruire la fonction de distribution d'orientations de l'échantillon (p. 103). Dans le cas des expériences en compression où les textures sont axisymétriques, les figures de pôle inverses sont un moyen efficace de représentation de la fonction de distribution d'orien-

FIG. 11.9: Intensités de diffraction vs. χ pour les plans (200) de MgO et toutes les pressions de l'expérience 1. Au début de l'expérience, la texture est uniforme et on n'observe pas de variation d'intensité. Avec la compression, de fortes orientations préférentielles se développent avec une intensité maximale à $\chi = 0^\circ$ (plans (200) orthogonaux à la contrainte maximale) et $\chi = 90^\circ$ (plans (200) parallèles à la contrainte maximale).

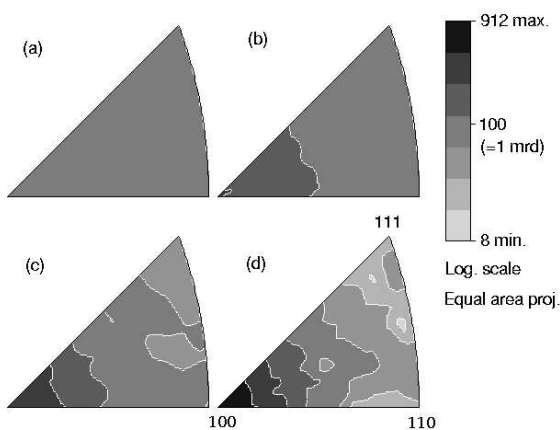
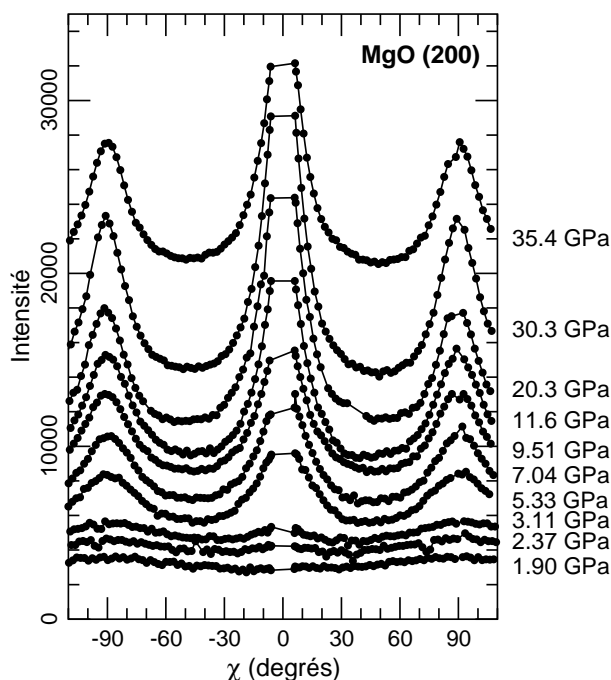


FIG. 11.10: Figures de pôle inverses expérimentales pour la première expérience à 1.9 (a), 5.3 (b), 11.6 (c) et 35.4 GPa (d). Elles indiquent la densité de probabilité pour un plan cristallographique d'être orthogonal à la direction de compression.

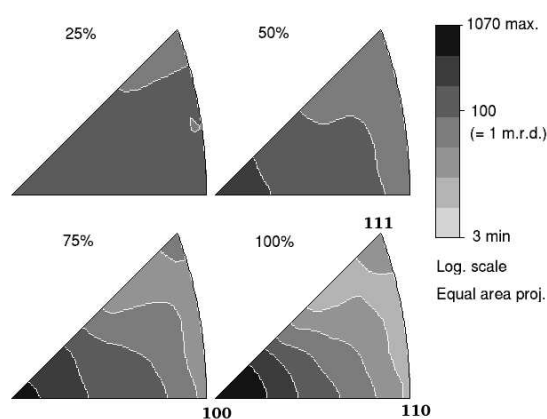


FIG. 11.11: Figures de pôle inverses simulées à l'aide d'un modèle visco-plastique auto-cohérent pour MgO à 20°C après une déformation de 25, 50, 75 et 100% en compression axiale.

tations. On représente un axe de symétrie particulier, la direction de compression dans le cas présent, dans les coordonnées du cristal. Un figure de pôle inverse a la symétrie du cristal donc, dans le cas de MgO, un triangle s'étalant de (100) à (110) et (111) est suffisant pour une représentation complète des orientations (Kocks *et al.*, 1998).

La figure 11.10 présente les textures obtenues pour l'expérience 1 à 1,9, 5,3, 11,6 et 35,4 GPa. On observe le développement continu d'un maximum à (100) dans la figure inverse, avec une densité maximale de pôles de 9.12 m.r.d. (*multiples of random orienta-*

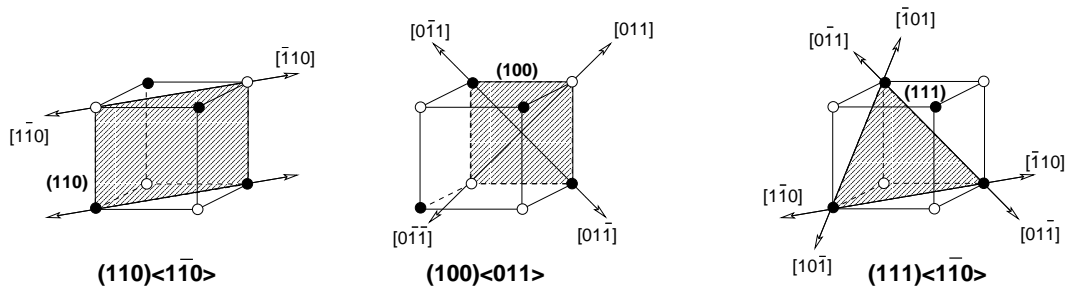


FIG. 11.12: Représentations des systèmes de glissement $\{110\} \langle 1\bar{1}1 \rangle$, $\{100\} \langle 011 \rangle$ et $\{111\} \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ dans la structure NaCl.

tion distribution) aux plus hautes pressions. Dans la seconde expérience, on observe un résultat similaire avec un maximum de 3.07 m.r.d. aux plus hautes pressions. La texture de type (100) a déjà été observée en compression pour MgO (Meade & Jeanloz, 1988) mais avec les autres matériaux à structure NaCl, comme le sel (Kern & Braun, 1973), LiF (Kruger & Bowman, 1996) ou PbS (Siemes & Hennig-Michaeli, 1985), on obtient généralement un maximum à (100) connecté à un maximum à (110).

Comme dans le cas du fer ϵ (p. 105), il faut se tourner vers les simulations numériques de déformation plastique pour interpréter ces observations. Dans MgO, les systèmes de glissement possibles sont $\{110\} \langle 1\bar{1}1 \rangle$, $\{100\} \langle 011 \rangle$ et $\{111\} \langle 1\bar{1}\bar{1} \rangle$ (figure 11.12), les systèmes $\{100\}$ et $\{110\}$ étant beaucoup plus durs que le système $\{110\}$ (Weaver & Paterson, 1969; Paterson & Weaver, 1970; Skrotzki & Haasen, 1984; Meade & Jeanloz, 1988; Foitzik *et al.*, 1989). Dans nos simulations, nous avons donc supposé que les systèmes $\{100\}$ et $\{111\}$ étaient 10 fois plus durs que le système $\{110\}$. Les simulations à l'aide du modèle de Taylor ne permettent pas de reproduire la texture observée expérimentalement : le système $\{100\}$ est le plus actif, et la texture obtenue présente un maximum à (110) s'étalant jusqu'à (100). Par contre dans le cas des simulations de type visco-plastique auto-cohérent (Lebensohn & Tomé, 1994), les textures obtenues correspondent à celles observées expérimentalement (figure 11.11) et le système de glissement $\{110\}$ est le seul actif. Nous avons essayé une multitude de combinaisons de duretés de systèmes de glissement mais seuls les modèles auto-cohérents avec un glissement sur $\{110\}$ peuvent reproduire les observations expérimentales.

11.6 Implications pour le manteau inférieur

En se basant sur les mesures de modules élastiques à température ambiante jusqu'à 50 GPa de cette expérience ainsi que celles réalisées à pression ambiante jusqu'à 1800 K par Isaak *et al.* (1989), nous pouvons estimer l'anisotropie élastique de MgO dans les

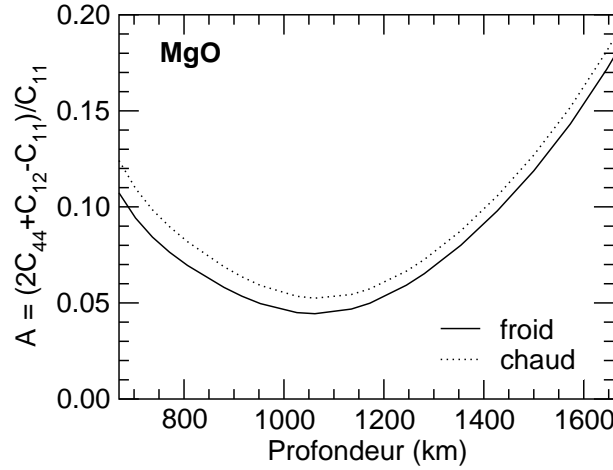


FIG. 11.13: Anisotropie élastique de MgO dans les conditions de la partie supérieure du manteau inférieur pour un géotherme froid ($T=1900$ K à 670 km) ou chaud ($T=1300$ K à 670 km).

conditions du manteau inférieur en utilisant une équation du type

$$c_{ij}(P, T) = c_{ij}^0 + \left(\frac{\partial c_{ij}}{\partial P}\right)_T^0 P + \left(\frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial P^2}\right)_T^0 P^2 + \left(\frac{\partial c_{ij}}{\partial T}\right)_P^0 T + \left(\frac{\partial^2 c_{ij}}{\partial T^2}\right)_P^0 T^2 \quad (11.1)$$

En raison du domaine limité de pression et température étudié, nous nous limitons à des profondeurs entre 660 km (24 GPa, 1900-2300 K) et 1660 km (70 GPa, 2300-2700 K), où une extrapolation polynomiale des mesures expérimentales semble raisonnable. La figure 11.13 présente l'évolution du paramètre d'anisotropie A (p. 33) pour les deux géothermes chaud et froid utilisés par Gillet *et al.* (2000). A varie de $0.115(\pm 0.010)$ à 670 km à $0.180(\pm 0.005)$ à 1660 km avec un minimum de $0.050(\pm 0.010)$ à 1050 km. Nous déduisons donc que MgO présente une forte anisotropie élastique dans les conditions du manteau inférieur.

Or, nos observations indiquent que MgO est susceptible de développer des orientations préférentielles très marquées lors d'une déformation sous haute pression. En extrapolant nos résultats en termes de température, taille de grain et taux de déformation aux conditions de la Terre profonde, on peut donc supposer que du MgO polycristallin pourrait développer une anisotropie très marquée dans les conditions du manteau inférieur.

11.7 Article : déformation de MgO polycristallin à haute pression

L'article suivant présente les résultats et discussions qui ont été résumés dans les pages précédentes. Il a été publié dans le *Journal of Geophysical Research* en novembre 2002.

Deformation of polycrystalline MgO at pressures of the lower mantle

Sébastien Merkel,^{1,2} Hans Rudolf Wenk,³ Jinfu Shu,² Guoyin Shen,⁴ Philippe Gillet,¹ Ho-kwang Mao,² and Russell J. Hemley²

Received 13 August 2001; revised 8 March 2002; accepted 13 July 2002; published 5 November 2002.

[1] Room temperature investigations on the shear strength, elastic moduli, elastic anisotropy, and deformation mechanisms of MgO (periclase) are performed in situ up to pressures of 47 GPa using radial X-ray diffraction and the diamond anvil cell. The calculated elastic moduli are in agreement with previous Brillouin spectroscopy studies. The uniaxial stress component in the polycrystalline MgO sample is found to increase rapidly to 8.5(±1) GPa at a pressure of 10(±1) GPa in all experiments. Under axial compression, a strong cube texture develops which was recorded in situ. It is probable that the preferred orientation of MgO is due to deformation by slip. A comparison between the experimental textures and results from polycrystal plasticity suggest that the {110}⟨110⟩ is the only significantly active slip system under very high confining pressure at room temperature. These data demonstrate the feasibility of analyzing elastic moduli, shear strength, and deformation mechanisms under pressures relevant for the Earth's lower mantle. Implications for the anisotropy and rheology of the lower mantle are discussed. *INDEX TERMS*: 3909 Mineral Physics: Elasticity and anelasticity; 3924 Mineral Physics: High-pressure behavior; 5112 Physical Properties of Rocks: Microstructure; 5194 Physical Properties of Rocks: Instruments and techniques; *KEYWORDS*: MgO, high pressure, texture, anisotropy, deformation, elastic constants

Citation: Merkel, S., H. R. Wenk, J. Shu, G. Shen, P. Gillet, H. K. Mao, and R. J. Hemley, Deformation of polycrystalline MgO at pressures of the lower mantle, *J. Geophys. Res.*, 107(B11), 2271, doi:10.1029/2001JB000920, 2002.

1. Introduction

[2] Considerable progress has been made in establishing deformation mechanisms for minerals and rocks from the Earth's crust and upper mantle. Much of our knowledge about deformation of minerals such as halite, calcite, quartz, feldspars, and olivine relies on laboratory experiments on single crystals and rocks. It has been established that under a wide range of conditions minerals deform by dislocation glide and climb; in a polycrystalline rock, this leads to preferred orientation, which, in turn, leads to an anisotropic behavior, for example, for propagation of seismic waves. With the knowledge of deformation mechanisms we can understand and even model the development of anisotropy in the crust and the upper mantle [Chastel *et al.*, 1993]. However, much less is known about the deeper Earth, because pressures are beyond conditions reached by ordinary deformation devices such as the Griggs, Heard, or Paterson apparatus [see Tullis and Tullis, 1986].

[3] While the pressure and temperature conditions are more extreme, the phases which are present in the lower mantle tend to have simpler crystal structures than minerals in the crust, as established by high-pressure experiments and theory (for a review, see Fiquet [2001]). Major phases in the lower mantle include CaSiO₃ perovskite, (Mg,Fe)SiO₃ silicate perovskite, (Mg,Fe)O magnesiowüstite, and possibly SiO₂ stishovite. Very little is known about the deformation mechanisms of these phases at the conditions relevant to the Earth's mantle. This can be approached experimentally by studying analog materials that have the same structure but are stable at much lower pressure. For example, CaTiO₃ perovskite has been used as an analog for MgSiO₃ [Karato and Li, 1992; Li *et al.*, 1996], halite has been considered as an analog for magnesiowüstite and TiO₂ rutile for stishovite. Unfortunately the concept of analogs does not work very well for deformation mechanisms that depend on the local electronic structure around the dislocation core [e.g., Poirier and Price, 1999]. For example, slip systems of magnesite are entirely different than those of isostructural calcite. Halite has different slip systems than isostructural periclase or galena. In order obtain reliable results on deformation mechanisms that are active in the deep Earth, it is necessary to investigate the phases at prevailing pressure and temperature.

[4] Diamond anvil cells allow experimental investigations over the whole pressure and temperature range of the lower mantle. They consist of different pressure steps and the degree of nonhydrostaticity of the stress conditions in the sample can be controlled by changing parameters such as

¹Laboratoire des sciences de la Terre, École normale supérieure de Lyon, Lyon, France.

²Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, District of Columbia, USA.

³Department of Earth and Planetary Science, University of California, Berkeley, California, USA.

⁴Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago and Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA.

the diamonds geometry or the pressure medium. Polycrystalline samples subjected to nonhydrostatic conditions in these experiments can develop preferred orientation. During such experiments the powder is first compacted and then plastically deformed by loading which has a directional stress component. While this is a detriment in the study of phase relations and equilibrium structures, it can become an advantage for investigating deformation at extreme pressure. This nonhydrostatic stress has been used to perform deformation experiments on lower mantle materials such as MgO [Meade and Jeanloz, 1988] or (Mg,Fe)SiO₃ perovskite [Meade et al., 1995] but the texture analysis was performed on samples quenched to ambient pressure and temperature that were removed from the diamond anvil cell. In recent years, new experimental techniques, based on radial diffraction experiment, have been developed in order to study the influence of nonhydrostatic stress on the lattice strains of the sample, for example to deduce shear strength and single crystal elastic moduli [Singh, 1993; Mao et al., 1996; Singh et al., 1998b; Mao et al., 1998; Duffy et al., 1999a, 1999b; Cynn and Yoo, 2000; Merkel et al., 2002]. In pilot experiments on iron at 54 and 220 GPa development of strong textures was observed and, based on the pattern, slip systems in hexagonal closed packed iron (ϵ -Fe) could be identified [Wenk et al., 2000].

[5] In this study, the experimental technique has been further refined in order to study the shear strength, elastic moduli, and deformation mechanisms in greater detail. Our experiments were performed on a composite sample with iron powder embedded in MgO powder. In this report, we discuss the shear strength, single crystal elastic moduli, elastic anisotropy, and texture development in MgO from ambient pressure to 47 GPa at room temperature. We also describe the experimental technique and data reduction in some details. In a subsequent paper, we will discuss the texture development, including the bcc-hcp phase transition, and elastic properties of iron with increasing pressure.

[6] MgO is a simple oxide with the NaCl structure stable to high temperatures and megabar pressures [Duffy et al., 1995; Dewaele et al., 2000]. The P-V-T equation of state has been subject of numerous experimental and theoretical studies (see *Speziale et al.* [2001] for a review) and is well constrained over the pressure range (and part of the temperature range) of the lower mantle. Elastic moduli have been measured experimentally under ambient pressure up to 1800 K [Isaak et al., 1989; Sinogeikin et al., 2000], under ambient temperature up to 50 GPa [Yoneda, 1990; Shen et al., 1998; Reichmann et al., 1998; Sinogeikin and Bass, 2000; Zha et al., 2000], and both pressure and temperatures of 8 GPa and 1600 K [Chen et al., 1998]. Theoretical calculations of the moduli have been performed to lower mantle conditions [Mehl et al., 1986; Isaak et al., 1990; Karki et al., 1997, 1999; Stixrude, 2000]. The shear strength of polycrystalline MgO has been studied at low pressures and high temperatures [Paterson and Weaver, 1970], ambient temperature and high pressures [Bridgman, 1937; Kinsland and Bassett, 1977; Meade and Jeanloz, 1988; Duffy et al., 1995; Uchida et al., 1996], and moderate pressures and high temperatures [Weidner et al., 1994]. Deformation mechanisms have been examined under low pressure conditions [Weaver and Paterson, 1969; Paterson and Weaver, 1970], on quenched sample from high-pressure and ambient temperature diamond anvil cell experiments [Meade and

Jeanloz, 1988], but no analysis was performed in situ under pressures relevant for the Earth's mantle. Recently some simple shear deformation experiments were performed on magnesiowüstite and texture patterns were used to identify deformation mechanisms [Stretton et al., 2001]. We will compare those results with data for pure MgO in the discussion section. The motivation of this research is to develop methods for quantitative high-pressure deformation experiments at conditions corresponding to the lower mantle and inner core and investigate the ductile deformation, elastic behavior and shear strength of important deep mantle and core phases. We are starting with MgO but this experimental technique can be applied to a whole range of materials. In the first section of this paper we describe the high-pressure experimental techniques and the fundamentals of the data analysis we perform. We then present X-ray measurements and results for the uniaxial stress, single crystal elastic moduli and preferred orientation in the sample. Finally, we discuss the implications of these results for the shear strength of polycrystalline MgO, its deformation mechanisms under high pressure and ambient temperature, single-crystal elastic anisotropy, and implications for the anisotropy of the Earth's mantle.

2. Experimental Details

2.1. Experimental Technique

[7] High pressures and deformation of the sample were produced using a diamond anvil cell. Diamonds with a 300- μ m tip diameter were chosen and a 65- μ m hole drilled in the gasket to form a sample chamber. To allow diffraction in a direction orthogonal to the compression axis (Figure 1), the confining gasket was made of a mixture of amorphous boron and epoxy. The gasket thickness under the diamond tip was 80 μ m at the beginning of the experiment. The samples were ground to a grain size of less than 1 μ m to ensure a sufficient number of crystallites for reliable statistics in the analysis. The samples were pressed into platelets between two large diamonds (1000 μ m tip diameter). In order to fill the sample chamber, a layer of MgO was deposited at the bottom of the gasket hole. Then, we added a small platelet of iron. Finally, another platelet of MgO was added above the Fe platelet and pressed with the diamond anvils. The geometry of the samples was slightly different between experiment 1 and 2. In experiment 2, the Fe platelet was well centered in the MgO powder during the whole experiment. In experiment 1, it moved while the cell was being closed and was not completely surrounded by the MgO powder.

[8] Diffraction experiments were conducted using angle-dispersive synchrotron X-ray diffraction techniques at the ID-13 beam line of the GSECARS sector at the Advanced Photon Source. The incident monochromatic X-ray beam of wavelength 0.4246 Å was focused to 10 μ m \times 6 μ m. The size of the incident X-ray beam was measured using a sharp edge. Incoming and diffracted beam passed through the amorphous gasket that absorbed little of the X-ray beam; the diffraction patterns were collected using an imaging plate orthogonal to the incoming beam. The diamond anvil cell was oriented with the diamond axis perpendicular to the incoming X-ray beam (Figure 1).

[9] In order to locate the sample, we performed X-ray scans while moving the diamond cell in directions orthog-

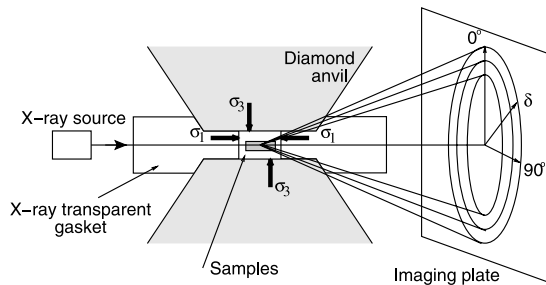


Figure 1. Schematic of the experiment. The polycrystalline sample is confined under nonhydrostatic stress conditions between the two diamond anvils. σ_3 is the axial stress imposed by the diamonds and σ_1 the radial stress imposed by the gasket. A monochromatic X-ray beam is sent through the gasket with the direction of the incoming beam orthogonal to the diamond axis and the data collected on an imaging plate orthogonal to the incoming beam. The position of the diffraction lines and intensity of diffraction are analyzed as a function of the azimuthal angle δ .

onal to the X-ray scans. The exact position of the sample was obtained by recording changes in the X-ray absorption. The result of these scans was then used to estimate the macroscopic size of the sample (thickness and width).

[10] Two sets of experiments were performed. Pressures in the first experiment ranged from 2 to 36 GPa. For experiment 2, patterns were recorded between 2 and 47 GPa on compression and 42 to 18 GPa on decompression. Each pattern took 7 to 10 min to record. Five diffraction peaks of MgO (111, 200, 220, 311, and 222) were used in the analysis. Equivalent hydrostatic pressures were measured according to the hydrostatic equation of state of MgO [Speziale *et al.*, 2001] after correcting the data for effects of nonhydrostatic stress [Singh *et al.*, 1998a]. In all cases, the pressures inferred from Fe do not differ from those deduced from MgO by more than 2 GPa.

2.2. Data Reduction

[11] The image plate diffraction data are analyzed with FIT2D [Hammersley, 1998]. Figure 2a shows an example of a measured diffraction spectrum. The variation of the diffraction intensity along the diffraction rings yields information about the orientations of the lattice planes and thus plastic strains, while the variation of the position of the diffraction peak along the rings is related to elastic properties of the sample. The imaging plate azimuthal angle δ is chosen to be zero when the diamond axis is in the plane defined by the diffracted and incoming beams (Figure 1). The raw image was corrected for distortion using a CeO₂ standard.

[12] In order to study the variations in the position of the diffraction peaks and their intensity with the azimuthal angle δ , the diffraction patterns are cut into small arcs of 2° to 4° and integrated with FIT2D. For each pattern, this produces between 55 and 110 segments with the diffraction intensity as a function of the diffraction angle 2θ for δ between -110° and 110°. Figure 2b presents some representative spectra from experiment 1 at 9.0 and 20.3 GPa, for $\delta = -90^\circ, -44^\circ, 0^\circ, 44^\circ,$ and 88° obtained with integrations

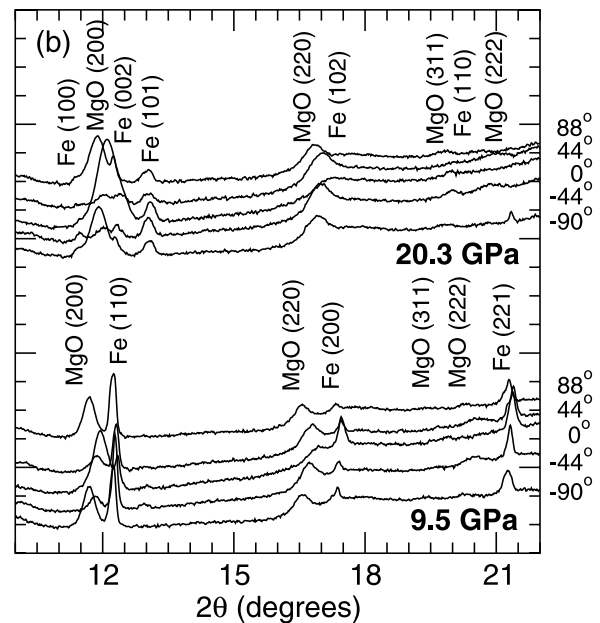


Figure 2. (a) Diffraction pattern at 9.5 GPa (experiment 1). (b) Representative spectra extracted from diffraction patterns from experiment 1 at 9.5 and 20.3 GPa for $\delta = -90^\circ, -44^\circ, 0^\circ, 44^\circ,$ and 88° obtained with integrations over 2° intervals. Diffraction peaks for MgO, α -Fe ($P = 9.5$ GPa) and ϵ -Fe ($P = 20.3$ GPa) are labeled on the figure.

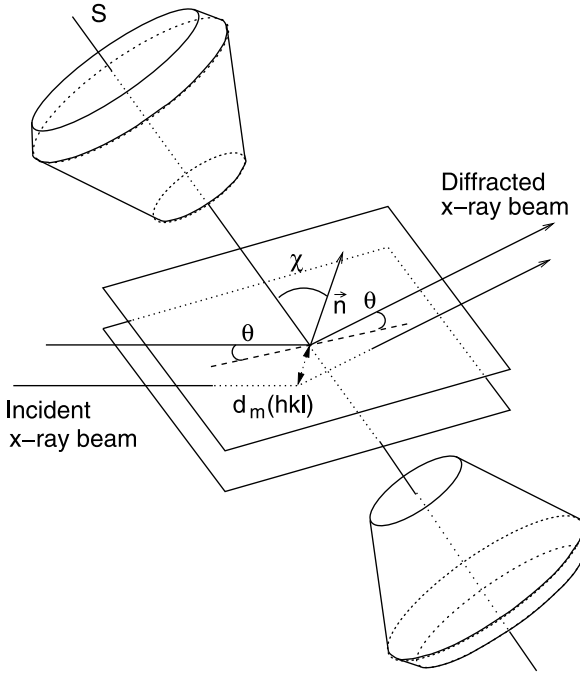


Figure 3. Geometry of the diffraction for a given χ angle between the diffracting plane normal \vec{n} and the maximum stress axis S , we measure a d -spacing $d_m(hkl)$ function of the Miller indices h , k , and l , but also the angle χ because of the nonhydrostatic compression. When $\chi = 0^\circ$, the diffracting plane is orthogonal with the maximum stress axis S , thus $d_m(hkl)$ is minimum. When $\chi = 90^\circ$, the diffracting plane is aligned with the maximum stress axis S , thus $d_m(hkl)$ is maximum.

over 2° intervals. Diffraction peaks for MgO and Fe are labeled on the figure.

[13] The patterns are then fitted individually assuming Gaussian peak profiles and a linear local background. The pole distance χ , which corresponds to the angle between the diffracting plane normal and the load axis (Figure 3), is calculated from

$$\cos \chi = \cos \theta \cos \delta, \quad (1)$$

where θ is the diffraction angle.

2.3. Uniaxial Stress and Elasticity Analysis

[14] Because of the symmetry of the experiment (Figure 1), the stress conditions in the sample can be described as

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_1 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_P & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_P & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_P \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -\frac{t}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{t}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\frac{t}{3} \end{bmatrix}, \quad (2)$$

where σ_1 and σ_3 are the radial and axial stress components, respectively; σ_P is the normal mean stress or equivalent hydrostatic pressure, and $t = (\sigma_3 - \sigma_1)$ is the uniaxial stress component (a measure of the deviatoric stress). Because of

the nonhydrostatic stress, the observed d -spacings depend on the angle χ between the diffracting plane normal and the load axis (Figure 3).

[15] Variation of the d -spacings with χ , stress conditions in the sample and their relation to the uniaxial stress component, shear strength, and the elastic moduli of MgO were analyzed using the theory described by Singh [1993] and Singh *et al.* [1998a]. It relates the macroscopic strain and microscopic single crystal elastic moduli assuming a randomly textured sample under the Reuss-Voigt-Hill average [Matthies *et al.*, 2001] and has been successfully applied to other cubic symmetry materials under high pressure such as pyrite [Merkel *et al.*, 2002], gold and molybdenum [Duffy *et al.*, 1999b] and tantalum [Cynn and Yoo, 2000]. Other determinations of the single-crystal elastic moduli from diffraction experiments on polycrystals include copper, steel or aluminum at ambient pressure by X-ray diffraction [Ganäupel-Herold *et al.*, 1998], Ni-Cr-Fe alloy, hexagonal Ti, cubic zirconia, tetragonal zirconia under ambient pressure by neutron diffraction [Howard and Kisi, 1999], and ϵ -Fe up to 220 GPa by radial X-ray diffraction [Mao *et al.*, 1998]. The details of this analysis have been described elsewhere [Singh, 1993; Singh *et al.*, 1998a]. We present here a short summary of the main features.

[16] The d -spacings for a given set of lattice planes measured by X-ray diffraction is a function of the angle χ between the principal stress axis of the diamond cell and the diffracting plane normal (see Figure 3) and can be expressed as:

$$d_m(hkl) = d_p(hkl)[1 + (1 - 3 \cos^2 \chi)Q(hkl)], \quad (3)$$

where $d_m(hkl)$ is the measured d -spacing and $d_p(hkl)$ the d -spacing under the hydrostatic pressure σ_P . $Q(hkl)$ is given by

$$Q(hkl) = \frac{t}{3} \left[\frac{\alpha}{2 G_R(hkl)} + \frac{1 - \alpha}{2 G_V} \right]. \quad (4)$$

$G_R(hkl)$ and $G_V(hkl)$ are the shear moduli of the aggregate under the Reuss (iso-stress) and Voigt (iso-strain) approximations, respectively, and are not orientation dependent. The factor α , which lies between 0 and 1, determines the relative weight of isostress (Reuss) and isostrain (Voigt) conditions. It specifies the degree of stress and strain continuity across grains in the sample.

[17] For a cubic system, we have

$$(2 G_V)^{-1} = \frac{5}{2} \frac{(S_{11} - S_{12})S_{44}}{[3(S_{11} - S_{12}) + S_{44}]} \quad (5)$$

and

$$(2 G_R)^{-1} = S_{11} - S_{12} - 3 S \Gamma(hkl), \quad (6)$$

where

$$S = S_{11} - S_{12} - S_{44}/2 \quad (7)$$

and

$$\Gamma(hkl) = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad (8)$$

The S_{ij} are the single crystal elastic compliances; S is a measure of elastic anisotropy.

[18] According to equation (3), $d_m(hkl)$ should vary linearly with $(1 - 3 \cos^2 \chi)$. The intercept ($\chi = 54.7^\circ$) yields $d_P(hkl)$, the d -spacing due to the hydrostatic component of the stress, and the slope the product $d_P(hkl)Q(hkl)$.

[19] Equations (4)–(6) imply a linear relationship between $Q(hkl)$ and $3\Gamma(hkl)$ with intercept m_0 and slope m_1 given by

$$m_0 = \frac{t}{3} \left[\alpha(S_{11} - S_{12}) + (1 - \alpha) \frac{5}{2} \frac{(S_{11} - S_{12})S_{44}}{[3(S_{11} - S_{12}) + S_{44}]} \right] \quad (9)$$

$$m_1 = -\frac{\alpha t}{3} [S_{11} - S_{12} - S_{44}/2]. \quad (10)$$

[20] The bulk modulus K is defined by

$$K_T = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{3[S_{11} + 2S_{12}]} \quad (11)$$

The uniaxial stress component in the sample t is estimated with the relation

$$t = 6G\langle Q(hkl) \rangle, \quad (12)$$

where G is the shear modulus of the aggregate.

[21] Deducing m_0 and m_1 from the experimental data, using the bulk modulus calculated from an equation of state, and estimating the uniaxial stress t , we have enough information to deduce the three elastic compliances S_{11} , S_{12} , and S_{44} of a cubic material that can be inverted to the three independent elastic stiffnesses C_{11} , C_{12} , and C_{44} .

[22] The bulk modulus and its variation with pressure is calculated using a third-order finite strain equation

$$K_T = (1 + 2f)^{5/2} [k_0 + k_1 f], \quad (13)$$

where

$$\begin{aligned} k_0 &= K_{0T} \\ k_1 &= 3K_{0T}K'_{0T} - 5K_{0T}, \end{aligned} \quad (14)$$

The Eulerian strain f is given by

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{2/3} - 1 \right]. \quad (15)$$

For the shear modulus, it is necessary to use a fourth-order finite-strain equation [Davies and Dziewonski, 1975; Duffy and Ahrens, 1992]

$$G_T = (1 + 2f)^{5/2} [g_0 + g_1 f + g_2 f^2], \quad (16)$$

where

$$\begin{aligned} g_0 &= G_{0T} \\ g_1 &= 3K_{0T}G'_{0T} - 5G_{0T} \\ g_2 &= \frac{9}{2} \left[K_{0T}^2 \left(G''_{0T} + (K'_{0T} - 4) \frac{G'_{0T}}{K_{0T}} \right) + \frac{35G_{0T}}{9} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

[23] For MgO, we calibrate our analysis with the bulk and shear moduli obtained from Brillouin spectroscopy up to 50 GPa [Zha *et al.*, 2000] and first principles calculation

Table 1. Finite Strain Parameters Used to Scale This Analysis^a

	Brillouin	First Principles
K_0 , GPa	162.5	162
K'_0	3.99	4.15
G , GPa	130.4	128
G'_0 , GPa	2.89	2.90
G''_0 , GPa ⁻¹	-0.084	-0.042

^aFitted to results from Brillouin spectroscopy [Zha *et al.*, 2000] between 0 and 50 GPa and first principles calculations [Karki *et al.*, 1999] at 300 K and between 0 and 100 GPa.

at 300 K [Karki *et al.*, 1999]. Differences between isothermal and adiabatic parameters are defined by

$$\frac{K_S}{K_T} = 1 + \alpha\gamma T, \quad (18)$$

where the subsequent T and S refer to isothermal and adiabatic. For MgO, we use $\alpha_0 = 1.5 * 10^{-5} \text{K}^{-1}$ and $\gamma_0 = 1.52$ [Speziale *et al.*, 2001]; thus, differences between adiabatic and isothermal parameters are on the order of 1.5% and are neglected in this study. Numerical values fitted to results from Brillouin spectroscopy and 300 K first-principles calculations are given in Table 1. The parameters used are in agreement with numerous high pressure and high temperature equation of state measurements (for a review, see Speziale *et al.* [2001]).

2.4. Preferred Orientation Analysis

[24] Because of the application of nonhydrostatic stress, the polycrystalline MgO, after compaction, undergoes ductile deformation and strong lattice preferred orientation is produced. The texture in the sample can be represented by the orientation distribution function (ODF) which is a probability function for finding an orientation and it is normalized such that the integral over the whole orientation space is unity. An aggregate with a random orientation distribution has a probability of one for all orientations, or one multiple of a random distribution (m.r.d.). If preferred orientation is present, some orientations have probabilities higher than one and others lower than one [Kocks *et al.*, 1998].

[25] For each orientation g , the ODF $f(g)$ describes the probability density of finding crystallites that have the orientation g within dg . We have

$$f(g) > 0; \quad \int_G f(g) d\bar{g} = 1 \quad \text{where} \quad d\bar{g} = \frac{1}{8\pi^2} dg. \quad (19)$$

The degree of anisotropy in the sample is expressed by the texture sharpness F_2 defined as

$$F_2 = \int_G [f(g)]^2 d\bar{g}. \quad (20)$$

For a material with random texture, the texture sharpness F_2 is equal to 1, for a textured material $F_2 > 1$.

[26] The analysis of the diffraction intensities to deduce the ODF is similar to that of Heidebach *et al.* [1999] and Wenk *et al.* [2000]. Because of the axial symmetry of the stress conditions in the experiment (Figure 1 and equation (2)), it is sufficient to study the variation of the diffraction intensities with angle χ between the diffracting plane

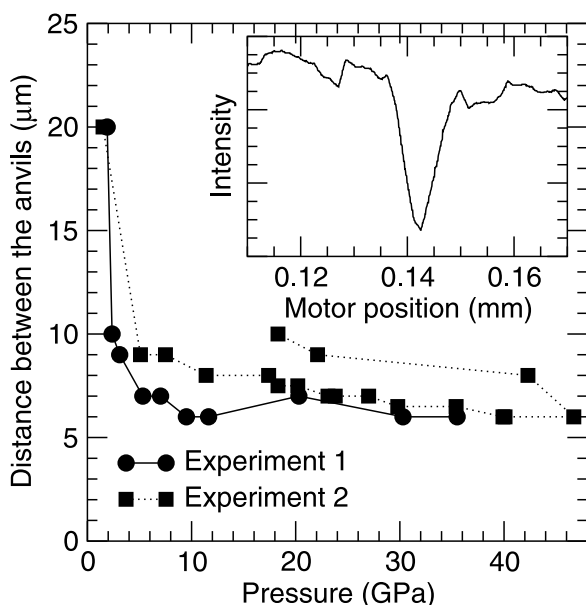


Figure 4. Distance between the diamond anvils as a function of pressure. Upon compression this is a good estimation of the sample thickness. However, upon decompression these quantities differ as the sample is not put into extension. In the inset we show an example of transmitted X-ray intensity measured while moving the diamond anvil cell perpendicular to the incoming beam that is used to deduce the sample thickness for experiment 1 at 7 GPa.

normal and the diamond axis in order to deduce the full ODF of the sample. The angle χ is related to the azimuth angle δ on the imaging plate by equation (1). Thus there is a blind region and orientations with $|\chi| < \theta$ cannot be probed in the experiment. The incomplete pole figures obtained from the measurements are nevertheless sufficient for calculating the three-dimensional ODF.

3. Results

3.1. Macroscopic and Microscopic Deformation

[27] Figure 4 shows the distance between the diamond anvils we deduce from the X-ray scans as a function of pressure for the two experiments. Upon compression, this is a good estimation of the macroscopic sample thickness. However, upon decompression, these quantities differ as the sample is not put into extension. The process can be divided into three sections. First, we observe a compaction of the sample powder due to the fact that the sample chamber was not fully filled with sample at the start of the experiment. The thickness varies greatly without any large pressure increase. Later the sample deforms regularly and the macroscopic strain of the sample reaches the order of 200%. This region is where we expect to see the texture developing. Above 15 GPa, the resolution of the X-ray scans does not allow us to observe any change in the thickness.

[28] Figure 5 presents the variation of d -spacing of the (200) line of MgO with $(1 - 3 \cos^2 \chi)$ for experiment 2 and selected pressures, where χ is the pole figure distance.

Assuming a Reuss-Voigt-Hill micromechanical model and a sample with randomly oriented grains, a linear relationship is expected (section 2.3). Deviations between the linear fits and the data are due to intrinsic experimental errors and effects of texture on the lattice strains. These deviations cannot be resolved on these figures.

[29] Assuming a random texture and using the Reuss-Voigt-Hill approximation, the d -spacings at $\chi = 57.4^\circ$ correspond to the crystal unit cell under equivalent hydrostatic pressure (section 2.3). These were used to calibrate the pressure in the experiment with a previously measured hydrostatic equation of state [Speziale *et al.*, 2001].

3.2. Uniaxial Stress

[30] Using the least squares fits of the data from Figure 5, the shear modulus obtained from Brillouin spectroscopy or first-principle calculations (Table 1), we can evaluate the uniaxial stress component $t = \sigma_3 - \sigma_1$ in the sample (section 2.3). Figure 6 shows the evolution of t for experiments 1 and 2. In experiment 1, we see a sharp increase of t from 0 to 7 GPa between ambient pressure and 10 GPa. Above 10 GPa, the uniaxial stress component in the MgO sample remains approximately constant at 8 GPa. In experiment 2 (Figure 6b), t is better resolved and its behavior more complicated. With the phase transition of the companion Fe sample from the α -phase to the ϵ phase around 12 GPa, we observe a decrease of the uniaxial stress component within the MgO sample. This can be explained by the decrease in unit cell volume associated to the phase transition of iron which created a release of the stresses in the whole sample chamber. The companion Fe sample was

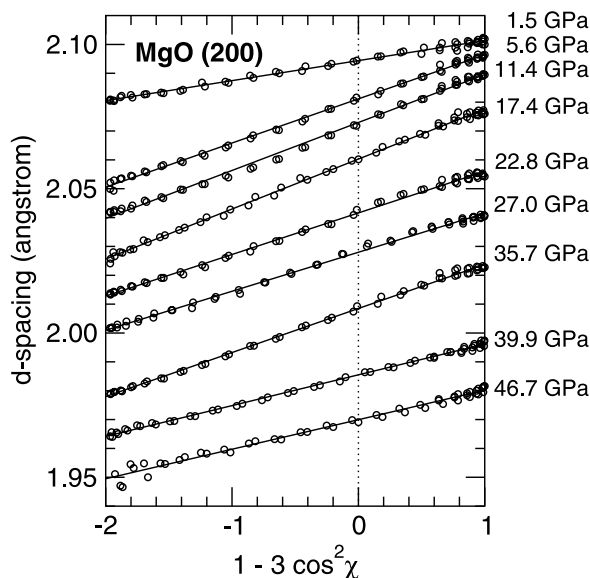


Figure 5. Variation of the d -spacing of the MgO (200) plane with $(1 - 3 \cos^2 \chi)$ where χ is the pole distance for selected pressures of experiment 2. The dotted line indicates the angle $\chi = 57.4^\circ$ where, under a Reuss-Voigt-Hill and no texture approximation, the measured d -spacing corresponds to the unit cell under equivalent hydrostatic pressure. Solid lines are linear least squares fits through the data.

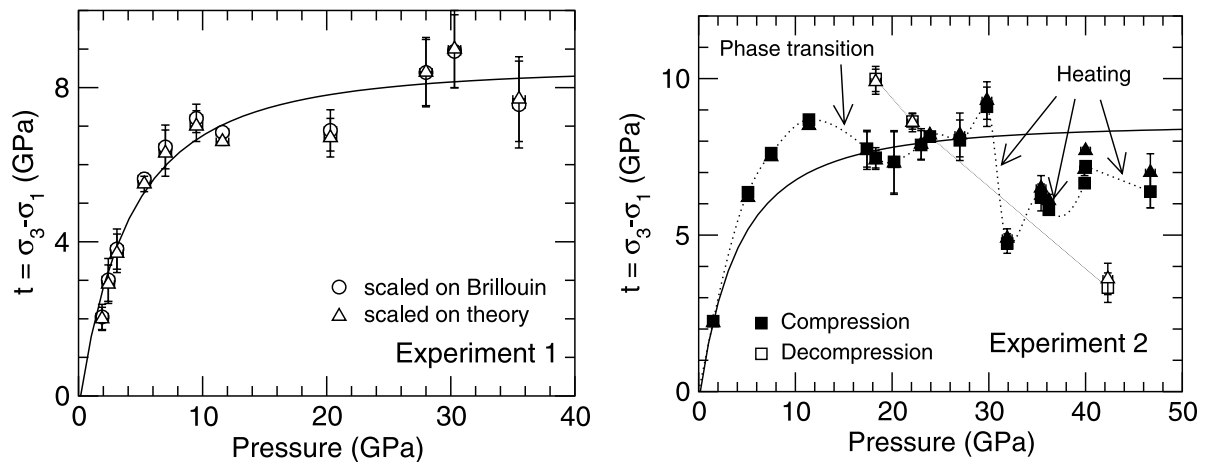


Figure 6. Uniaxial stress component in the MgO sample. (a) Uniaxial stress component in MgO upon compression for experiment 1 calculated using shear moduli from Brillouin spectroscopy (open squares) or first principles calculations (open triangles) (see Table 1). Solid line is a fit to the data. (b) Uniaxial stress component in MgO upon compression (solid symbols) and decompression (open symbols) for experiment 2 calculated using shear moduli from Brillouin spectroscopy (squares) or 300 K first principles calculations (triangles). Solid line is the fit from experiment 1, and dotted line a guide to the eye based on results scaled on Brillouin data. Operations performed on the Fe in contact with the MgO (phase transition, laser heating) are labeled.

heated using a YAG laser three times along the pressure increase, at 30, 35, and 40 GPa. We estimate that the temperature in Fe reached approximately 1200 K. However, this temperature is too low to allow precise measurement using the spectral radiometry techniques [Heinz and Jeanloz, 1987]. After heating, the MgO diffraction peaks remained very intense. Even though the iron might have reacted with the surrounding MgO powder, the amount of MgO present in the cell was still very important and we do not think it affected the data presented here. In all cases, the heating of the Fe sample released the stresses in the sample chamber, decreasing the uniaxial stress component in MgO.

3.3. Calculation of Elastic Moduli

[31] Assuming a random texture and a Reuss-Voigt-Hill micromechanical model, the single crystal elastic moduli can also be calculated from the fits in Figure 5 (section 2.3). The stress conditions in the sample, equivalent hydrostatic pressure and uniaxial stress, have to be precisely calibrated. Figure 7 presents the elastic moduli we obtained from experiment 1 using pressures deduced from the hydrostatic EOS of MgO [Speziale *et al.*, 2001] and uniaxial stress values from Figure 6 for $\alpha = 1$ (Reuss bound) and $\alpha = 0.5$ (Hill average) along with results from Brillouin spectroscopy [Zha *et al.*, 2000] and 300 K first principles calculations [Karki *et al.*, 1999].

[32] At low pressures, results from first principles calculations and Brillouin spectroscopy are not distinguishable and the Reuss average provides a better agreement for our results. It appears that the use of linear elasticity theory (section 2.3) still holds even though the uniaxial stress t is very large compared to the pressure. At higher pressures, results from the Reuss and Hill averages are very similar. This is due to the drop of elastic anisotropy of MgO (see

section 4.4). m_1 in the lattice strains equations (equation (9)) is close to zero. Therefore we have a direct relation between $(C_{11} - C_{12})$ and C_{44} and the calculated elastic moduli do not depend on α . However, results from Brillouin spectroscopy and 300 K first-principles calculations diverge and our measurements are in better agreement with the elastic moduli from Brillouin spectroscopy.

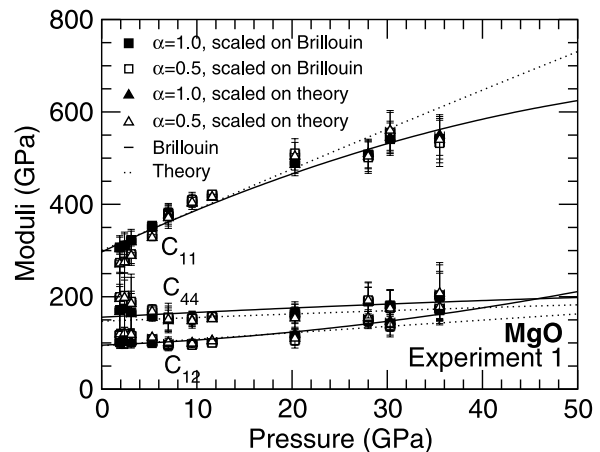


Figure 7. Elastic moduli of MgO calculated for experiment 1 assuming no texture in the sample. We used both the Reuss bound ($\alpha = 1$, solid symbols) and Hill-average ($\alpha = 0.5$, open symbols), and scaled the calculations on results from Brillouin spectroscopy (squares) or 300 K first-principles calculations (triangles) (see Table 1). Solid and dotted lines show elastic moduli from Brillouin spectroscopy.

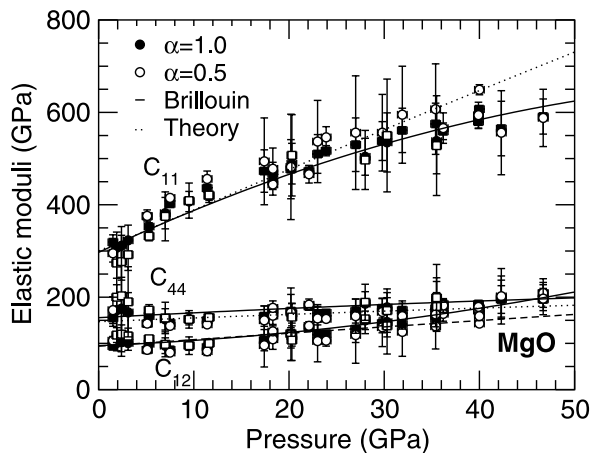


Figure 8. Elastic moduli of MgO calculated assuming no texture in the sample and using the Reuss bound (closed symbols) or Hill-average (open symbols) for experiment 1 and 2 and scaled on Brillouin spectroscopy (Table 1). Circles and squares are results from experiment 1 and 2, respectively. Solid and dotted lines are fits to results from Brillouin spectroscopy.

[33] Figure 8 and Table 2 present the elastic moduli of MgO from experiment 1 and 2 calculated under the Reuss or Hill approximation with uniaxial stress values scaled on Brillouin spectroscopy along with the results from Brillouin spectroscopy and 300 K first-principles calculations. The good agreement between the results of the two experimental methods proves the utility of the lattice strain analysis for determining elastic moduli using X-ray diffraction for materials with cubic symmetry. The very large degree of preferred orientations in the sample does not appear to have a great influence on the calculations. A critical step in the analysis is to constrain the exact stress conditions (pressure and uniaxial stress) in the sample.

3.4. Preferred Orientation

[34] Figure 9 presents the intensities of diffraction for MgO (200) and MgO (220) as a function of the angle χ between the diffraction plane normal and the diamonds axis for all increasing pressures in the first experiment. At 1.90 GPa we do not see any preferred orientation. The variation of the intensity of diffraction with χ is the same for both peaks (200) and (220). We deduce that this intensity variation is created by our experimental setup and this is used as a background correction for all other analyses. Above 1.90 GPa, we observe the progressive development of a sharp texture in the sample. The (200) peak exhibits a maximum of intensity of diffraction at $\chi = 0^\circ$ and $\chi = 90^\circ$, meaning that the $\langle 100 \rangle$ axis of the sides of the crystallites align parallel or orthogonal to the compression axis. The same relationship is observed in experiment 2.

[35] The intensity variations such as that shown in Figure 9 are used to calculate the ODF of the sample using the Beartex package [Wenk *et al.*, 1998]. Figure 10 shows a comparison between the observed intensities and those recalculated from the ODF for experiment 2 at 47 GPa.

The good agreement between these curves gives us confidence in the quality of the fitted ODF.

3.5. Texture Evolution With Pressure

[36] Figure 11 shows the evolution of the texture index in the sample with pressure. In experiment 1, we reach a saturation of the texture index at 2.7 around 20 GPa, while in experiment 2 saturation occurs at 1.3 around 12 GPa.

[37] An efficient way to represent the complete orientation distribution of an axially symmetric texture is the inverse pole figure. An inverse pole figure represents the unique symmetry axis, in our case the compression direction, relative to crystal coordinates. An inverse pole figure displays the symmetry of the crystal, and for cubic MgO a triangle extending from 100 to 110 and 111 is sufficient for a complete representation.

[38] Figure 12 shows inverse pole figures for experiment 1 at 1.9, 5.3, 11.6, and 35.4 GPa. We observe the continuous development of a single fiber component 100 texture with pressure above 1.9 GPa. At highest pressure, the maximum pole density is 9.12 multiples of random distribution (m.r.d.). Results from experiment 2 are similar, although the magnitude of the preferred orientation is different, with a maximum pole density at highest pressures of 3.07 m.r.d.

4. Discussion

4.1. Pressure Dependence of the Yield Strength

[39] Before heating, the uniaxial stress component in MgO increases with the loading pressure and it saturates

Table 2. Uniaxial Stress and Single Crystal Elastic Moduli of MgO as a Function of Pressure for Experiments 1 and 2^a

Experiment	P	$\sigma(P)$	t	$\sigma(t)$	C_{11}	$\sigma(C_{11})$	C_{12}	$\sigma(C_{12})$	C_{44}	$\sigma(C_{44})$
1	1.9	0.5	2.0	0.3	307	34	101	17	172	55
1	2.4	0.5	3.0	0.6	311	42	103	21	175	68
1	3.1	0.5	3.8	0.5	323	33	101	16	167	43
1	5.3	0.5	5.6	0.2	353	8	99	4	159	7
1	7.0	0.5	6.5	0.6	382	34	95	17	152	23
1	9.5	0.5	7.2	0.3	407	22	96	11	153	13
1	11.6	0.5	6.8	0.1	419	9	101	5	157	5
1	20.3	0.5	6.9	0.5	489	44	116	22	165	21
1	30.3	0.5	8.9	0.9	535	64	146	32	178	32
1	35.5	0.5	7.4	1.1	538	71	175	35	194	48
2	1.5	0.5	2.2	0.1	319	16	94	8	155	18
2	5.1	0.5	6.4	0.1	375	7	86	4	143	4
2	7.5	0.5	7.6	0.1	402	1	86	1	144	1
2	11.4	0.5	8.7	0.1	436	8	92	4	150	4
2	17.4	0.5	7.7	0.6	473	46	107	23	159	22
2	18.3	0.5	7.4	0.3	468	24	114	12	165	13
2	20.2	0.5	7.3	1.0	477	64	122	32	170	36
2	23.0	0.5	7.8	0.5	510	42	119	21	165	19
2	23.9	0.5	8.1	0.1	517	11	121	5	166	5
2	27.0	0.5	7.9	0.6	530	58	131	29	170	26
2	29.8	0.5	9.0	0.6	538	42	144	21	176	21
2	31.9	0.5	4.6	0.3	561	48	142	24	172	20
2	35.4	0.5	6.1	0.4	575	45	153	23	176	20
2	36.2	0.5	5.7	0.2	559	18	168	9	185	10
2	39.9	0.5	6.5	0.2	580	15	177	7	185	8
2	40.0	0.5	7.0	0.1	607	5	164	2	176	2
2	46.7	0.5	6.2	0.5	591	38	208	19	195	24
2	42.3	0.5	3.2	0.5	565	59	195	30	197	40
2	22.1	0.5	8.6	0.2	473	12	134	6	180	8
2	18.3	0.5	9.9	0.4	451	15	123	7	173	10

^a Values were calculated using the Reuss bound and scaled on Brillouin spectroscopy (Table 1). Pressures, uniaxial stresses, moduli, and standard deviations are given in GPa.

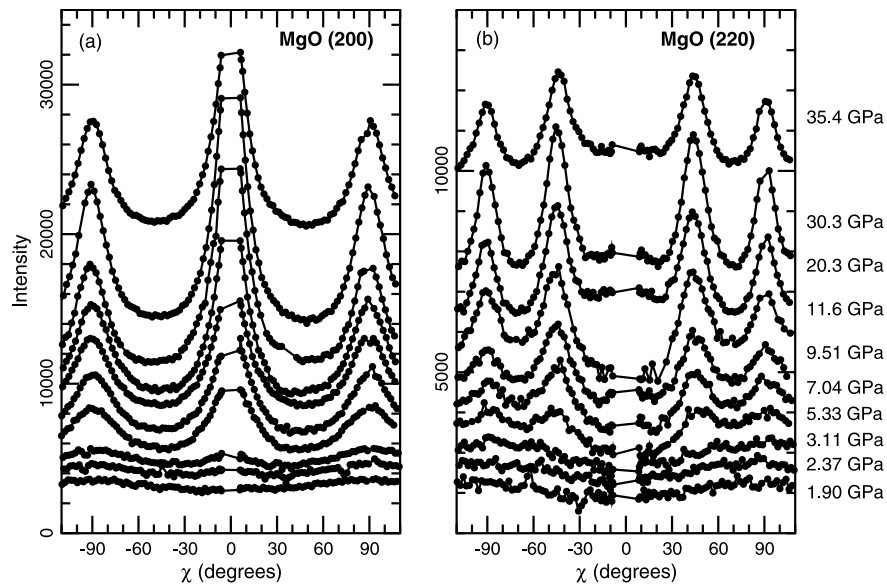


Figure 9. Intensity of diffraction as a function of the pole distance χ for MgO (200) (a) and MgO (220) (b) for all increasing pressures in experiment 1.

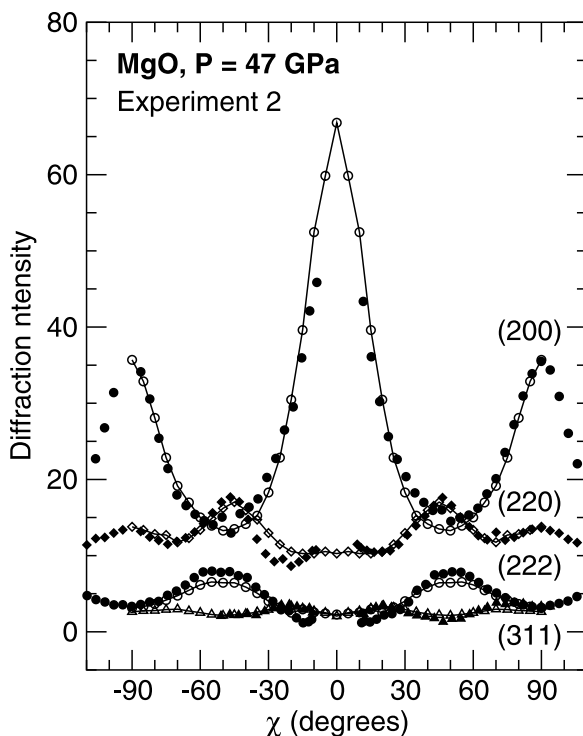


Figure 10. Observed intensities of diffraction and those recalculated from the orientation distribution function (ODF) as a function of the pole distance χ for the peaks (200), (220), (311), and (222), and experiment 2 at $P = 47$ GPa. Closed and open symbols are experimental and recalculated data, respectively. Peaks are labeled on the image.

around 10 GPa (Figure 6). Other studies of the uniaxial stress component in MgO under pressure include, opposed anvils and Paterson deformation apparatus experiments to 5 GPa [Bridgman, 1937; Weaver and Paterson, 1969; Paterson and Weaver, 1970], multianvil experiments to 8 GPa [Weidner *et al.*, 1994], Drickamer-type press experiments to 20 GPa [Uchida *et al.*, 1996] and diamond anvil cell experiments to 25 GPa [Kinsland and Bassett, 1977], between 10 and 40 GPa [Meade and Jeanloz, 1988], and to 225 GPa [Duffy *et al.*, 1995]. In all experiments, an increase in the uniaxial stress in the MgO sample with

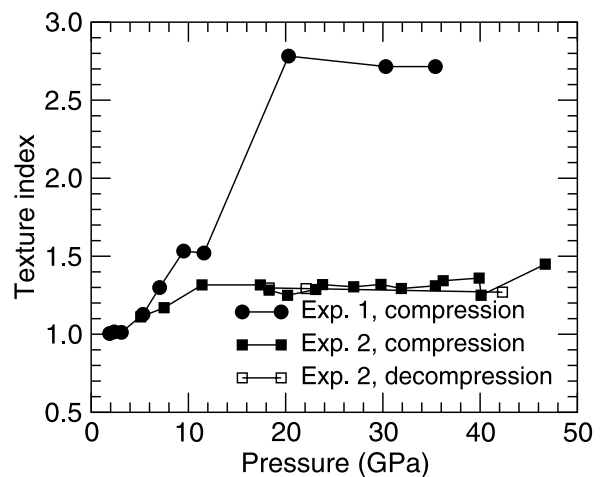


Figure 11. Evolution of texture index of MgO with pressure for experiment 1 upon compression and experiment 2 upon compression and decompression. In experiment 1, we reach a saturation at 2.7 around $P = 20$ GPa, while we reach saturation at 1.3 around $P = 12$ GPa in experiment 2.

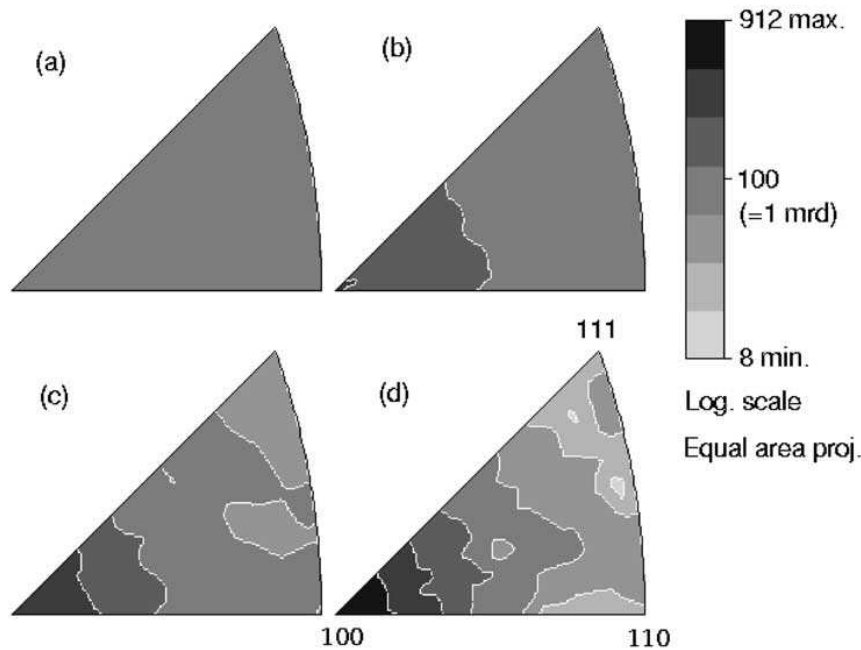


Figure 12. Experimental inverse pole figures illustrating the development of preferred orientation in MgO at 1.9 (a), 5.3 (b), 11.6 (c), and 35.4 (d) GPa for experiment 1. The maximum pole density is 1.0, 2.45, 4.59, and 9.12 multiples of random distribution (m.r.d.) for 1.9, 5.3, 11.6, and 35.4 GPa, respectively.

pressure was observed, although the magnitude of the increase differed (e.g., Figure 13).

[40] The maximum uniaxial stress supported by a material is determined by its yield strength; that is $t \leq \sigma_y$, where σ_y is the material yield strength. The uniaxial stress t varies with sample environment and equality holds only if the sample deforms plastically. The yield strength of a polycrystalline material depends on the possible slip systems and their critical resolved shear stress (CRSS), but also on the texture in the sample. Moreover, an increase in the density of dislocations in the sample will result in hardening, that is an increase of the yield stress [Poirier, 1985]. It is worth noting that most of the experiments from Figure 13 differ from mechanical tests at constant strain rate which provide a measure of the yield stress at a given pressure, temperature, and imposed strain rate. In these experiments, strain rate and pressure cannot be decoupled, and therefore, we use a more general definition of the yield stress.

[41] As seen on Figure 13, several experiments, including this one, observe a similar behavior of the uniaxial stress in polycrystalline MgO at low pressure. It increases linearly with pressure with $dt/dP \approx 0.5\text{--}0.85$ up to a maximum pressure, function of the experiment, after which it saturates. Results from Meade and Jeanloz [1988] and Duffy *et al.* [1995] show a much smoother increase of the uniaxial stress with pressure. Table 3 summarizes the maximum values of uniaxial stress obtained in different experiments on polycrystalline MgO and the pressures at which they were obtained. In these experiments, we obtain a value of t

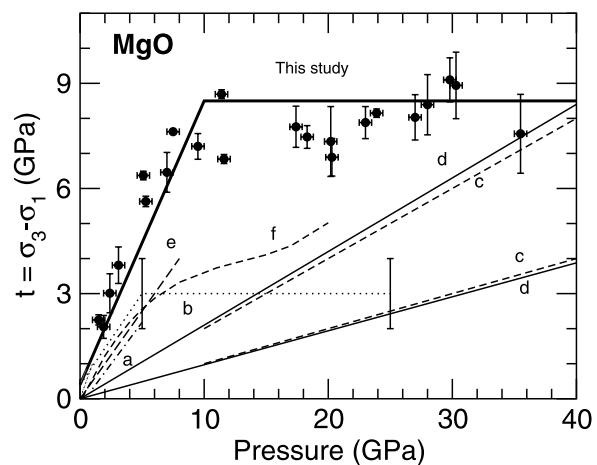


Figure 13. Uniaxial stress component in MgO measured in this study (thick solid line) compared with previous measurements from Bridgman [1937] (dot-dashed line, a), Kinsland and Bassett [1977] (dotted line, b), Meade and Jeanloz [1988] (dashed line c), Duffy *et al.* [1995] (solid line, d), Weidner *et al.* [1994] (long-dashed line, e), and Uchida *et al.* [1996] (dashed line, f). Measurements from Paterson and Weaver [1970] fall between just above those of Bridgman [1937].

Table 3. Maximum Uniaxial Stress Component and Pressure at Which It Was Obtained in Polycrystalline MgO From Different Experiments^a

	P	$t = \sigma_3 - \sigma_1$
<i>Paterson and Weaver</i> [1970]	0.5	0.85
<i>Bridgman</i> [1937]	5	2.5
<i>Kinsland and Bassett</i> [1977]	5(±1)	3 ± 1
<i>Weidner et al.</i> [1994]	8	4.5(±1)
<i>Uchida et al.</i> [1996]	20	5
<i>Meade and Jeanloz</i> [1988]	40	8
<i>Meade and Jeanloz</i> [1988]	40	4
<i>Duffy et al.</i> [1995]	100	20
<i>Duffy et al.</i> [1995]	220	>22
This experiment	10(±1)	8.5(±1)

^aStress component $t = \sigma_3 - \sigma_1$ and pressure are in GPa.

of 8.5(±1) GPa at 10(±1) GPa that is about twice larger than other observations.

[42] Several observations can explain the apparent disagreement between these data. First of all, the yield strength is an upper bound for the uniaxial stress, and it is reached only if the material deforms plastically. For the case of opposed anvil geometry such as the diamond anvil cell, this limit is not always reached between the anvil tips, as shown by finite element modeling [*Merkel et al.*, 2000]. The second effect that has to be taken in consideration is that the yield stress actually depends on the stress history of the polycrystalline sample, and is increased by an augmentation of the dislocation density. In our experiments, the uniaxial stress increases drastically up to a pressure of about 10(±1) GPa, after which the increase is much smoother. It can be noticed that this coincides with a change of slope in the curve of the macroscopic deformation of the sample with pressure (Figure 4), changes in the evolution of the texture sharpness with pressure (Figure 11), and the phase transition in the companion Fe sample. Therefore, we infer that there must have been stress hardening in our sample, because of an increase in dislocation density, up to a pressure of about 10(±1) GPa, after which it either stopped or slowed down drastically.

[43] No general conclusion about the evolution of a polycrystalline yield stress of MgO with pressure can be drawn from these experiments. However, for our sample, we observed an uniaxial stress component of about 8.5(±1) GPa at 10(±1) GPa, that implies $\sigma_y \geq 8.5$ GPa at pressures greater than 10 GPa, but this value of σ_y probably includes effects of stress hardening.

4.2. Texture Evolution

[44] The observed texture pattern is comparatively simple with a maximum at [100] in the inverse pole figure; the result can be described as a single fiber component 100 (Figure 12). In experiment 1, the texture increases systematically with pressure and reaches a saturation at 20 GPa with a very high maximal value in the inverse pole figure of over 9 m.r.d. and a corresponding texture index of 2.8. In experiment 2, the texture increases with pressure and reaches saturation at about 12 GPa with a maximum in the inverse pole figure of 3.07 m.r.d. and a texture index of 1.3. During unloading the texture is preserved. Differences between the two experiments are attributed to two factors. The grain size distribution may differ between the two

samples, although the average grain size was always less than 1 μm according to visual observations. A small grain size may cause grain boundary sliding and randomization. But the different disposition of the MgO and companion Fe samples might also have this effect. In experiment 1, the MgO and Fe sample were contiguous, unlike experiment 2 where the MgO sample completely surrounded the Fe. This might explain why in experiment 2, the evolution of texture in MgO stopped with the phase transition of the iron from bcc to hcp at 12 GPa.

[45] The (100) texture is similar to that observed in previous compression experiments on MgO [*Meade and Jeanloz*, 1988] but different from other phases with NaCl structure (e.g., halite [*Kern and Braun*, 1973; *Franssen and Spiers*, 1990], LiF [*Kruger and Bowman*, 1996], PbS [*Siemes and Hennig-Michaeli*, 1985]), which generally display two components, a (110) fiber connected with a (100) fiber.

[46] The 100 (cube) texture has been observed after recrystallization, both in extension [*Skrotzki and Welch*, 1983] and compression but our room temperature samples are likely to experience minimal diffusion and show no indication of grain growth. A cube texture could also be expected to develop during compaction if the original fragments were platy parallel to the {100} cleavage. However, there is no evidence that the original grains were platy rather than equiaxed, and the main texture development occurred after compaction. Accordingly, it is reasonable to argue that preferred orientation is due to deformation by slip. In this case the interpretation of deformation mechanisms is aided by comparing the experimental textures with simulated textures based on polycrystal plasticity theory.

4.3. Polycrystal Plasticity

[47] The classic theory of *Taylor* [1938] has been extensively applied to the prediction of plastic deformation of single-phase cubic metallic polycrystals (for reviews, see, e.g., *Kocks et al.* [1998]). This approach assumes homogeneous strain (compatibility) and requires all crystals to deform at the same rate. However, this behavior is not always observed, particularly in low-symmetry minerals where some orientations deform more easily than others to maintain stress equilibrium. In real materials both compatibility and equilibrium need to be maintained, resulting in heterogeneous deformation at the local intracrystalline scale which is still difficult to model numerically and has so far only been attempted for cubic metals with finite element methods [*Mika and Dawson*, 1999]. In recent years, several less sophisticated approaches to model heterogeneous deformation of anisotropic polycrystals have been developed. One is the viscoplastic self-consistent (VPSC) method that is based on regarding each grain as an inclusion embedded in an homogeneous equivalent medium, having the average properties of the polycrystal [*Molinari et al.*, 1987; *Tomé and Canova*, 1998]. This method has been used to predict texture development in various minerals (for a review, see *Wenk* [1999]).

[48] Most relevant for this investigation are simulations of texture development for halite [*Chin*, 1973; *Chin and Mammel*, 1973; *Siemes*, 1974; *Wenk et al.*, 1989] (R. A. Lebensohn et al., Heterogeneous deformation and texture development in halite: Modeling with finite element and

Table 4. Slip Systems, Critical Resolved Shear Stress Ratios (CRSS), and Hardening Parameters Used in the Simulations

Slip System	CRSS ratio	Hardening Parameter
{110} <110>	1	2
{111} <110>	10	2
{100} <011>	10	2

self-consistent approaches, submitted to *Tectonophysics*, 2002, hereinafter referred to as Lebensohn et al., submitted manuscript, 2002.). Simulations for halite are rather extraordinary because Taylor and VPSC predicted a very different deformation behavior, particularly for deformation in axial extension. The reason for this difference is that halite, though a mineral with cubic crystal structure, has several slip modes with different relative threshold stresses that vary with temperature and strain rate. In the case of halite at low temperature the {110}<110> slip mode is soft and the {100}<011> and {111}<110> slip modes are much harder [Carter and Heard, 1970; Strotzki and Haasen, 1981]. However, activation of only the soft system does not satisfy the von Mises criterion [von Mises, 1928] for an arbitrary deformation. Any combination of soft {110} slip systems is unable to accommodate shears of the elementary cube and therefore a combination of hard {100} and {111} systems become activated. Chin and Mammel [1973] discussed the influence of slip systems on texture development in a qualitative way and suggest that {110} slip compression axes rotate toward (100), whereas with {100} slip they rotate toward (110).

[49] There is little information on deformation mechanisms for MgO. The few studies that exist indicate that slip systems similar to those in halite deformed at low temperature are active, but the plastic anisotropy is even more extreme with {110}<110> being by far the easiest system [Weaver and Paterson, 1969; Paterson and Weaver, 1970; Skrotzki and Haasen, 1984; Meade and Jeanloz, 1988; Foitzik et al., 1989]. Based on these results, we assumed a high plastic anisotropy with hard slip modes [i.e., the {100} and {111} modes being 10 times harder than the {110} soft mode] (Table 4).

[50] In order to simulate texture evolution in these deformation experiments on MgO we have used both the Taylor and the self-consistent approaches as implemented in the polycrystal plasticity method of Lebensohn and Tomé [1994]. An initial assembly of 2000 randomly oriented grains were deformed in axial compression with 2.5% strain increments to a total von Mises strain of 100%. A linear hardening law was used with a hardening coefficient (stress/strain slope) of 2. The rate-sensitivity of the material was taken as $m = 0.05$ (stress exponent $n = 20$) as determined by Paterson and Weaver [1970]. Previous studies showed that Taylor and self-consistent simulations give very different results [Wenk et al., 1989] (Lebensohn et al., submitted manuscript, 2002). In Taylor simulations the hard {100} system is the most active in order to enable compatibility, whereas in self-consistent simulations all deformation occurs on the soft {110} system. The resulting textures are different. As in previous simulations Taylor simulations (not shown) show in inverse pole figures a maximum at (110) with a broad shoulder toward (100). Self-consistent simulations (Figure

15) show a single maximum at (100) that can be directly compared with the experimental inverse pole figures in Figure 12.

[51] Some statistical considerations need to be clarified for comparing the experimental and simulated textures to get an independent estimation of strain. We obtained a continuous orientation distribution from discrete orientations in the simulations by entering individual orientations into $5^\circ \times 5^\circ \times 5^\circ$ cells of the ODF. These cells were then smoothed with a Gauss filter. From the smoothed ODF, inverse pole figures were calculated, which are represented as contoured diagrams. The texture strength (expressed as the texture index F_2 and as maximum pole densities) depends on the smoothing, as well as on the number of orientations [Matthies and Wagner, 1996]. In Figure 14 we show the evolution of F_2 with deformation for different conditions. While there is some uncertainty, 2000 grains and a 7.5° Gauss filter reasonably represent the experimental conditions. A texture index between 1.5 and 2 corresponds to a 50–75% von Mises strain.

[52] While the Taylor texture (not shown) is very different from that observed in experiment, the self-consistent texture with a single fiber component at (100) is very similar to that observed in the experiments (Figure 15). In the simulations the maximum increases from 1.8 at 25% strain to 3.0 at 50%, 5.7 at 75% and 10.7 at 100%. {110}<110> is the only active slip system. If the CRSS ratio is reduced from 10 to below 5, harder slip systems become active, and below 2 the self-consistent texture pattern resembles that observed with the Taylor approach. Obviously, deformation that only activates the {110} system results in high local incompatibilities, which have to be accommodated by other mechanisms such as grain boundary sliding. Unfortunately we have no information on the microstructures that develop at high pressure in these experiments and therefore this issue cannot be resolved.

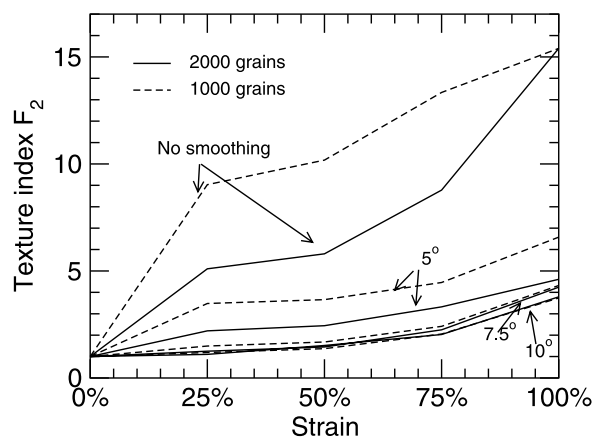


Figure 14. Texture index calculated in the self-consistent simulations as a function a strain for different statistical parameters. Dashed and solid lines are calculations for 1000 and 2000 grains, respectively. For both hypotheses, the ODF was calculated without smoothing or with a 5° , 7.5° , and 10° Gauss filter. Results with 2000 grains and a 7.5° Gauss filter were used for comparison with experimental results.

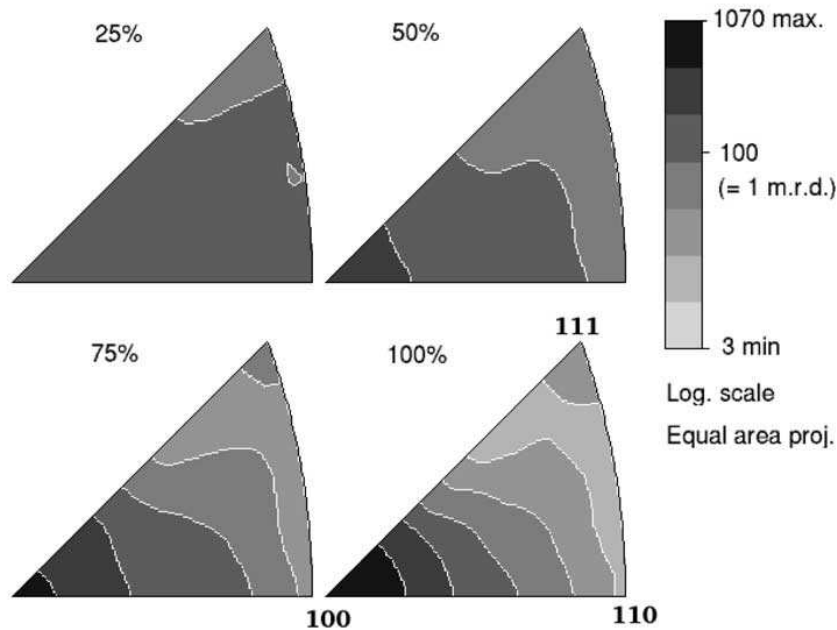


Figure 15. Inverse pole figures illustrating simulated texture development in MgO for 20°C conditions after 25, 50, 75, and 100% strain in axial compression calculated with the viscoplastic self-consistent model.

[53] We have attempted many conditions and slip systems with both models but, except for self-consistent solutions with $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ models, we could not reproduce the observed texture. We conclude that the $\{110\}$ slip system is the only significantly active slip system in MgO at high pressure and ambient temperature.

4.4. Elastic Anisotropy

[54] Understanding the evolution of elastic anisotropy of deep Earth's minerals with increasing pressure and temperature is of fundamental importance for the understanding of the seismic anisotropy of the Earth's interior [Mainprice *et al.*, 2000]. For cubic materials, it is convenient to express the single crystal anisotropy in terms of the Zener ratio which is the ratio of the shear moduli in the (100) and (110) planes in the [100] direction,

$$Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} = \frac{2(S_{11} - S_{12})}{S_{44}} \quad (21)$$

For elastically isotropic materials, we have $Z = 1$. Under the Reuss approximation, Z can be directly measured from radial diffraction experiments, without the use of any assumed bulk property [Singh *et al.*, 1998a; Duffy *et al.*, 1999b; Merkel *et al.*, 2002].

[55] In our experiments, and under the Reuss approximation, Z decreases from its ambient pressure value of 1.546 and saturates at about 0.9 (± 0.2) at highest pressures, in agreement with measurements from Brillouin spectroscopy [Zha *et al.*, 2000; Sinogeikin and Bass, 2000]. Calculations under the Hill-average provides similar results, increasing the scatter in the data and the anisotropy

(Figure 16). Theoretical calculations [Mehl *et al.*, 1986; Karki *et al.*, 1999] predict a continuous decrease in Z with increasing pressures. Observation on the hkl -dependence of the lattice strains in conventional diffraction experiments

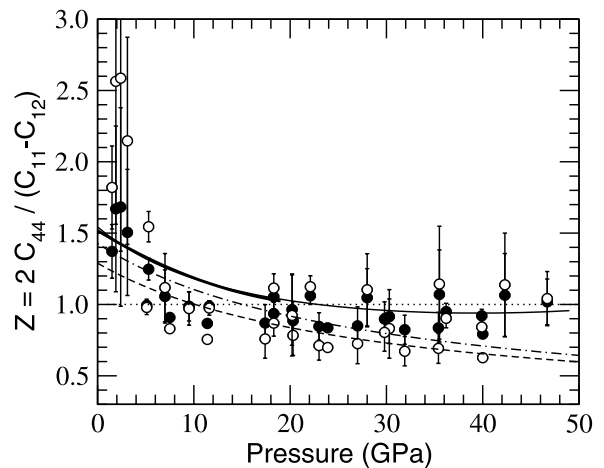


Figure 16. Elastic anisotropy in MgO expressed with the Zener ratio Z . Results from these experiments calculated under the Reuss bound (solid circles) and Hill average (open circles), Brillouin spectroscopy to 19 GPa from Sinogeikin and Bass [2000] (thick solid line) and to 55 GPa from Zha *et al.* [2000] (thin solid line), and first principles calculations from Mehl *et al.* [1986] (dotted line) and Karki *et al.* [1999] (dot-dashed line) are indicated.

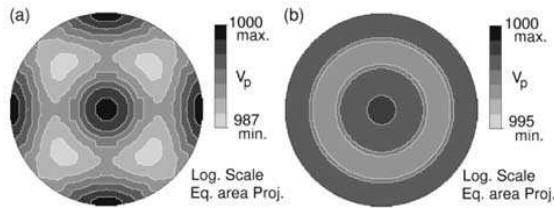


Figure 17. P wave velocity surfaces at 47 GPa. (a) Single crystal velocity surface (b) Velocity surface for the experimental texture measured in this experiment.

such as *Duffy et al.* [1995] and *Speziale et al.* [2001] or radial diffraction experiment [*Uchida et al.*, 1996] require an anisotropy less than 1 at high pressure, with a change in the sign of the anisotropy between 3 and 10 GPa. This is not inconsistent with the results presented here, that show an anisotropy roughly lower than 1 at high pressure, with a change of sign around 8 GPa.

[56] Figure 17 shows the P wave velocity surfaces at 47 GPa for an MgO single crystal and for the polycrystal with the experimental texture from Figure 12 calculated with the single crystal elastic moduli at this pressure. In the case of the aggregate, the velocity surface displays the symmetry of the sample and is axially symmetric. There are two trends: with increasing pressure the texture increases; however, at the highest pressures the single crystal-elastic anisotropy decreases, resulting in a reduced aggregate anisotropy.

4.5. Implications for the Lower Mantle

[57] Magnesioiwüstite is generally believed to be the second most abundant mineral in the Earth's lower mantle. Therefore, understanding the elasticity and rheology of the pure MgO end-member can yield important information about this region of the planet. For cubic materials, single crystal elastic anisotropy and seismic anisotropy can be conveniently related through the anisotropy factor A , defined as

$$A = \frac{2C_{44} + C_{12}}{C_{11}} - 1 \quad (22)$$

For an isotropic material, A equals zero. The anisotropies of the P, S1, and S2 waves are then given by [e.g., *Karki et al.*, 1997]

$$A_P = \frac{2A}{3}, \quad A_{S1} = -\frac{A}{2} \quad \text{and} \quad A_{S2} = -\frac{3A}{8} \quad (23)$$

These experiments (consistent with Brillouin measurements [*Zha et al.*, 2000]) indicate a decrease in A from its value of 0.36 at ambient conditions to $-0.05(\pm 0.10)$ at 45 GPa, giving an almost elastically isotropic material at deep mantle pressures. However, zero pressure measurements of the temperature dependence of the elastic moduli of MgO predict an increase of A to 0.77 at 1800 K [*Isaak et al.*, 1989]. Therefore, there is a competing effect of pressure and temperature on the single crystal elastic anisotropy of MgO that could lead to significant anisotropy under lower mantle conditions.

[58] In order to estimate the elastic moduli of MgO at high pressure and temperature, we carry a second-order

polynomial extrapolation. We used the pressure and temperatures derivatives from this analysis and *Isaak et al.*'s [1989], respectively. Cross pressure and temperature derivatives have been measured at 8 GPa and between 300 and 1500 K [*Chen et al.*, 1998] but they were not fitted with the same pressure derivatives and are not consistent with this analysis, thus they are not used here. The data fitted ranges between 0 and 47 GPa at 300 K and 300 to 1800 K at ambient pressure. Therefore we feel confident with an extrapolation between 660 km (24 GPa, 1900–2300 K) to about 1660 km depth (70 GPa, 2300–2700 K). This is shown in Figure 18 for the warm and cold geotherms used by *Gillet et al.* [2000]. The anisotropy factor A varies from $0.115(\pm 0.010)$ at 670 km to $0.180(\pm 0.005)$ at 1660 km with a minimum of $0.050(\pm 0.010)$ at 1050 km. Moreover, *Chen et al.* [1998] showed that neglecting temperature derivative of the pressure derivatives underestimates the elastic anisotropy of MgO. Thus, a fairly high single crystal elastic anisotropy of MgO under lower mantle conditions is expected.

[59] The influence of iron substitution on the single-crystal elastic anisotropy of (Mg, Fe)O magnesioiwüstite under lower mantle conditions remains to be examined directly by experiments. High P-T element partitioning experiments indicate that the amount of Fe present in (Mg, Fe)O in the lower mantle could range from around 10 to 45 mol % FeO [e.g., *Mao et al.*, 1997; *Andraut*, 2001, and references therein]. Ambient conditions measurements of elastic moduli show that A is essentially constant from pure periclase end-member to compositions with ~25% FeO, but then decreases sharply with the FeO end-member being nearly isotropic [*Jacobsen et al.*, 2002]. Thus there are three competing effects of pressure, temperature and composition for the anisotropy of magnesioiwüstite. The anisotropy tends to decrease with increasing iron content and increasing pressure, while it increases with temperature. Such conclusions may have to be modified if (Mg, Fe)O undergoes phase transformations at high pressure and temperature [*Mao et al.*, 1996; *Dubrovinsky et*

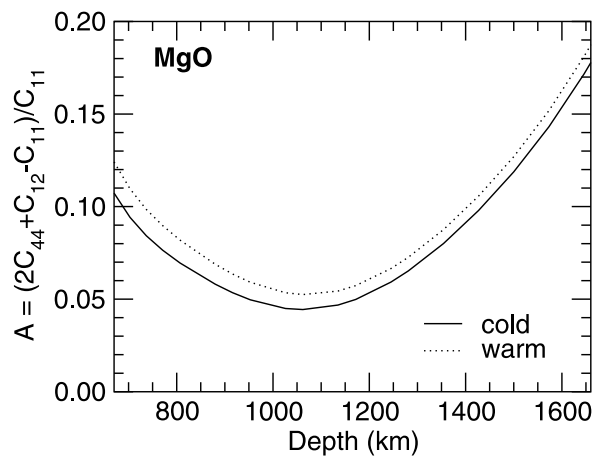


Figure 18. Elastic anisotropy of MgO under the conditions of the upper part of the lower mantle for a cold ($T = 1900$ K at 670 km, solid line) and a warm ($T = 2300$ K at 670 km, dotted line) average lower mantle geotherm.

al., 2000]. This study focused on the high-pressure properties of pure MgO to establish trends for the simple end-member. Additional work, using the techniques presented here, is required to determine the deformation mechanisms and elastic anisotropy of magnesiowüstite under lower mantle conditions.

[60] As for the anisotropy of an aggregate, our deformation experiments on MgO show the development of a very large degree of preferred orientation with increasing pressure. Although we did not measure strain rates, it was observed that 10 to 20 min were needed to stabilize the stress conditions after each increase of load. Therefore, we estimate that the time range of the experiments was about 10^3 s and that our strain rates are on the order of 10^{-3} s $^{-1}$. Extrapolating our observations to deep Earth conditions (in terms of strain rates and temperature), we infer that a noticeable anisotropy could develop in polycrystalline MgO under lower mantle conditions.

[61] The possibility that different slip systems operate at high temperature at these pressures needs to be considered. In NaCl other slip systems do become active as the homologous temperature is approached. In alkali halides there is a high plastic anisotropy at room temperature which decreases with increasing temperature [Strotzki and Haasen, 1981; Strotzki *et al.*, 1981]. This may also apply to MgO, though probably not as drastically, so that {110} slip still dominates. At the high temperatures and slow strain rates in the lower mantle, diffusive processes during recovery would alleviate heterogeneity and incompatibility due to activation of a single slip system. Ambient pressure experiments have demonstrated that the CRSS for the {110} and {100} slip systems decrease drastically between ambient temperature and 1500 K, but the plastic anisotropy (i.e., the difference between the CRSS) remains [Foitzik *et al.*, 1989]. Multianvil experiments on MgO at 8 GPa between 300 and 1200° showed a significant temperature dependence of the yield strength with an abrupt change at 500° [Weidner *et al.*, 1994]. This was explained by a change of deformation mechanism from dislocation glide to power law creep with increasing temperature and decreasing deviatoric stress. Deformation mechanisms may also be influenced by chemical composition. Simple shear experiments at 0.3 GPa and above 1000 K on magnesiowüstite by Stretton *et al.* [2001] produced texture patterns similar to those observed in fcc metals [e.g., Hughes *et al.*, 2000] suggesting that in this material, and at high temperature, many slip systems are active, including {111}<110>. Unfortunately simple shear texture patterns of cubic materials are rather insensitive to slip system activity. Therefore, further high P-T investigations of the rheology of MgO and magnesiowüstite of realistic mantle composition, as well as polyphase mixtures, are needed to establish deformation mechanisms and their relevance for the dynamic processes in the deep mantle.

5. Conclusions

[62] We have presented experimental methods to investigate the evolution of single crystal elastic moduli and anisotropy, polycrystal yield strength and deformation mechanisms at pressures relevant to the Earth's deep interior. Measurements are obtained in situ using diamond cell

synchrotron X-ray diffraction techniques. In this study, we applied this technique to MgO polycrystals to 47 GPa at room temperature. The results demonstrate the development of a strong texture with increasing pressure in this material. The elastic distortion of the lattice suggests that nonhydrostatic stresses reaches 8.5(±1) GPa and causes deformation of 50–100%. A quantitative comparison of experimental textures and results from polycrystal plasticity simulations suggests that {110}<110> is the only significantly active slip system at the conditions of these experiments.

[63] Although we may include effects of stress hardening because of an increased dislocation density, analysis of the low temperature yield strength suggests an increase from the ambient pressure value of 0.4 GPa to a minimum of 8.5(±1) GPa at 10(±1) GPa and higher pressures. The single crystal elastic anisotropy tends to decrease with pressure, with the material becoming almost elastically isotropic at pressures of about 50 GPa. However, a competing effect of pressure and temperature results in single crystal elastic anisotropy of MgO at lower mantle conditions. The anisotropy factor *A* decreases from 0.115(±0.010) at 670 km depth to 0.050(±0.010) at 1050 km depth and then increases again to 0.180(±0.005) at 1660 km depth.

[64] With this study we show the feasibility of the experimental study of deformation mechanisms, single crystal and polycrystal elastic moduli and anisotropy, as well as polycrystal strength at deep mantle pressures. This approach can now be extended to study the behavior at both high pressure and temperature. The same technique can also be used to study other mantle component, including the influence of iron substitution in (Mg, Fe)O magnesiowüstite and (Mg, Fe)SiO₃ perovskite, as well as deformation of composites of the two minerals. Such experiments will provide information about deformation mechanisms and mechanical properties of minerals in the deep Earth that are a prerequisite for realistic geodynamic models.

[65] **Acknowledgments.** The authors are grateful to Emmanuel Soignar for assistance during the experiment, Patrick Cordier for comments on the manuscript, and Tom Duffy and David Mainprice for useful reviews. This work was supported by NSF, DOE, the Center for High Pressure Research, the W.M. Keck Foundation, and the CNRS-INSU program "Intérieur de la Terre." H. R. W. acknowledges support from NSF (EAR 99-02866), IGPP-LANL, the UC Education Abroad Program, and the A. von Humboldt Foundation. He appreciates the hospitality while visiting ENS-Lyon during a sabbatical leave.

References

- Andraut, D., Evaluation of (Mg, Fe) partitioning between silicate perovskite and magnesiowüstite up to 120 GPa and 2300 K, *J. Geophys. Res.*, *106*, 2079–2087, 2001.
- Bridgman, P. W., Shearing phenomena at high pressures, particularly in inorganic compounds, *Proc. Am. Acad. Sci.*, *71*, 387–460, 1937.
- Carter, N. L., and H. C. Heard, Temperature and rate dependent deformation of halite, *Am. J. Sci.*, *269*, 193–249, 1970.
- Chastel, Y. B., P. R. Dawson, H. R. Wenk, and K. Bennett, Anisotropic convection with implications for the upper mantle, *J. Geophys. Res.*, *98*, 17,757–17,771, 1993.
- Chen, G., R. C. Liebermann, and D. J. Weidner, Elasticity of single crystal MgO to 8 gigapascals and 1600 kelvins, *Science*, *280*, 1913–1916, 1998.
- Chin, G. Y., A theoretical examination of the plastic deformation of ionic crystals, I, Maximum work analysis for slip on {110}<110> and {100}<110> systems, *Metall. Trans.*, *4*, 329–333, 1973.
- Chin, G. Y., and W. L. Mammel, A theoretical examination of the plastic deformation of ionic crystals, II, Analysis of uniaxial deformation and axisymmetric flow for slip on {110}<110> and {100}<110> systems, *Metall. Trans.*, *4*, 335–340, 1973.

- Cynn, H. C., and C. S. Yoo, Elasticity of tantalum to 105 GPa using a stress and angle-resolved X-ray diffraction, in *Science and Technology of High Pressure*, edited by M. Manghnani, W. Nellis, and M. F. Nicol, pp. 432–435, Univ. Press (India), Hyderabad, 2000.
- Davies, G. F., and A. M. Dziewonski, Homogeneity and constitution of the Earth's lower mantle and outer core, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 10, 336–343, 1975.
- Dewaële, A., G. Fiquet, D. Andrault, and D. Häusermann, P-V-T equation of state of periclase from synchrotron radiation measurements, *J. Geophys. Res.*, 105, 2869–2877, 2000.
- Dubrowski, L. S., N. A. Dubrovinskaia, S. K. Saxena, H. Annersten, E. Hälenius, H. Harryson, F. Tutti, S. Rekhii, and T. LeBihan, Stability of ferropiclase in the lower mantle, *Science*, 289, 430–432, 2000.
- Duffy, T. S., and T. J. Ahrens, Sound velocities at high pressure and temperature and their geophysical implications, *J. Geophys. Res.*, 97, 4503–4520, 1992.
- Duffy, T. S., R. J. Hemley, and H. K. Mao, Equation of state and shear strength at multimegabar pressures: Magnesium oxide to 227 GPa, *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1371–1374, 1995.
- Duffy, T. S., G. Shen, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Ma, H. K. Mao, R. J. Hemley, and A. K. Singh, Lattice strains in gold and rhenium under non-hydrostatic compression to 37 GPa, *Phys. Rev. B*, 60, 1–10, 1999a.
- Duffy, T. S., G. Shen, J. Shu, H. K. Mao, R. J. Hemley, and A. K. Singh, Elasticity, shear strength and equation of state of molybdenum and gold from X-ray diffraction under nonhydrostatic compression to 24 GPa, *J. Appl. Phys.*, 86, 1–8, 1999b.
- Fiquet, G., Mineral phases of the earth's mantle, *Z. Kristallogr.*, 216, 248–271, 2001.
- Foitzik, A., W. Skrotzki, and P. Haasen, Correlation between microstructure, dislocation dissociation and plastic anisotropy in ionic crystals, *Mater. Sci. Eng.*, A113, 399–407, 1989.
- Franssen, R. C. M. W., and C. J. Spiers, Deformation of polycrystalline salt in compression and in shear at 250–350°C, in *Deformation Mechanisms. Rheology and Tectonics*, Geol. Soc. London, Spec. Publ., vol. 45, edited by R. J. Knipe and E. H. Rutter, pp. 201–213, Geol. Soc., London, 1990.
- Gillet, Ph., I. Daniel, F. Guyot, J. Matas, and J. C. Chervin, A thermodynamical model for MgSiO₃-perovskite derived from pressure, temperature and volume dependence of Raman mode frequencies, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 117, 361–384, 2000.
- Gnäupel-Herold, T., P. C. Brand, and H. J. Prask, The calculation of single crystal elastic constants for cubic crystal symmetry from powder diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.*, 31, 929–935, 1998.
- Hammerley, A. P., Fit2d: V9.129 reference manual v3.1, *Internal Rep. ESRF98HA01*, ESRF, Grenoble, France, 1998.
- Heidelbach, F., C. Riekel, and H. R. Wenk, Quantitative texture analysis of small domains with synchrotron radiation X-rays, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 841–849, 1999.
- Heinz, D. L., and R. Jeanloz, Temperature measurement in the laser heated diamond anvil cell, in *High Pressure Researches in Mineral Physics*, edited by M. H. Manghnani and Y. Syono, pp. 113–127, AGU, Washington, D. C., 1987.
- Howard, C. J., and E. H. Kisi, Measurement of single-crystal elastic constants by neutron diffraction from polycrystals, *J. Appl. Crystallogr.*, 32, 624–633, 1999.
- Hughes, D. A., R. A. Lebensohn, H. R. Wenk, and A. Kumar, Stacking fault energy and microstructure effects on torsion texture evolution, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 456, 921–953, 2000.
- Isaak, D. G., O. L. Anderson, and T. Goto, Measured elastic moduli of single crystal MgO up to 1800 K, *Phys. Chem. Miner.*, 16, 704–713, 1989.
- Isaak, D. G., R. E. Cohen, and M. E. Mehl, Calculated elastic constants and thermal properties of MgO at high pressures and temperatures, *J. Geophys. Res.*, 95, 7055–7067, 1990.
- Jacobsen, S. D., H. J. Reichmann, H. A. Spetzler, S. J. Mackwell, J. R. Smyth, R. J. Angel, and C. A. McCammon, Structure and elasticity of single-crystal (Mg, Fe)O and a new method of generating shear waves for gigahertz ultrasonic interferometry, *J. Geophys. Res.*, 107, 2037, doi:10.1029/2001JB000490, 2002.
- Karato, S., and P. Li, Diffusion creep in perovskite: Implications for the rheology of the lower mantle, *Science*, 255, 1238–1240, 1992.
- Karki, B. B., L. Stixrude, S. J. Clark, M. C. Warren, G. J. Ackland, and J. Crain, Structure and elasticity of MgO at high pressure, *Am. Mineral.*, 82, 51–60, 1997.
- Karki, B. B., R. M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, and S. Baroni, First-principles determination of elastic anisotropy and wave velocities of MgO at lower mantle conditions, *Science*, 286, 1705–1707, 1999.
- Kern, H., and G. Braun, Deformation und Gefügeregelung von Steinsalz im Temperaturbereich 20–200 °C, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 40, 169–181, 1973.
- Kinsland, G. L., and W. A. Bassett, Strength of MgO and NaCl polycrystals to confining pressures of 250 kbar at 25 °C, *J. Appl. Phys.*, 48, 978–984, 1977.
- Kocks, F. U., C. Tomé, and H. R. Wenk, *Texture and Anisotropy: Preferred Orientations and Their Effects on Material Properties*, Cambridge Univ. Press, New York, 1998.
- Kruger, K. L., and K. J. Bowman, A comparison of texture development in plane strain and axisymmetrically compressed lithium fluoride, in *Proceedings of the Eleventh International Conference on Textures of Materials (ICOTOM 11)*, edited by Z. Liang, L. Zuo, and Y. Chu, pp. 998–1003, Int. Acad. Publ., Beijing, 1996.
- Lebensohn, R. A., and C. N. Tomé, A self-consistent visco-plastic model: Calculation of rolling textures of anisotropic materials, *Mater. Sci. Eng.*, A, 175, 71–82, 1994.
- Li, P., S. Karato, and Z. Wang, High-temperature creep in fine-grained polycrystalline CaTiO₃, an analogue material of (Mg, Fe)SiO₃ perovskite, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 95, 19–36, 1996.
- Mainprice, D., G. Barruol, and W. Ben Ismail, The seismic anisotropy of the earth's mantle: From single crystal to polycrystal, in *Earth's Deep Interior: Mineral Physics and Tomography From the Atomic to the Global Scale*, edited by S. Karato et al., pp. 237–264, AGU, Washington, D. C., 2000.
- Mao, H. K., J. Shu, Y. Fei, J. Hu, and R. J. Hemley, The wüstite enigma, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 96, 135–145, 1996.
- Mao, H. K., G. Shen, and R. J. Hemley, Multivariable dependence of Fe-Mg partitioning in the lower mantle, *Science*, 278, 2098–2100, 1997.
- Mao, H. K., J. Shu, G. Shen, R. J. Hemley, B. Li, and A. K. Singh, Elasticity and rheology of iron above 220 GPa and the nature of the earth's inner core, *Nature*, 396, 741–743, (Correction, *Nature*, 399, 280, 1999), 1998.
- Matthies, S., and F. Wagner, On a 1/n law in texture related single orientation analysis, *Phys. Status Solidi*, 196, 1996.
- Matthies, S., S. Merkel, H. R. Wenk, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Effects of texture on the high pressure elasticity of iron from X-ray diffraction, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 194, 201–212, 2001.
- Meade, C., and R. Jeanloz, Yield strength of MgO to 40 GPa, *J. Geophys. Res.*, 93, 3261–3269, 1988.
- Meade, C., P. G. Silver, and S. Kanshima, Laboratory and seismological observations of lower mantle isotropy, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 1293–1296, 1995.
- Mehl, M. J., R. J. Hemley, and L. L. Boyer, Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides, *Phys. Rev. B*, 33, 8685–8696, 1986.
- Merkel, S., R. J. Hemley, H. K. Mao, and D. M. Teter, Finite element modeling and ab-initio calculations of megabar stresses in the diamond anvil cell, in *Science and Technology of High Pressure Research*, edited by M. Manghnani, W. J. Nellis, and M. F. Nicol, pp. 68–73, Univ. Press (India), Hyderabad, 2000.
- Merkel, S., A. P. Jephcoat, J. Shu, H. K. Mao, Ph. Gillet, and R. J. Hemley, Equation of state, elasticity and shear strength of pyrite under high pressure, *Phys. Chem. Miner.*, 29, 1–9, 2002.
- Mika, D. P., and P. R. Dawson, Polycrystal plasticity modeling of intracrystalline boundary textures, *Acta Mater.*, 47, 1355–1369, 1999.
- Molinari, A., G. R. Canova, and S. Ahzi, A self-consistent approach of the large deformation polycrystal viscoplasticity, *Acta Metall.*, 35, 2983–2994, 1987.
- Paterson, M. S., and C. W. Weaver, Deformation of polycrystalline MgO under pressure, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 463–471, 1970.
- Poirier, J. P., *Creep of Crystals*, Cambridge Univ. Press, New York, 1985.
- Poirier, J. P., and G. D. Price, Primary slip system of ϵ -iron and anisotropy of the Earth's inner core, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 110, 147–156, 1999.
- Reichmann, H. J., R. J. Angel, H. Spetzler, and W. A. Bassett, Ultrasonic interferometry and X-ray measurements on MgO in a new diamond anvil cell, *Am. Mineral.*, 83, 1357–1360, 1998.
- Shen, A. H., H. J. Reichmann, G. Shen, R. J. Angel, W. A. Bassett, and H. Spetzler, GHz ultrasonic interferometry in a diamond anvil cell: P-wave velocities in periclase to 4.4 GPa and 207°C, in *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*, edited by M. Manghnani and T. Yagi, pp. 71–77, AGU, Washington, D. C., 1998.
- Siemes, H., Anwendung der Taylortheorie auf die Regelung von kubischen Mineralen, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 43, 149–157, 1974.
- Siemes, H., and V. Hennig-Michaeli, Ore minerals, in *Preferred Orientations in Deformed Metals and Rocks: An Introduction to Modern Texture Analysis*, edited by H. R. Wenk, pp. 335–360, Academic, San Diego, Calif., 1985.
- Singh, A. K., The lattice strains in a specimen (cubic system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil device, *J. Appl. Phys.*, 73, 4278–4286, 1993.
- Singh, A. K., C. Balasingh, H. K. Mao, R. J. Hemley, and J. Shu, Analysis of lattice strains measured under non-hydrostatic pressure, *J. Appl. Phys.*, 83, 7567–7575, 1998a.

- Singh, A. K., H. K. Mao, J. Shu, and R. J. Hemley, Estimation of single crystal elastic moduli from polycrystalline X-ray diffraction at high pressure: Applications to FeO and iron, *Phys. Rev. Lett.*, *80*, 2157–2160, 1998b.
- Sinogeikin, S. V., and J. D. Bass, Single crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin spectroscopy scattering in the diamond cell, *Phys. Earth Planet. Inter.*, *120*, 43–62, 2000.
- Sinogeikin, S. V., J. M. Jackson, B. O'Neil, J. W. Palko, and J. D. Bass, Compact high pressure cell for Brillouin scattering measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, *71*, 201–206, 2000.
- Skrotzki, W., and P. Haasen, Hardening mechanisms of ionic crystals on {110} and {100} slip planes, *J. Phys. (Paris)*, *42*, 119–148, 1981.
- Skrotzki, W., and P. Haasen, Plastic hardening of polycrystalline halides, in *Materials Research: Deformation of Ceramic Materials II*, edited by R. Treßler and R. Bradt, vol. 18, pp. 429–444, Plenum, New York, 1984.
- Skrotzki, W., and P. Welch, Development of texture and microstructure in extruded ionic polycrystalline aggregates, *Tectonophysics*, *99*, 47–61, 1983.
- Skrotzki, W., G. Frommeyer, and P. Haasen, Plasticity of polycrystalline ionic solids, *Phys. Status Solidi*, *A66*, 219, 1981.
- Speziale, S., C. S. Zha, T. S. Duffy, R. J. Hemley, and H. K. Mao, Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: Implications for the pressure-volume-temperature equation of state, *J. Geophys. Res.*, *106*, 515–528, 2001.
- Stixrude, L., Elasticity of mantle phases at high pressure and temperature, in *Earth's Deep Interior: Mineral Physics and Tomography From the Atomic to the Global Scale*, edited by S. Karato et al., pp. 201–213, AGU, Washington, D. C., 2000.
- Stretton, I., F. Heidelbach, S. Mackwell, and F. Langenhorst, Dislocation creep of magnesiowüstite ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$), *Earth Planet. Sci. Lett.*, *94*, 229–240, 2001.
- Taylor, G. I., Plastic strain in metals, *J. Inst. Met.*, *62*, 307–324, 1938.
- Tomé, C. N., and G. R. Canova, in *Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and Their Effect on Materials Properties*, edited by U. F. Kocks, C. N. Tomé, and H. R. Wenk, chap. 11, pp. 561–595, Cambridge Univ. Press, New York, 1998.
- Tullis, T. E., and J. Tullis, Experimental rock deformation techniques, in *Mineral and Rock Deformations: Laboratory Studies*, edited by B. E. Hobbs and H. C. Heard, pp. 297–324, AGU, Washington, D. C., 1986.
- Uchida, T., N. Funamori, T. Ohtani, and T. Yagi, Differential stress of MgO and Mg_2SiO_4 under uniaxial stress field: Variation with pressure, temperature, and phase transition, in *High Pressure Science and Technology*, edited by W. A. Trzeciowski, pp. 183–185, World Sci., River Edge, N. J., 1996.
- von Mises, R., Mechanik der plastischen Formänderung von Kristallen, *Z. Angew. Math. Mech.*, *8*, 161–185, 1928.
- Weaver, C. W., and M. S. Paterson, Deformation of cube-oriented MgO crystals under pressure, *J. Am. Ceram. Soc.*, *52*, 293–302, 1969.
- Weidner, D. J., Y. Wang, and M. T. Vaughan, Yield strength at high pressure and temperature, *Geophys. Res. Lett.*, *21*, 753–756, 1994.
- Wenk, H. R., A voyage through the deformed earth with the self-consistent model, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, *7*, 699–722, 1999.
- Wenk, H. R., G. R. Canova, A. Molinari, and H. Mecking, Texture development in halite: Comparison of Taylor model and self-consistent theory, *Acta Metall.*, *37*, 2017–2029, 1989.
- Wenk, H. R., S. Matthies, J. Donovan, and D. Chateigner, Beartex: A windows-based program system for quantitative texture analysis, *J. Appl. Crystallogr.*, *31*, 262–269, 1998.
- Wenk, H. R., S. Matthies, R. J. Hemley, H. K. Mao, and J. Shu, The plastic deformation of iron at pressures of the Earth's inner core, *Nature*, *405*, 1044–1047, 2000.
- Yoneda, A., Pressure derivatives of elastic constants of single crystal MgO and MgAl_2O_4 , *J. Phys. Earth*, *38*, 19–55, 1990.
- Zha, C. S., H. K. Mao, and R. J. Hemley, Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, *97*, 13,494–13,499, 2000.

P. Gillet and S. Merkel, Laboratoire des sciences de la Terre, École normale supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon, Cedex 07, France. (sebastien.merkel@ens-lyon.fr)

R. J. Hemley, H. K. Mao, and J. Shu, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Rd., NW, Washington, D. C. 20015, USA.

G. Shen, Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago and Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA.

H. R. Wenk, Department of Earth and Planetary Science, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.

Pour résumer :

- Les mesures de diffraction radiale permettent d'obtenir les modules élastiques de MgO jusqu'à 50 GPa à température ambiante.
- Ces valeurs sont en accord avec les résultats de spectroscopie Brillouin.
- Nous avons estimé une nouvelle limite inférieure de la limite élastique de MgO et son évolution avec la pression. Cette estimation est plus élevée que les résultats précédents.
- Une compression de MgO polycristallin aux pressions du manteau génère de fortes orientations préférentielles.
- Ces dernières sont compatibles avec un glissement le long du système $\{110\} \langle 1\bar{1}1 \rangle$.
- Ces observations suggèrent que le manteau inférieur, composé partiellement de MgO, pourrait présenter une anisotropie sismique significative.

Chapitre 12

La pérovskite, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$

12.1 Introduction

La pérovskite $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ est la phase la plus abondante dans le manteau inférieur. Sa première synthèse expérimentale remonte à [Liu \(1974\)](#) à 27-32 GPa, en utilisant une cellule diamant couplée à un système de chauffage laser. Depuis, la technique s'est beaucoup améliorée et la pérovskite peut être synthétisée en routine à des pressions de l'ordre de 23-24 GPa en cellules multi-enclumes. La structure de la pérovskite trempée à partir de ces synthèses est de type orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$, figure 12.1a). En tant que composant majeur du manteau inférieur, cette phase a donné lieu à une multitude d'études à haute pression et haute température. Par analogie à la pérovskite CaTiO_3 , on attendrait une transition vers une structure de plus haute symétrie (de type $Pm\bar{3}m$) à

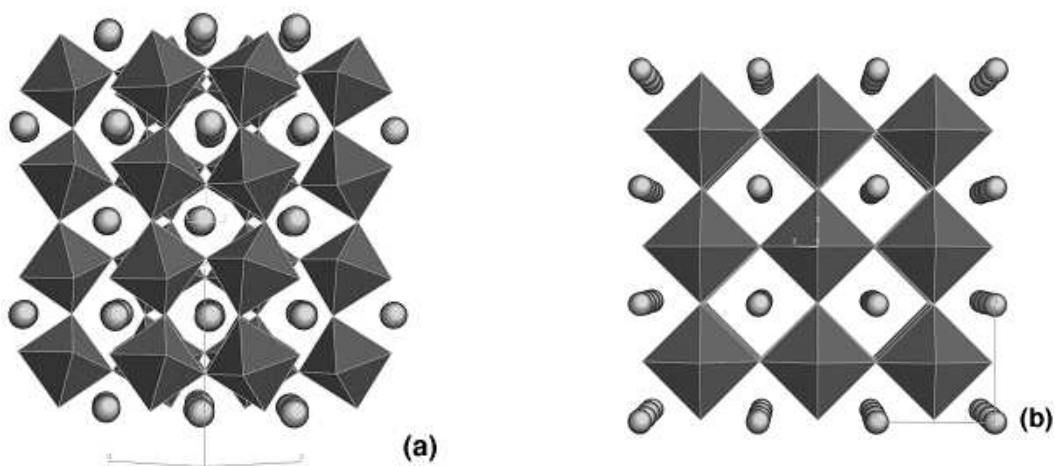


FIG. 12.1: Structure de la pérovskite MgSiO_3 (d'après [Fiquet, 2001](#)). (a) Structure orthorhombique. Les octaèdres sont constitués d'atomes de Si (au centre) et d'O (aux angles). Les ions magnésium sont représentés directement. (b) Structure cubique idéale.

TAB. 12.1: Paramètres thermoélastiques de l'équation de Mie-Grüneisen décrivant la compression de la pérovskite MgSiO₃ (d'après Fiquet *et al.*, 2000).

V_0	162.3 Å ³
K_0	259 GPa
K'_0	3.7 ± 0.2
θ_{D0}	1100 K
γ_0	1.42
q	1.4 ± 0.5

haute pression et haute température. Les résultats expérimentaux à ce sujet divergent. On pourra, par exemple, regarder les études de Wang *et al.* (1992), Fiquet *et al.* (1998, 2000) ou Shim *et al.* (2001). Dans tous les cas, les structures proposées sont très proches de la structure *Pbnm*. Je ne prendrai donc pas en compte les effets de cette hypothétique transition dans mon analyse.

L'équation d'état du pôle magnésien pur de la pérovskite a été étudiée sur un très large domaine de pression et température (jusqu'à 94 GPa et 2900 K pour Fiquet *et al.*, 2000), et on trouve les paramètres thermoélastiques du tableau 12.1. Pour les modules élastiques, les mesures expérimentales sont nettement plus difficiles. La structure orthorhombique impose en effet 9 modules élastiques indépendants. De plus, il est très difficile de synthétiser des cristaux de pérovskite de la qualité requise pour des mesures en spectroscopie Brillouin ou par ultrasons. On peut tout de même citer, pour MgSiO₃, les déterminations du jeu complet de modules élastiques à pression ambiante de Yeganeh-Haeri *et al.* (1989) et Yeganeh-Haeri (1994) et du module de cisaillement jusqu'à 8 GPa et 800 K de Sinelnikov *et al.* (1998). Parmi les études théoriques sur les propriétés de la pérovskite, citons le calcul des modules élastiques à haute pression et basse température de Wentzcovitch *et al.* (1998), des modules élastiques à haute pression et haute température de Oganov *et al.* (2001) et Kiefer *et al.* (2002) et des paramètres d'équation d'état de Karki *et al.* (2001b). On dispose aussi du modèle des propriétés thermodynamiques de la pérovskite sur tout le domaine de pression et température du manteau inférieur de Gillet *et al.* (2000) basé lui sur les mesures de variations de fréquence des modes Raman en fonction de la pression et de la température.

Les propriétés rhéologiques de la pérovskite (Mg,Fe)SiO₃ restent mal connues. En effet, son domaine de stabilité se trouve à haute pression et haute température, et les échantillons trempés sous conditions ambiantes ont tendance à se déstabiliser facilement. Les données actuelles sur les propriétés plastiques de la pérovskite restent limitées aux mesures de contrainte uniaxiale par la méthode du gradient de pression (p. 87) de Meade & Jeanloz (1990), de dureté par micro-indentation de Karato *et al.* (1990) et de texture de Meade *et al.* (1995). Parmi ces études, seule celle de Meade & Jeanloz (1990) sur la limite élastique présente des mesures *in-situ* à haute pression.

Du fait de l'impossibilité d'étudier directement la pérovskite silicatée dans les expériences de déformation conventionnelles, un grand nombre d'oxydes à structure pérovskite

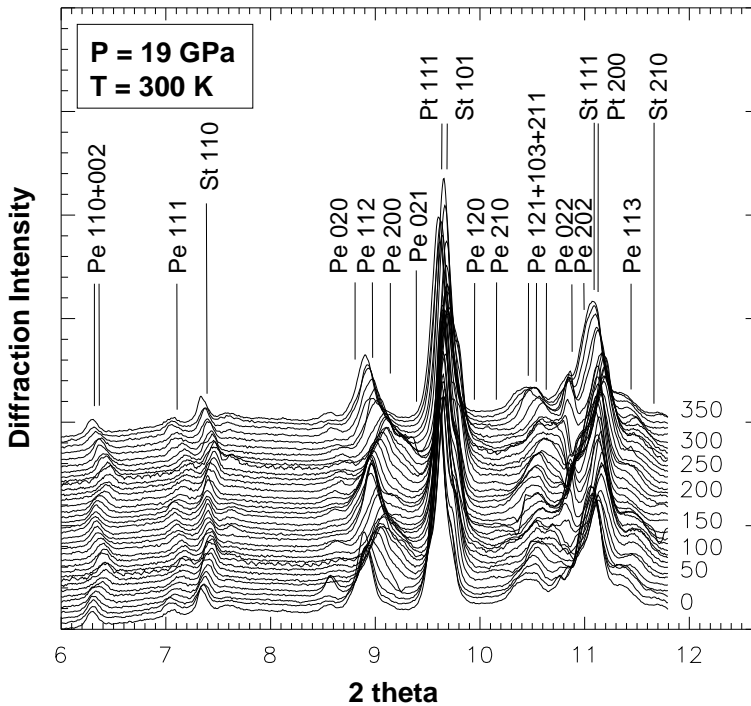


FIG. 12.2: Image de diffraction de l'expérience sur la pérovskite à 19 GPa découpée en domaines d'angle azimutal de largeur 10° . L'angle azimutal δ est indiqué à droite de la figure. Les phases présentes dans l'échantillon sont la pérovskite, le platine (calibrant de pression), et la stishovite (reste de synthèse). Le bruit de fond dû au joint entourant l'échantillon a été retiré (voir texte).

kite (BaTiO_3 , GaGeO_3 , KTaO_3 , KNbO_3 , CaTiO_3 , SrTiO_3) ont été étudiés dans l'espoir de définir un groupe isomécanique des pérovskites et d'en déduire les mécanismes de déformation et lois de fluage par analogie (voir Poirier *et al.*, 1983; Beauchesne & Poirier, 1989, 1990; Karato & Li, 1992; Wang *et al.*, 1993; Karato *et al.*, 1995; Besson *et al.*, 1996; Li *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1999, par exemple). Malheureusement, les lois de fluage et les configurations de dislocation obtenues varient entre les différentes pérovskites ce qui rend impossible la définition d'un tel groupe (Besson *et al.*, 1996).

Il apparaît donc que de notre compréhension de la rhéologie de la pérovskite silicatée $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ reste très limitée. C'est pourquoi nous avons décidé d'appliquer la méthode de la diffraction radiale à ce matériau, non pour chercher à déduire le jeu complet des 9 modules élastiques indépendants et leurs évolutions avec la pression, ce qui serait légèrement optimiste, mais pour apporter des nouvelles contraintes sur la limite élastique, le développement d'orientations préférentielles et donc les mécanismes de déformation de la pérovskite sous haute pression.

12.2 Description de l'expérience

Les expériences sur la pérovskite ont été réalisées sur la ligne ID-30 de l'ESRF à Grenoble, en utilisant un faisceau incident monochromatique (0.3738 \AA de longueur d'onde) parvenant sur l'échantillon au travers d'un tunnel percé dans un joint en béryllium et rempli d'un mélange de bore amorphe et de colle epoxy (figure 10.1, p. 124). Pour obtenir une contrainte uniforme sur tout l'échantillon, nous avons utilisé des diamants sans chan-

frein, avec des plats de 500 μm de diamètre, et une chambre à échantillon de 100 μm de diamètre.

L'échantillon de pérovskite (Mg,Fe)SiO₃, contenant approximativement 10% de fer, a été synthétisé par Y. Fei dans les presses multi-enclumes du Geophysical Laboratory. Dans le but d'obtenir une poudre à peu près homogène et de taille de grains suffisamment réduite, sans détruire la pérovskite, les échantillons ont été écrasés entre deux éléments en carbure de tungstène puis mélangés. Cette procédure permet d'obtenir des grains de taille raisonnable (de l'ordre de quelques microns) car la pérovskite est un matériau très cassant. La poudre de pérovskite a ensuite été chargée dans le joint, en plusieurs fois et en la comprimant légèrement à l'aide des diamants pour s'assurer du remplissage de la chambre. Nous avons ensuite ajouté quelques grains de rubis et une plaquette de platine polycristallin au dessus de la pérovskite pour la calibration de la pression.

Les images de diffraction ont été mesurées tout au long de l'augmentation en pression, de 0 à 32 GPa d'après la fluorescence du rubis, et lors de la décompression jusqu'à pression ambiante. Mais, lors de la compression, les données aux plus hautes pressions (au delà de 20 GPa) se sont révélées inutilisables. En effet, à haute pression et sous conditions non hydrostatiques, on observe un élargissement et une baisse d'intensité des pics de diffraction de la pérovskite qui deviennent difficilement discernables du signal environnant. Ce problème disparaît lors de la décompression. Certains résultats présentés ici indiquent donc un domaine de compression entre 0 et 19 GPa, alors qu'il est de 32 à 3 GPa en décompression.

Afin de réduire les effets du bruit de fond dus à l'environnement de l'échantillon, nous avons déplacé l'échantillon hors du faisceau incident et mesuré l'image de diffraction correspondante pour chaque point de pression. Après avoir été recentrées et nettoyées des effets de l'environnement (principalement le joint) les images de diffraction de l'échantillon ont été découpées en tranches d'angle azimutal de largeur 10°. La figure 12.2 montre l'ensemble de spectres déduits à 19 GPa pour un angle azimutal variant de 0 à 360°.

Pour l'analyse des résultats sur la pérovskite, nous avons utilisé les mesures pour les plans (002) et (110) (superposés), (111), (020), (112), (200) et (113). Les pressions ont été calibrées à l'aide de la distance inter-réticulaire des plans (110) du platine, corrigée des effets de contrainte non-hydrostatique, et de l'équation d'état de [Holmes *et al.* \(1989\)](#) ainsi que de la fluorescence du rubis. Du fait de la contrainte non-hydrostatique, les valeurs obtenues présentent une certaine dispersion (jusqu'à 2 GPa) et les effets de cette incertitude sur la pression ont été inclus dans l'analyse.

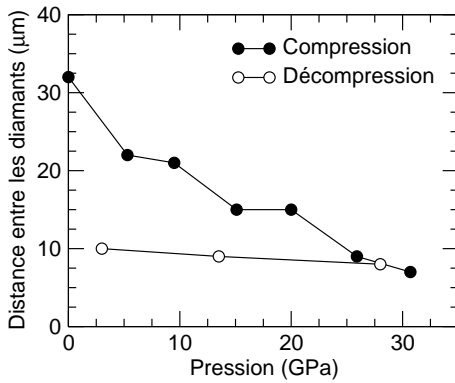


FIG. 12.3: Distance entre les diamants mesurée à l'aide des variations d'intensité des rayons X transmis (p. 124). On déduit une déformation plastique en compression de l'ordre de 65%.

12.3 Déformation microscopique et macroscopique

La figure 12.3 présente la distance entre les diamants mesurée à l'aide des variations d'intensité des rayons X transmis (p. 124). Durant la compression, c'est une bonne estimation de l'épaisseur de l'échantillon. Par contre, à la décompression, ces quantités peuvent être différentes puisque l'échantillon n'est pas mis en extension. Contrairement au cas de MgO (p. 132), on n'observe pas de phase de "compaction", car l'échantillon avait été précompacté lors du chargement. L'épaisseur de l'échantillon varie de 32 μm au début de l'expérience à 7 μm aux plus hautes pressions et on n'observe que peu de relaxation lors de la décompression. Nous pouvons donc déduire que notre échantillon a subi une déformation plastique en compression de l'ordre de 65%.

Dans la figure 12.4, on peut voir les variations de distances inter-réticulaires en fonction de l'angle χ entre la contrainte maximale et la normale aux plans diffractant pour les plans (112) de la pérovskite. On observe un bon accord entre les observations et les prédictions de la théorie des déformations de réseau sans effet des orientations préférentielles (chap. 8). La mesure des distances inter-réticulaires sur tout l'espace des orientations (χ de 0 à 360°) permet de confirmer la symétrie du champ de contrainte supposée dans la théorie tout en réduisant statistiquement les erreurs sur les paramètres obtenus lors des régressions.

12.4 Contrainte uniaxiale

Le tableau 12.2 présente les paramètres $Q(hkl)$ obtenus par le fit de l'équation

$$\bar{d}_m(hkl, \mathbf{y}) = d_0(hkl) \left[1 + (1 - 3 \cos^2 \chi) Q(hkl) \right] \quad (12.1)$$

de la théorie des déformations de réseau. Connaissant la valeur du module de cisaillement à la pression considérée, on peut déduire la contrainte uniaxiale dans l'échantillon à l'aide de l'équation (p. 89)

$$t \approx 6G \langle Q(hkl) \rangle . \quad (12.2)$$

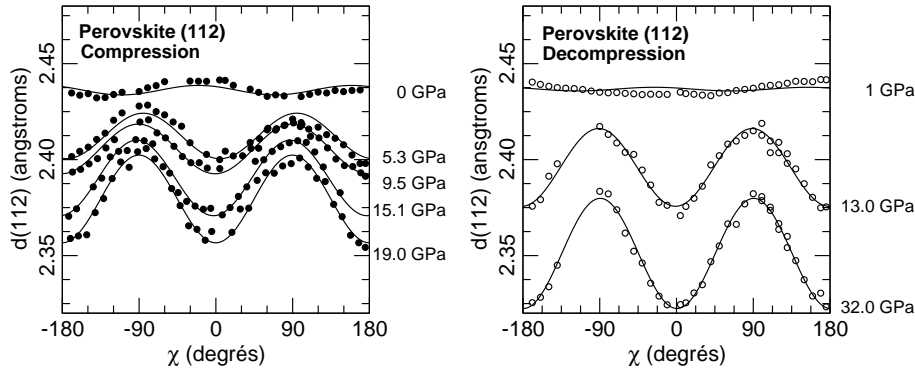


FIG. 12.4: Distances inter-réticulaires vs. χ pour les plans (112) de la pérovskite en compression (a) et décompression (b). Les points sont déduits des données expérimentales et les lignes continues les régressions de la théorie des déformations de réseau sans effet des orientations préférentielles (chap. 8).

En utilisant les valeurs du module de cisaillement de la pérovskite à haute pression calculées par [Wentzcovitch *et al.* \(1998\)](#), on trouve les résultats du tableau 12.3 et de la figure 12.5. On constate une évolution régulière de la contrainte uniaxiale dans l'échantillon avec la pression, aussi bien en compression qu'en décompression. Entre 15 et 25 GPa, les résultats de [Meade & Jeanloz \(1990\)](#) obtenus par la méthode du gradient de pression (p. 87) sont en accord avec nos mesures. L'hypothèse sous-jacente de fluage plastique de l'échantillon pendant la compression semble donc respectée. En revanche, [Meade & Jeanloz \(1990\)](#) observent une saturation au delà de 25 GPa, en désaccord avec nos mesures.

La saturation observée par [Meade & Jeanloz \(1990\)](#) peut être expliquée par une déformation des enclumes dans leur expérience. En effet, lors d'une expérience à haute pression en cellule diamant, la contrainte uniaxiale sous la pointe des enclumes augmente progressivement avec la compression jusqu'à une valeur limite (qui dépend principalement de la géométrie des enclumes et des propriétés du joint) où les diamants commencent à subir une déformation plastique importante. À ce moment, la contrainte uniaxiale sous les pointes des enclumes chute. Dans leurs expériences, [Meade & Jeanloz \(1990\)](#) ont utilisé une relation approximative entre le gradient de pression à la surface de l'échantillon et la contrainte uniaxiale. Or des calculs par éléments finis prouvent qu'une fois la déformation plastique des enclumes enclenchée, la valeur estimée par cette relation est plus ou moins constante tandis que la contrainte uniaxiale dans l'échantillon chute, ce qui n'a rien à voir avec une saturation de sa limite élastique (voir la section 4.4 et la figure 8 dans l'article ([Merkel *et al.*, 2000b](#))). La valeur de contrainte uniaxiale estimée à 65 GPa par [Meade & Jeanloz \(1990\)](#) ne correspond donc certainement pas à la limite élastique de la pérovskite à cette pression.

L'accord entre nos mesures de t , en compression et décompression, avec celles de [Meade & Jeanloz \(1990\)](#) entre 15 et 25 GPa laisse à penser que la valeur de t estimée ici représente une propriété intrinsèque de la pérovskite. Mais, des effets de durcissement ou

P (GPa)	$Q * 10^3$						
	$Q(002+110)$	$Q(111)$	$Q(020)$	$Q(112)$	$Q(200)$	$Q(113)$	$\langle Q \rangle$
0.0 ± 0.1	-0.3 ± 0.4	-0.1 ± 0.4	-0.7 ± 0.5	-0.5 ± 0.3	-0.4 ± 0.3		-0.4 ± 0.2
5.3 ± 0.3	2.6 ± 0.4	3.4 ± 0.5		3.1 ± 0.3	3.5 ± 0.4	2.8 ± 0.3	3.1 ± 0.4
9.5 ± 0.5	4.1 ± 0.2	4.2 ± 0.2	2.9 ± 0.2	3.6 ± 0.1	3.7 ± 0.4	3.7 ± 0.2	3.7 ± 0.5
15.1 ± 0.3	5.5 ± 0.2	5.5 ± 0.2	4.0 ± 0.2	5.4 ± 0.2	4.7 ± 0.4	4.9 ± 0.3	5.0 ± 0.6
19.0 ± 0.5	6.0 ± 0.2	6.0 ± 0.1	4.4 ± 1.1	6.4 ± 0.2	5.9 ± 0.5	3.1 ± 0.3	5.3 ± 1.3
32.0 ± 1.0	6.6 ± 0.2	9.2 ± 0.5		8.1 ± 0.2^a			8.0 ± 1.3
13.0 ± 0.3	5.2 ± 0.3	5.3 ± 0.3		5.6 ± 0.2^b	3.3 ± 0.4	4.3 ± 0.3	4.7 ± 0.9
1.0 ± 0.5	-0.2 ± 0.3	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.2	-0.2 ± 0.2	-0.1 ± 0.2	-0.2 ± 0.2	-0.1 ± 0.1

^aSuperposé à (020) et (200).

^bSuperposé à (020).

TAB. 12.2: Paramètres $Q(hkl)$ obtenus pour la pérovskite à partir de la relation entre les distances inter-réticulaires et l'angle χ .

P (GPa)	$\langle Q \rangle * 10^3$	G (GPa)	t (GPa)
0.0 ± 0.1	-0.4 ± 0.2	178.6 ± 0.2	-0.4 ± 0.2
5.3 ± 0.3	3.1 ± 0.4	186.9 ± 0.5	3.4 ± 0.4
9.5 ± 0.5	3.7 ± 0.5	193.4 ± 0.8	4.3 ± 0.6
15.1 ± 0.3	5.0 ± 0.6	201.9 ± 0.5	6.0 ± 0.7
19.0 ± 0.5	5.3 ± 1.3	207.8 ± 0.7	6.6 ± 1.6
32.0 ± 1.0	8.0 ± 1.3	226.8 ± 1.4	10.9 ± 1.9
13.0 ± 0.3	4.7 ± 0.9	198.7 ± 0.5	5.6 ± 1.1
1.0 ± 0.5	-0.1 ± 0.1	180.2 ± 0.8	-0.1 ± 0.1

TAB. 12.3: Contrainte uniaxiale dans l'échantillon de pérovskite calculée en utilisant la méthode de déformations de réseau à partir des valeurs de $\langle Q \rangle$ mesurées expérimentalement et du module de cisaillement G de calculs *ab-initio*.

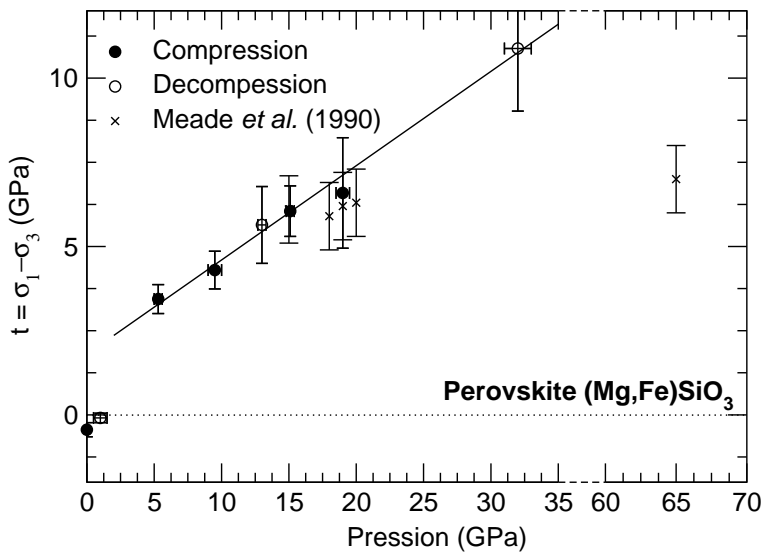


FIG. 12.5: Contrainte uniaxiale dans l'échantillon de pérovskite durant la compressions (cercles plein) et la décompression (cercles ouverts) comparée aux estimations de Meade & Jeanloz (1990) (étoiles). La ligne continue est une régression linéaire sur les données de cette expérience au delà de 2 GPa.

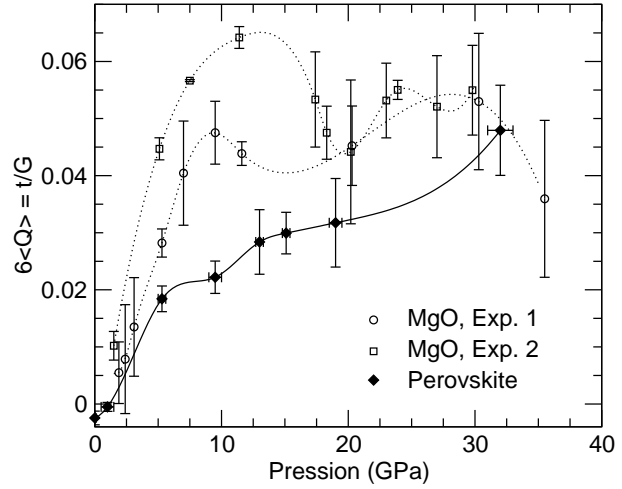


FIG. 12.6: Contrainte uniaxiale, normalisée par le module de cisaillement, dans l'échantillon pour les expériences sur MgO avant chauffage (symboles ouverts) et celles sur la pérovskite (symboles pleins). Les lignes brisées et continues sont respectivement des splines au travers des données sur MgO et la pérovskite.

de limitation de t due au dispositif expérimental sont toujours envisageables. Une régression linéaire sur les données de cette expérience au delà de 2 GPa donne $t = 1.80 + 0.28 P$ où P et t sont en GPa, d'où,

$$\sigma_y \geq 1.80 + 0.28 P \quad (12.3)$$

pour la pérovskite entre 2 et 32 GPa. Rappelons encore que nous n'observons aucune saturation à haute pression. La pérovskite apparaît donc comme un matériau particulièrement dur. Les valeurs de contrainte uniaxiale que nous mesurons à 30 GPa sont supérieures aux estimations de Meade & Jeanloz (1990) pour la phase γ de l'olivine qui semblait alors être la phase présentant la limite élastique la plus importante du manteau.

Afin de comparer les valeurs de contrainte uniaxiale mesurées dans le périclase (section 11) et la pérovskite, il convient d'appliquer une normalisation par le module de cisaillement (figure 12.6). Cette procédure permet en effet de faciliter la comparaison des propriétés entre familles d'oxydes (Karato, 1989). De plus, t/G est mesuré directement par les expériences de diffraction radiale car, d'après l'équation 12.2, on a

$$\frac{t}{G} = 6 \langle Q \rangle . \quad (12.4)$$

Il apparaît que l'augmentation du rapport t/G avec la compression est beaucoup plus rapide dans MgO que dans la pérovskite, mais qu'une phase de saturation est atteinte plus rapidement pour MgO. Comme il a déjà été précisé précédemment, la saturation n'est pas obligatoirement une propriété intrinsèque du matériau, mais peut inclure des effets de l'environnement de l'échantillon, comme une déformation des enclumes diamant, ou, dans ce cas précis, une transition de phase dans l'échantillon de fer accompagnant le MgO. Dans nos expériences, la contrainte uniaxiale supportée par MgO est supérieure à celle supportée par la pérovskite, ce qui est en accord avec les mesures de Meade & Jeanloz (1990) qui trouvait que la contrainte uniaxiale supportée par un mélange de magnésio-wüstite et de pérovskite est supérieure à celle supportée par la pérovskite seule, contrairement

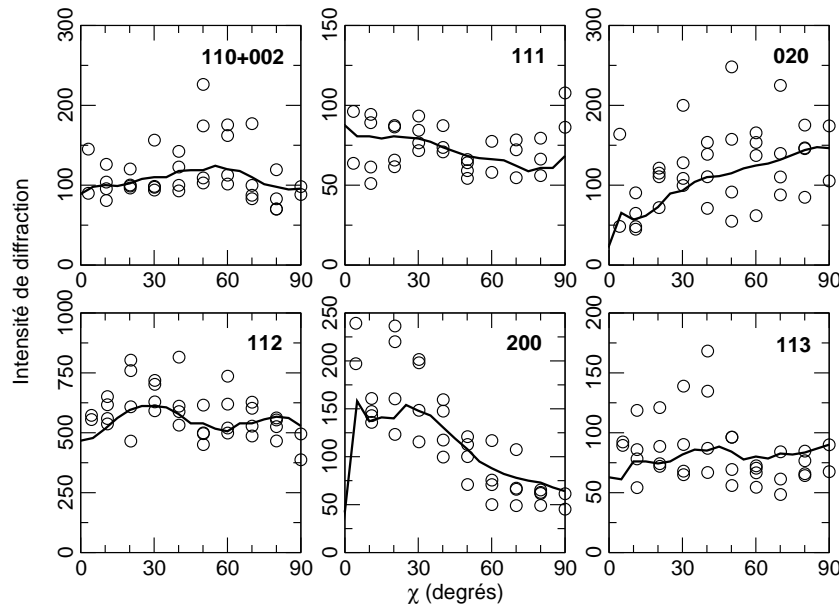


FIG. 12.7: Intensités de diffraction de la pérovskite à la fin de la décompression. Les cercles ouverts indiquent les intensités mesurées expérimentalement et les lignes continues celles recalculées à partir de la fonction de distribution d'orientations.

résultats de [Meade & Jeanloz \(1988\)](#) sur MgO pur pour lesquels la contrainte uniaxiale était nettement inférieure.

12.5 Orientations préférentielles et mécanismes de déformation

La figure 12.7 présente les variations d'intensité de diffraction en fonction de l'orientation pour les plans (110)+(002), (020), (112), (200) et (113) à la fin de l'expérience, après décompression, et celles recalculées à partir de la fonction de distribution d'orientations déduite de ces données (p. 103). Tout d'abord, on peut constater l'existence d'un bruit important, ce qui va limiter notre capacité d'analyse, mais l'ajustement de la fonction de distribution d'orientations semble tout de même satisfaisant.

Les textures obtenues sont représentées dans la figure 12.8 pour toutes les pressions où la résolution d'une fonction de distribution d'orientations a convergé. Contrairement au cas de MgO (p. 136), on n'observe pas de développement d'orientations préférentielles. Une comparaison entre les figures obtenues avant, pendant ou après la compression ne permet pas de discerner de comportement particulier, et les différences entre les pressions sont attribuables aux incertitudes de mesure. Cette observation confirme les résultats de [Meade *et al.* \(1995\)](#) sur des échantillons de pérovskite (Mg,Fe)SiO₃ comprimés en cellule diamant puis trempés à pression et température ambiante qui ne semblaient pas présenter de texture particulière.

D'après les cartes de déformation de la pérovskite de [Li *et al.* \(1996\)](#), réalisées par analogie avec la pérovskite CaTiO₃, nos conditions expérimentales (taille de grains de l'ordre

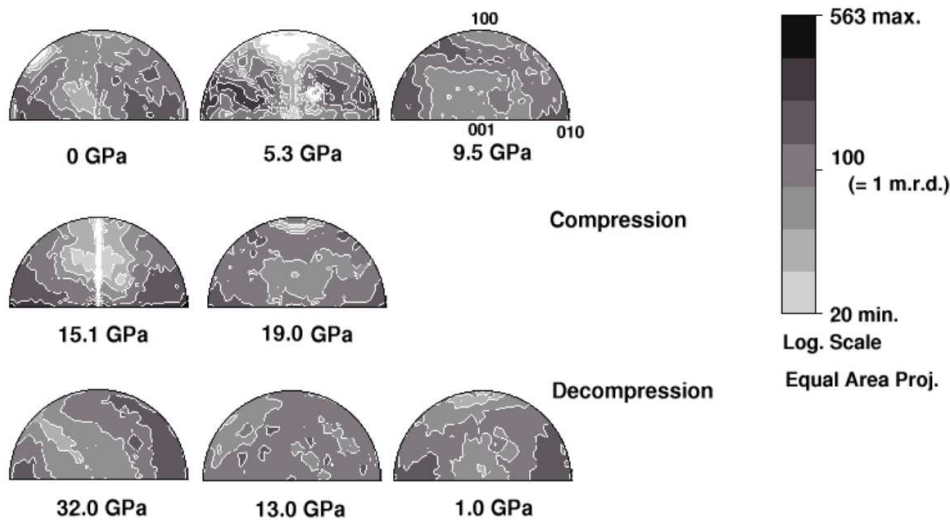


FIG. 12.8: Figures de pôle inverses expérimentales pour la pérovskite. Elles indiquent la densité de probabilité pour un plan cristallographique d'être orthogonal à la direction de compression.

du micron, $T/T_m \approx 0.1$, 65% de déformation plastique et $t/G \approx 0.05$ aux plus hautes pressions) auraient du favoriser une déformation de type fluage par dislocation et donc la génération d'orientations préférentielles (figure 12.9), or elles ne sont pas observées. Bien sûr, ces cartes correspondent à des estimations à haute température et la comparaison avec des données à 300 K n'est pas très appropriée, mais à ma connaissance, ce sont les seules disponibles pour la pérovskite. Le mode de déformation dans lequel se situent nos expériences reste difficile à estimer. Des analyses supplémentaires telles que des mesures de taux de déformations ou de microscopie sont nécessaires pour répondre à cette question. Reste que malgré nos conditions de déformation extrêmes la composante de plasticité intracrystalline par dislocation de la pérovskite (Mg,Fe)SiO₃ n'est pas suffisamment marquée pour donner lieu à une texture.

12.6 Conclusions

Nous avons présenté les premières mesures directes et *in-situ* de l'évolution de la contrainte uniaxiale dans la pérovskite lors d'une compression non-hydrostatique jusqu'à 30 GPa. Après l'établissement des contraintes dans l'échantillon, nous mesurons $t = 1.80 + 0.28P$ où t et P sont exprimés en GPa et nous n'observons aucune saturation aux plus hautes pressions, contrairement aux estimations de Meade & Jeanloz (1990) qui étaient basées sur une méthode indirecte.

Nous avons aussi réalisé la première investigation directe et *in-situ* du développement de texture dans la pérovskite (Mg,Fe)SiO₃ en compression uniaxiale dans les conditions

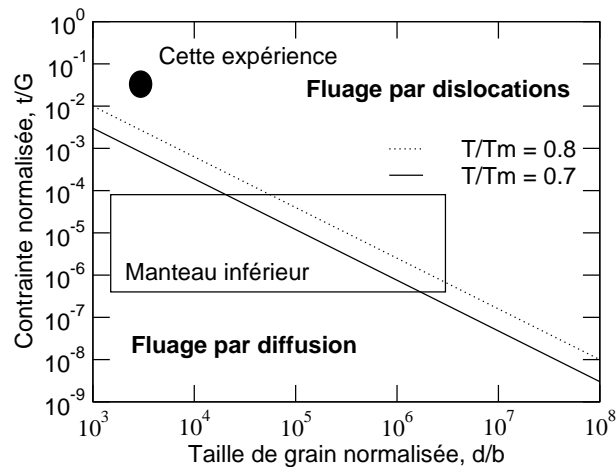


FIG. 12.9: Carte des mécanismes de déformation de la pérovskite $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ par analogie à la pérovskite CaTiO_3 , d'après [Li et al. \(1996\)](#). La limite entre le fluage par dislocations et le fluage par diffusion est indiquée pour deux températures homologues ($T/T_m = 0.7$ et $T/T_m = 0.8$). G est le module de cisaillement, et b la longueur du vecteur de Burgers ($b \sim 0.6$ nm, d'après [Ito & Matsui \(1978\)](#)). Le domaine de taille de grains et de contraintes de ces expériences se trouve bien au delà de la transition entre fluage par diffusion et fluage par dislocation. Il faut tout de même préciser que ces expériences sont à $T/T_m = 0.1$, ce qui pourrait totalement modifier l'allure de ces cartes.

de pression du manteau. Nos résultats confirment les conclusions de [Meade et al. \(1995\)](#) basées sur des analyses d'échantillons après trempe et indiquent qu'il est extrêmement difficile de générer d'importantes orientations préférentielles dans la pérovskite.

La comparaison avec les cartes de déformations construites par analogie avec la pérovskite CaTiO_3 ([Li et al., 1996](#)) n'est pas évidente car celles-ci correspondent à des observations à haute température. De plus, le concept d'analogie n'est pas adapté à la pérovskite. Nos résultats ne permettent donc pas de déduire le mécanisme de déformation actif dans notre échantillon, comprimé à basse température et aux pressions du manteau, mais il est clair que la composante de plasticité intracristalline par dislocation n'a pas dominé la déformation.

Il reste que nous n'avons pas observé de fortes orientations préférentielles dans la pérovskite, contrairement au périclase MgO (p. 136) où $(\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}$ déformé à plus basse pression (0,3 GPa) et haute température (1200-1400 K) ([Stretton et al., 2001](#)) et en accord avec les études sur échantillons trempés de [Meade et al. \(1995\)](#). Or, les conditions pour qu'un matériau soit à l'origine d'une anisotropie sismique dans le manteau inférieur sont

- i) qu'il présente des propriétés élastiques anisotropes à haute pression et haute température,
- ii) que son orientation dans le manteau ne soit pas aléatoire.

La pérovskite $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ n'est donc pas un bon candidat pour la génération d'une

anisotropie dans le manteau inférieure, qui sera plutôt associée à autre matériau, comme la magnésio-wüstite, SiO₂ ou encore CaSiO₃.

Pour résumer :

- Nous avons réalisé la première étude directe et *in-situ* de la limite élastique et des mécanismes de déformation de la pérovskite (Mg,Fe)SiO₃ à haute pression.
- Nous mesurons une contrainte uniaxiale $t = 1.80 + 0.28P$ entre 0 et 30 GPa.
- Notre échantillon n'a pas développé d'orientation préférentielle.
- La composante de plasticité intracristalline par dislocation n'a pas dominé la déformation.
- La pérovskite n'est pas un bon candidat pour interpréter une anisotropie sismique dans le manteau inférieur.

Cinquième partie

**Application aux matériaux du noyau :
travaux sur le fer**

Chapitre 13

Mesure du spectre Raman du fer ϵ et implications

13.1 Introduction

La spectroscopie Raman sonde le comportement vibrationnel des matériaux. Elle permet d'obtenir des propriétés fondamentales sur les structures et les liaisons dans les solides : les vibrations dans un cristal dépendent en effet de la symétrie de la maille élémentaire et des forces inter-atomiques entre atomes (Born & Huang, 1954). Du fait de la simplicité de sa mise en œuvre expérimentale, on ne compte plus ses applications pour l'étude des matériaux et minéraux sous haute pression (voir Gillet *et al.*, 1998, par exemple).

Les métaux de structure hexagonale compacte, comme le fer ϵ , disposent d'un seul mode actif en spectroscopie Raman : E_{2g} . En effet, la structure hcp présente deux atomes par maille, qui sont disposés sur des sites de symétrie D_{3h} . Les six modes normaux de vibration de vecteur d'onde nul appartiennent aux représentations irréductibles $A_{2u} + B_{1g} + E_{1u} + E_{2g}$. Les modes B_{1g} et E_{2g} sont des phonons optiques polarisés parallèlement et orthogonalement à l'axe optique ; seul le mode E_{2g} est actif en spectroscopie Raman. Pendant longtemps, on a cru que la spectroscopie vibrationnelle des métaux n'était pas possible à haute pression. La profondeur de pénétration de la lumière dans les métaux est en effet très faible du fait de leur forte réflectivité. De plus, l'appareillage expérimental (les diamants) produisent un bruit important qui rendent le signal encore plus difficile à détecter. Or, des études récentes ont montré que le mode de vibration E_{2g} des métaux hcp pouvait être mesuré dans une cellule diamant, sous haute pression, pour certains matériaux comme le zinc, le silicium et le germanium (Olijnyk, 1992b,a), le zirconium (Olijnyk & Jephcoat, 1997), ou le magnésium (Olijnyk & Jephcoat, 2000) et, postérieurement aux résultats qui vont être présentés ici, le fer ϵ , le ruthénium et le rhénium (Olijnyk *et al.*, 2001), mais le spectre de la phase de haute pression du fer était réputé difficilement mesurable.

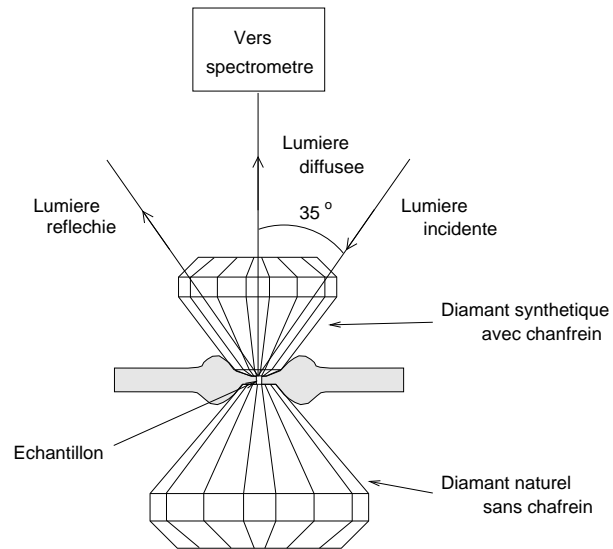


FIG. 13.1: Disposition des diamants, synthétique ou naturel, et rayons incident, réfléchi et diffusé dans les expériences de spectroscopie Raman sur le fer ϵ .

L'évolution de la fréquence des mode E_{2g} avec la pression permet de déduire des propriétés importantes puisque ces fréquences de vibrations servent de données d'entrée pour la construction de modèles thermodynamiques complets (voir [Matas, 1999](#), par exemple), mais aussi parce qu'elles permettent de déduire l'évolution d'un module élastique de cisaillement avec la pression : le mode E_{2g} et le module élastique c_{44} sont en effet des propriétés de la même branche de phonons. C'est pourquoi nous avons donc décidé de mesurer le spectre Raman du fer ϵ jusqu'aux pressions du noyau.

13.2 Méthode expérimentale

Deux expériences ont été réalisées de 15 à 50 GPa et de 25 à 152 GPa avec une cellule de type piston cylindre. Afin de réduire les effets de la luminescence des enclumes, nous avons utilisé un diamant aux propriétés optiques normales, sans chanfrein, de pointe de diamètre 300 μm , et un diamant synthétique, ultrapur, avec chanfrein, et une pointe de diamètre 100 μm , disposé du côté du rayon incident. Pour la première expérience, nous avons utilisé un joint en tungstène, pour la seconde, un joint en rhénium, sans milieu transmetteur de pression. Afin d'éviter que la réflexion directe de la lumière incidente ne remonte directement dans le spectromètre, nous nous sommes placés dans une géométrie avec un faisceau incident à 35° (figure 13.1). L'amplitude du signal était aussi grandement améliorée par l'utilisation de filtres notch à l'entrée d'un spectromètre à grande transmission ne disposant que d'un seul réseau et de détecteurs CCD très sensibles.

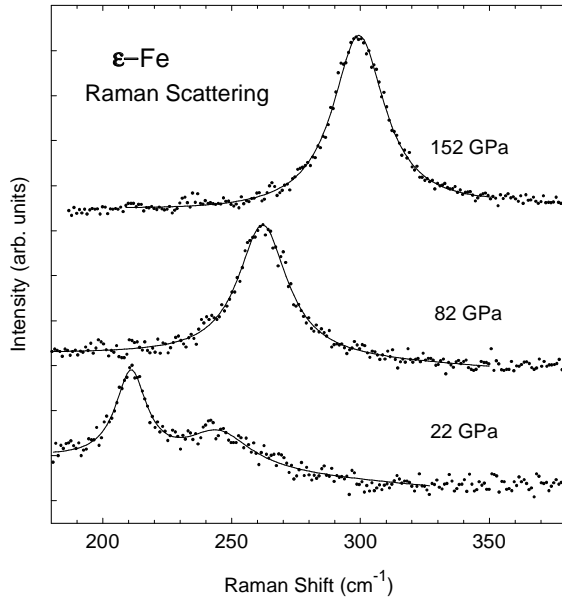


FIG. 13.2: Spectre Raman du fer ϵ à différentes pressions. La bande de forte intensité est identifiée au phonon optique E_{2g} . Aux plus basses pressions, on observe un autre pic à fréquence plus élevée.

13.3 Résultats

La figure 13.2 montre des exemples de spectres Raman que nous avons obtenus jusqu'au plus hautes pressions atteintes dans ces expériences, 152 GPa. A basse pression (entre 15 et 40 GPa), nous avons observé deux bandes, avec le pic de plus forte intensité identifié comme le mode E_{2g} prédit par la théorie. L'accord entre les mesures lors de la première et seconde expérience, en compression et décompression, permet de déduire que ces résultats ne dépendent pas du niveau de contrainte uniaxiale dans l'échantillon, mais seulement de la composant hydrostatique de la contrainte (figure 13.3, tableau 13.1). Bien que la dépendance en pression soit similaire, les fréquences mesurées sont moins élevées que les résultats de méthodes *ab-initio* (Vočadlo *et. al.*, non publié).

A partir des mesures de la position du mode E_{2g} , nous pouvons obtenir une estimation du paramètre de Grüneisen thermique à haute pression. En effet, le paramètre de Grüneisen du mode Raman E_{2g} , γ_i , est défini par

$$\gamma_i = -\frac{d \ln \nu}{d \ln V} \quad (13.1)$$

où ν est la fréquence du mode et V le volume. On peut alors calculer le paramètre de

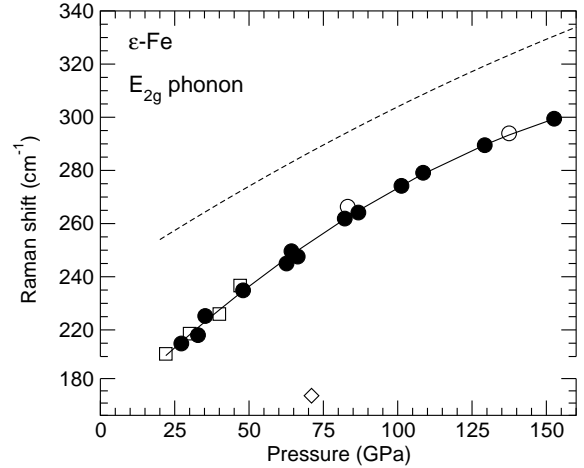


FIG. 13.3: Mode E_{2g} du fer ϵ vs. P . Les carrés indiquent les résultats de la première expérience, les cercles fermés, de la seconde expérience en compression, et les cercles ouverts, de la seconde expérience en décompression. La ligne continue est l'ajustement d'un polynôme du second degré aux données expérimentales, les lignes brisées sont les résultats de calculs *ab-initio* à température ambiante (Vočadlo *et. al.*, non publié), et le diamant ouvert celui d'un modèle empirique (Alfè *et al.*, 2001).

P (GPa)	V/V_0	shift Raman (cm^{-1})	Fréq. (Hz)	c_{44} (GPa)
22.0	0.902	211.0	6.326×10^{12}	138.9
30.0	0.878	218.6	6.553×10^{12}	150.4
40.0	0.853	226.0	6.775×10^{12}	162.2
47.0	0.837	236.7	7.096×10^{12}	179.0
27.2	0.887	214.9	6.443×10^{12}	144.9
32.8	0.871	218.0	6.537×10^{12}	150.0
35.3	0.866	225.2	6.752×10^{12}	160.4
48.0	0.836	234.9	7.042×10^{12}	176.4
62.6	0.808	245.0	7.345×10^{12}	194.0
64.3	0.804	249.6	7.483×10^{12}	201.6
66.3	0.800	247.6	7.422×10^{12}	198.6
82.2	0.778	261.9	7.852×10^{12}	224.3
86.8	0.771	264.1	7.919×10^{12}	228.8
101.2	0.753	274.2	8.220×10^{12}	248.3
108.5	0.744	279.1	8.368×10^{12}	258.2
129.3	0.721	289.5	8.679×10^{12}	280.4
152.6	0.700	299.4	8.977×10^{12}	302.7
137.4	0.714	294.0	8.813×10^{12}	290.0
83.2	0.776	266.3	7.985×10^{12}	232.1

TAB. 13.1: Résultats des expériences de spectroscopie Raman sur le fer ϵ jusqu'à 152 GPa. Le premier jeu de données présente les résultats de la première expérience, le second, ceux de la seconde expérience en compression, le troisième, ceux de la seconde expérience en décompression.

Grüneisen thermique γ_{th} par la relation

$$\gamma_i = \langle \gamma_i \rangle \sim \gamma_{th}. \quad (13.2)$$

On suppose ainsi que le paramètre γ_i du mode E_{2g} est représentatif de toutes les vibrations dans le cristal.

Pour exprimer la dépendance en volume (ou pression) du paramètre de Grüneisen, on utilise la relation

$$\gamma_i \sim \gamma_{th} = \gamma_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^q \quad (13.3)$$

où γ_0 représente la valeur de γ_{th} extrapolée à pression nulle et où la dépendance en volume de γ_{th} est donnée par le paramètre q . En utilisant l'équation d'état de [Jephcoat et al. \(1986\)](#) et [Mao et al. \(1990\)](#), on obtient alors les résultats du tableau 13.2. Nos estimations sont en accord avec les résultats de diffraction de rayons X à haute pression et haute température ([Dubrovinsky et al., 2000b,c](#)) ce qui suggère que le paramètre de Grüneisen

Domaine de pression (GPa)	γ_0	q	Méthode de mesure
15-100	2.2	1	Compression par choc ^a
15-100	2.2 (± 0.5)	1.62 (± 0.37)	Compression par choc ^b
20-250	2.75	1.5	<i>Ab-initio</i> ^c
0-240	1.7	0.7	Théorie ^d
15-300	1.78 (± 0.06)	0.69 (± 0.10)	Diffraction X ^e
20-42	1.5 (± 0.2)	0	Densité d'état de phonons ^f
15-150	1.68 (± 0.20)	0.7 (± 0.5)	Cette étude ^g

^aMcQueen *et al.* (1970)

^bJeanloz (1979)

^cWasserman *et al.* (1996)

^dAnderson (1998)

^eDubrovinsky *et al.* (2000b,c)

^fLübbbers *et al.* (2000)

^gAvec différentes valeurs de q fixées, on obtient les résultats suivants : $q = 0$, $\gamma_0 = 1.44(\pm 0.03)$; $q = 1$, $\gamma_0 = 1.81(\pm 0.03)$; $q = 1.5$, $\gamma_0 = 2.02(\pm 0.04)$

TAB. 13.2: Le paramètre de Grüneisen thermique γ_0 du fer ϵ et sa dépendance en volume q .

du mode E_{2g} donne une bonne approximation de $\langle \gamma_i \rangle$. Notre analyse est aussi compatible avec celle basée sur la mesure de densité de phonons entre 20 et 40 GPa où $q = 0$ avait été supposé (Lübbbers *et al.*, 2000).

13.4 Dédution des modules élastiques

La mesure de la fréquence du mode Raman E_{2g} du fer ϵ apporte une contribution importante au problème de l'élasticité du fer sous pression. En général, il n'existe pas de relation simple entre les fréquences des modes optiques et les modules élastiques, mais, en utilisant des modèles simples d'interactions à trois corps, il est parfois possible de dériver des expressions analytiques pour les modules élastiques et les fréquences des modes pour certains points de la zone de Brillouin (Upadhyaya *et al.*, 1994, par exemple). Ces équations peuvent ensuite être modifiées pour exprimer les fréquences de modes de vibrations en fonction des modules élastiques, et vice-versa.

Dans les modèles de dynamique de réseau des métaux hcp de Upadhyaya *et al.* (1994) (interactions à trois corps, combinaison de forces entre voisins centrales et angulaires), on trouve une relation analytique directe entre la fréquence de mode E_{2g} , ν , et le module élastique c_{44} :

$$c_{44} = 2\pi^2 M \frac{c\sqrt{3}}{6a^2} \nu^2 \quad (13.4)$$

où a et c sont les paramètres de maille et M la masse atomique. En effet, la fréquence du

FIG. 13.4: Courbes de dispersion de phonons d'un métal hcp, Tb (modifiée de Upadhyaya *et al.*, 1994). Les symboles sont les données expérimentales de diffusion inélastique de neutrons sous conditions ambiantes de Houmann & Nicklow (1970) et les lignes continues les fits du modèle phénoménologique de Upadhyaya *et al.* (1994). Sur ces figures, on peut constater que la fréquence du mode Raman E_{2g} et le module élastique c_{44} sont des propriétés de la même branche.

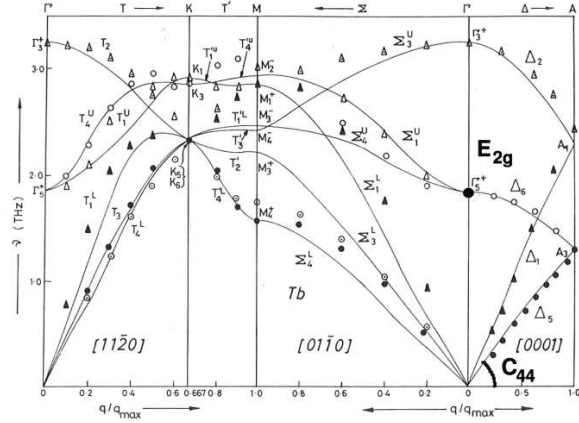
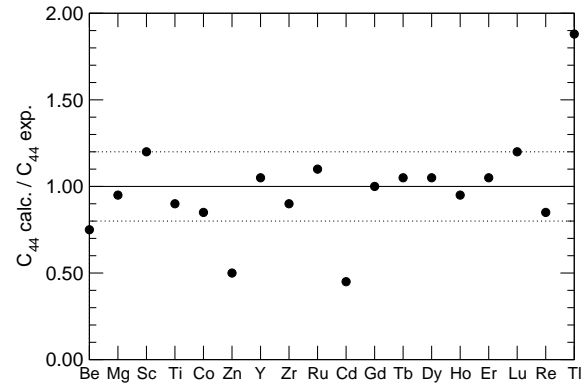


FIG. 13.5: Comparaison entre les modules élastiques c_{44} expérimentaux et ceux calculés à l'aide de la relation 13.4 (d'après Olijnyk & Jephcoat, 2000).



mode de vibration E_{2g} et le module élastique c_{44} sont des propriétés de la même branche de dispersion de phonons (figure 13.4).

Olijnyk & Jephcoat (2000) ont vérifié cette relation pour un grand nombre de métaux à structure hexagonale compacte pour lesquels la fréquence du mode E_{2g} et le module élastique c_{44} étaient tous deux mesurés expérimentalement (figure 13.5). L'erreur dans les valeurs de c_{44} estimées à partir de la fréquence de E_{2g} est en général inférieure à 20%, avec une amélioration significative quand le métal considéré est stable sur un grand domaine de pression et température.

Les modules élastiques obtenus pour le fer ϵ sont raisonnablement proches de ceux des calculs théoriques de Steinle-Neumann *et al.* (1999) et Laio *et al.* (2000). En revanche, ils se révèlent plus petits et avec une dépendance en pression plus faible que ceux obtenus par la méthode des déformations de réseau de Mao *et al.* (1998) (figure 13.6). L'analyse utilisée dans ces expériences ne prenait pas en compte les effets de texture dans l'échantillon, ce qui peut être problématique (chap. 9). De plus la calibration de la contrainte uniaxiale avait été faite en utilisant la méthode des déformations de réseau dans un plaquette d'or disposée au dessus de l'échantillon de fer (p. 89), ce qui suppose une parfaite continuité des contraintes normales entre les échantillons et une très bonne calibration des équations d'état relatives des deux matériaux.

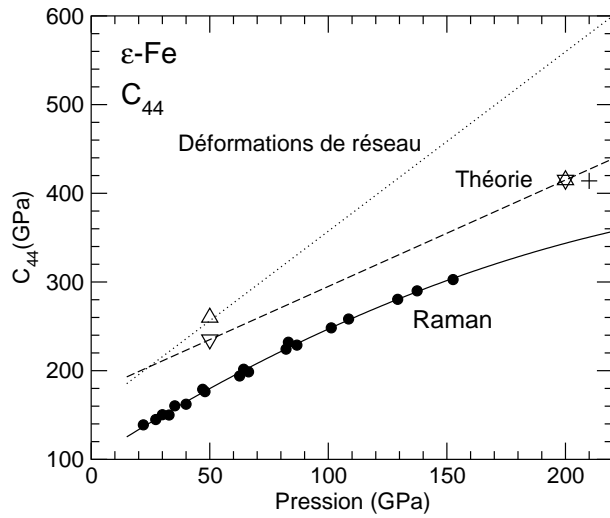


FIG. 13.6: Module élastique c_{44} du fer ϵ déduit de la fréquence du phonon E_{2g} vs. P . Cercles pleins : données expérimentales; ligne continue : régression d'un polynôme du 2^{ème} degré sur les données expérimentales; triangles vers le haut et le bas : calculs LDA et GGA de [Steinle-Neumann et al. \(1999\)](#); + : calculs de [Laio et al. \(2000\)](#); ligne brisée : guide au travers des résultats des calculs LDA; ligne pointillée : fit au travers des mesures par la méthode des déformations de réseau de [Mao et al. \(1998\)](#).

13.5 Conclusions

Nous avons donc mesuré le spectre Raman du fer ϵ , déduit son paramètre de Grüneisen et sa dépendance en pression et la variation du module élastique c_{44} jusqu'aux pressions du noyau. Compte tenu du très large domaine de stabilité du fer ϵ en pression et température (*e.g.* [Shen et al., 1998b](#), fig. 1.3 page 9), les valeurs de modules élastiques que nous avons obtenues peuvent être considérées comme valables à 20%, voire 10% près. Cette estimation contredit les valeurs déduites des anciennes expériences de diffraction radiale, probablement à cause d'incertitudes sur des paramètres clés tels que la contrainte uniaxiale et les effets de texture. Nous disposons maintenant d'une estimation indépendante d'un des modules élastiques du fer ϵ jusqu'aux pressions du noyau qui pourra être très utile pour la calibration de futures expériences de déformations de réseau.

13.6 Article : spectroscopie Raman du fer ϵ jusqu'aux pressions du noyau

REPORTS

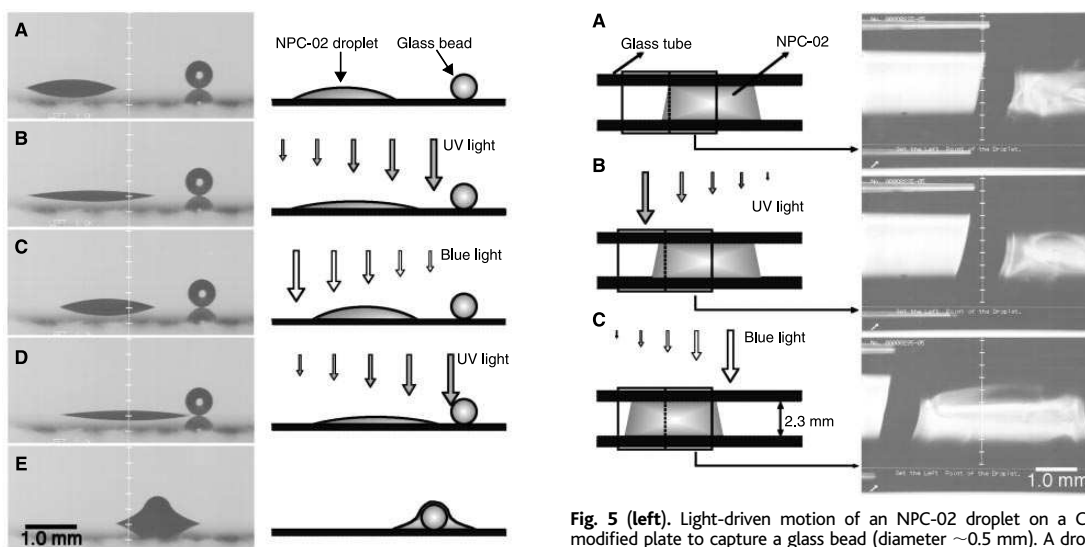


Fig. 5 (left). Light-driven motion of an NPC-02 droplet on a CRA-CM-modified plate to capture a glass bead (diameter ~ 0.5 mm). A droplet was placed on a CRA-CM-modified plate (A), followed by UV light irradiation at

the right edge of the droplet to cause an asymmetrical spreading (B). Subsequent irradiation with blue light at the left edge resulted in dewetting, leading to the displacement of the droplet (C). The repetition of this stepwise photoirradiation resulted in the approach of the droplet to the bead (D), which was finally captured by the liquid (E). **Fig. 6 (right).** Light-driven displacement of an NPC-02 droplet in a glass tube. A droplet of NPC-02 was placed in the tube (A), and one edge of the droplet was exposed to UV light, leading to the slight advancement of the droplet (B). Subsequent irradiation with blue light at the opposite edge pushed the droplet to the left (C).

- taining surfactants can be controlled by light (26). In contrast, our work demonstrates a photoinduced liquid motion triggered by azobenzenes immobilized on a solid surface.
15. S.-K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura, *Chem. Lett.* **4**, 349 (1999).
 16. M. Fujimaki *et al.*, *Langmuir* **14**, 4495 (1998).
 17. E. Kurita *et al.*, *J. Mater. Chem.* **8**, 397 (1998).
 18. Olive oil is a mixture containing fatty acids, vitamins and so on, and contains 55 to 85% oleic acid.
 19. Y. L. Chen, C. A. Helm, J. N. Israelachvili, *J. Phys. Chem.* **95**, 10736 (1991).
 20. The condition includes both equilibrium thermody-

- namic and dynamic factors, and is applicable to previously described methods for moving liquids by a driving force arising from an imbalance in surface tension forces. As an example, see (5).
21. An NPC-02 drop at 40°C (nematic-isotropic transition temperature of NPC-02 is 35°C) also exhibited the light-driven motion. Detailed studies including the effect of liquid crystallinity on the spreading kinetics of the liquid will be published elsewhere (S.-K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura, in preparation).
22. T. Seki, H. Sekizawa, S. Morino, K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B* **102**, 5313 (1998).

23. I. Panaiotov, S. Taneva, A. Bois, F. Rondelez, *Macromolecules* **24**, 4250 (1991).
24. F. Brochard, *Langmuir* **5**, 432 (1989).
25. The difference between the advancing and receding dynamic contact angles was less than 2° , even though the advancing and receding edges of the moving droplet would be placed on cis-rich ($\theta_{\text{adv}}^{\text{cis}} = 11^\circ$) and trans-rich ($\theta_{\text{rec}}^{\text{trans}} = 24^\circ$) surfaces, respectively.
26. J. Y. Shin and N. L. Abbott, *Langmuir* **15**, 4404 (1999).

21 January 2000; accepted 30 March 2000

Raman Spectroscopy of Iron to 152 Gigapascals: Implications for Earth's Inner Core

Sébastien Merkel,^{1,2} Alexander F. Goncharov,¹ Ho-kwang Mao,¹ Philippe Gillet,² Russell J. Hemley¹

Raman spectra of hexagonal close-packed iron (ϵ -Fe) have been measured from 15 to 152 gigapascals by using diamond-anvil cells with ultrapure synthetic diamond anvils. The results give a Grüneisen parameter $\gamma_0 = 1.68 (\pm 0.20)$ and $q = 0.7 (\pm 0.5)$. Phenomenological modeling shows that the Raman-active mode can be approximately correlated with an acoustic phonon and thus provides direct information about the high-pressure elastic properties of iron, which have been controversial. In particular, the C_{44} elastic modulus is found to be lower than previous determinations. This leads to changes of about 35% at core pressures for shear wave anisotropies.

Understanding recent geophysical observations of elastic anisotropy, possible superrotation, and magnetism of Earth's inner core (1) requires detailed information about the

thermodynamic and elastic properties of core-forming materials under appropriate conditions. High-pressure properties of iron are crucial in this respect because the core is

composed primarily of this element. Iron transforms from the body-centered cubic (bcc) phase (α -Fe) at ambient conditions to a face-centered cubic (fcc) phase (γ -Fe) at moderate pressures and temperatures and to a higher-pressure hexagonal close-packed (hcp) phase (ϵ -Fe) (>13 GPa) (2). The hcp phase has a wide stability field to more than 300 GPa and high temperatures (3–5). Techniques to measure lattice strains at megabar pressures (6) have determined the elastic properties of ϵ -Fe to 210 GPa (7). These results show discrepancies with calculations in which first-principles methods were used (8–10), in particular for shear moduli and anisotropy. Measurements and estimates of the Grüneisen parameter, an important thermodynamic property of iron that relates the

¹Geophysical Laboratory and Center for High Pressure Research, Carnegie Institution of Washington, 5251 Broad Branch Road, NW, Washington, DC 20015, USA. ²Laboratoire des Sciences de la Terre, UMR CNRS 5570, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France.

REPORTS

thermal pressure and the thermal energy, show large discrepancies (5, 11–16). Recently, the phonon density of states of ϵ -Fe at high pressure has been investigated up to 42 GPa (16) and 153 GPa (17) by inelastic nuclear resonance x-ray scattering. Notable differences with the results of first-principles calculations are also found (17). Thus, there is a need to clarify the elastic and thermodynamic properties of iron at core pressures.

For many years, it was thought that vibrational Raman spectroscopy of simple metals was not possible at high pressures because of the weak scattering due to the high reflectivity and strong background from the apparatus (e.g., diamond-anvil cell). The bcc (α -Fe) and fcc (γ -Fe) phases have no first-order Raman spectra because all the atoms sit on inversion centers. The ϵ -Fe hcp phase has one Raman-active mode of E_{2g} symmetry (18). Recent studies have shown that the E_{2g} phonon mode in some hcp metals can be measured at moderate pressure in diamond cells. Measurements have been performed on Zn (19), Si (19), Zr (20), and Mg (21), but the E_{2g} mode of ϵ -Fe was expected to be particularly weak (22) and has not been reported. Information on the frequency of the E_{2g} mode of ϵ -Fe and its evolution with pressure provides experimental information on thermodynamic properties of the material because such vibrational frequencies are input data for construction of consistent thermodynamic models (23). Moreover, the mode correlates with a transverse acoustic phonon; thus, its frequency shift provides information on the pressure dependence of shear moduli (i.e., C_{44}), which is crucial for constraining the elastic anisotropy of iron at core pressures. Measurement of the phonon also provides a critical test of first-principles methods, which have been a difficult problem for iron.

High-purity polycrystalline Fe samples were loaded in a piston-cylinder-type diamond cell; two sets of experiments were performed at 15 to 50 GPa and 25 to 152 GPa (24). To reduce the background luminescence and scattering from the diamond anvils (which could be much stronger than the sample), we used ultrahigh-purity synthetic diamond anvils, which in previous work have been crucial for studying weak Raman excitations in the hundreds of gigapascals pressure range (25). We also used a 35° incidence angle for the exciting radiation, which prevents specular reflection from being directed to the spectrometer and reduces the signal from the diamonds. The diameter of the laser spot was less than 10 μm , which is smaller than the sample size, so effects of the pressure gradients are minimized. Signal levels were maximized with a high-throughput single-grating spectrometer with holographic notch filters.

Two Raman bands were observed at moderate pressures (between 15 and 40 GPa), with

Table 1. Thermal Grüneisen γ_0 parameter of ϵ -Fe and its volume dependence q .

Pressure range (GPa)	γ_0	q	Method
15 to 100	2.2	1	Shock compression (11)
15 to 100	2.2 (± 0.5)	1.62 (± 0.37)	Shock compression (12)
20 to 250	2.75	1.5	First-principles (13)
0 to 240	1.7	0.7	Theory (15)
15 to 300	1.78 (± 0.06)	0.69 (± 0.10)	X-ray diffraction (5)
20 to 42	1.5 (± 0.2)	0	Phonon density of states (16)
15 to 150	1.68 (± 0.20)	0.7 (5)	This study*

*If we fix different values of q , we obtain the following: $q = 0$, $\gamma_0 = 1.44$ (± 0.03); $q = 1$, $\gamma_0 = 1.81$ (± 0.03); $q = 1.5$, $\gamma_0 = 2.02$ (± 0.04).

the stronger band identified as the E_{2g} fundamental predicted by symmetry for the hcp lattice (26) (Fig. 1). The mode exhibits a sublinear frequency increase with pressure (Fig. 2). Raman spectra measured together with the ruby fluorescence in different locations of the sample show consistent results. Moreover, spectra measured on compression and decompression are close, which indicates that the uniaxial stress does not have an important effect on these results. The measured frequencies are lower than first-principles results (27), although the pressure dependence is similar (Fig. 2). An empirical model (28) gives much lower frequencies. The positive pressure shift (initial slope $dv_0/dP = 1.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) is consistent with the wide stability range of ϵ -Fe (3–5), in contrast to the behavior of several other hcp metals (see below).

We examined the thermal Grüneisen parameter γ_{th} at high pressure. Despite the importance of the Grüneisen parameter of ϵ -Fe, experimental data have been limited and do not agree (Table 1). The mode-Grüneisen parameter γ_i of the Raman mode is defined as

$$\gamma_i = -[(d \ln \nu)/(d \ln V)] \quad (1)$$

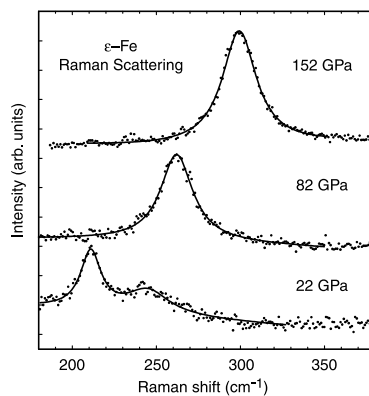


Fig. 1. Raman spectra of ϵ -Fe at selected pressures. The strong band is identified as the E_{2g} optical phonon; a weaker feature is observed at higher frequencies and lower pressures. Solid line, Lorentzian fit to the peak, which suggests a homogeneous line shape.

where ν is the frequency of the mode and V is the volume. It provides an approximate means for calculating γ_{th} with $\gamma_i = \langle \gamma_i \rangle \sim \gamma_{\text{th}}$. This assumes that the γ_i for the mode is representative of all the vibrations of the crystal (23). We can write

$$\gamma_i \sim \gamma_{\text{th}} = \gamma_0(V/V_0)^q \quad (2)$$

where γ_0 represents the extrapolated value of γ_{th} at zero pressure with the volume dependence of γ_{th} explicitly given by the parameter q . Using this relation and the equation of state of ϵ -Fe (3, 29), we calculate $\gamma_0 = 1.68$ (± 0.20) and $q = 0.7$ (± 0.5). Assuming $q = 1$, we have $\gamma_0 = 1.81$ (± 0.03). The results agree with the analysis of recent high-pressure, high-temperature x-ray diffraction measurements (5), which suggests that γ_i of the E_{2g} mode provides a good approximation for $\langle \gamma_i \rangle$. Our analysis is also compatible with that obtained from measurements of the phonon density of state of ϵ -Fe between 20 and 40 GPa, where $q = 0$ was assumed (16) (Table 1).

In ϵ -Fe, the C_{44} elastic modulus and the E_{2g} Raman mode are properties of the same phonon branch. Specifically, the E_{2g} mode correlates with a transverse acoustic phonon

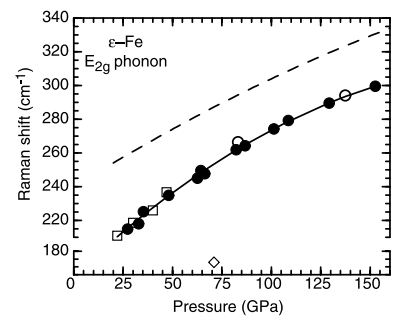


Fig. 2. Pressure shift of E_{2g} Raman phonon in ϵ -Fe. Open squares, first set of experiments; filled and open circles, second set of experiments during loading and unloading, respectively; solid line, second-order polynomial fit to experimental data; dashed line, fit to the results of first-principles calculations by the techniques described in (28) but for ambient temperature (27); open diamond, result of an empirical model (28).

REPORTS

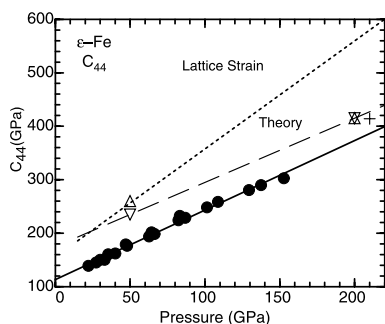


Fig. 3. Pressure dependence of the shear modulus C_{44} of ϵ -Fe deduced from the E_{2g} phonon frequency. Solid circles, experimental data; solid line, linear fit through the data; up and down triangles, LDA and GGA first-principles calculations, respectively, from (9); +, first-principles results (10); dashed line, guide to the eye for LDA results; dotted line, pressure dependence determined from lattice-strain measurements (7).

and C_{44} represents the slope of this branch at the center of the Brillouin zone. With a phenomenological model, they may be related as

$$C_{44} = 2\pi^2 M [(3)^{1/2} c / (6a^3)] v^2 \quad (3)$$

where M is the atomic mass of iron, c and a are unit cell parameters, and v is the frequency of the optical phonon (30). Applying this relation to our data, we deduce the pressure dependence of the C_{44} of ϵ -Fe (Fig. 3). Notably, our data are lower than the results of lattice-strain experiments (7). The analysis used in these experiments assumes that the state of stress on all crystallographic planes is identical. However, recent work has shown that this may not be satisfied in a material undergoing anisotropic deformation, specifically in many hcp transition metals (31). The first-principles results (9, 10) are also higher than those obtained here. Application of first principles for magnetic metals such as iron has been problematic, partly because differences between theory and experiments for the pressure-volume relation at low pressures (32) may be associated with changes of the magnetic properties within ϵ -Fe (9). The use of Raman spectroscopy to determine the pressure dependence of C_{44} is exact for a sine dispersion relation; if the phonon branch does not deform with pressure, this assumption can

Table 2. Raman shift and deduced and measured C_{44} elastic modulus at zero pressure for three hcp metals.

Element	Raman shift (cm ⁻¹)	C_{44} (GPa)	
		Calc.	Exp.
Zr	87 (20)	28.9	33.4 (37)
Mg	122 (21)	15.9	18.6 (37)
Zn	71.5 (19)	19.8	39.6 (37)

be supported by theory (27, 28).

The results have important geophysical implications. Although knowledge of C_{44} is not sufficient to calculate the full seismic anisotropy parameters, the shear wave polarized perpendicular to the basal plane (S1) and that polarized parallel to the basal plane (S2) have the anisotropies

$$\Delta_{S1} = (C_{11} + C_{33} - 2C_{13})/4C_{44}, \quad \Delta_{S2} = C_{44}/C_{66} \quad (4)$$

Therefore, the lower value of C_{44} found here would increase Δ_{S1} and decrease Δ_{S2} . Assuming no difference in the estimation of the other elastic moduli (7) arising from the change of C_{44} , we calculate $\Delta_{S1} \approx 0.65$ and $\Delta_{S2} \approx 1.44$ at 39 GPa, corresponding to changes of about 35%. This also improves the agreement with the first-principles calculations (33).

Finally, we can compare the results with those of other hcp structured transition metals that have been studied recently by high-pressure Raman spectroscopy—for example, Zn (19), Si (19), Zr (20), and Mg (21). The behavior of the E_{2g} phonon with pressure differs appreciably from one to another. Zn, Si, and Mg show an increase of frequency with pressure with initial slopes (dv_0/dP) of about 3.3, 3.1, and $3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectively. In contrast, ϵ -Fe also shows a positive pressure shift but with a dv_0/dP of $1.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Comparing γ_i values, we find $\gamma_i(\text{Zn}) \approx 2.4$ between ambient pressure and 12 GPa, $\gamma_i(\text{Mg}) \approx 1.6$ at ambient pressure, and $\gamma_i(\text{Si}) \approx 6$ near 40 GPa compared with $\gamma_i(\text{Fe}) = 1.44 (\pm 0.03)$ between 20 and 150 GPa. Zirconium appears to be a unique case: mode softening is observed for the E_{2g} phonon of α -Zr, with $dv_0/dP = -0.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ (20). Moreover, the relation between elastic modulus C_{44} and the frequency of the E_{2g} mode (Eq. 3) can be examined for Zr, Mg, and Zn because they crystallize in the hcp structure at zero pressure and reliable experimental measurements of C_{44} are available (Table 2). The results agree to within 15% for Zr and Mg, but a large discrepancy is found for Zn, which undergoes higher-pressure phase transition and anomalous changes in electronic structure (34) (not evident in Fe). Direct comparison of the measured and calculated frequency of the E_{2g} phonon at different pressures is possible for Mg (35) and Zr (36). In both cases, we find that the measured frequency is lower than that calculated by first-principles methods, which is consistent with results obtained for ϵ -Fe (Figs. 2 and 3). This study and analysis open the possibility of Raman investigations of the vibrational dynamics of other metals, including planetary core-forming materials at megabar to multi-megabar pressures.

References and Notes

1. X. Song and P. G. Richards, *Nature* **382**, 221 (1996); W. Su, A. M. Dziewonski, R. Jeanloz, *Science* **274**, 1883 (1996); G. A. Glatzmaier and P. H. Roberts,

Science **274**, 1887 (1996); W. Kuang and J. Bloxham, *Nature* **389**, 371 (1997).

2. T. Takahashi and W. A. Bassett, *Science* **145**, 483 (1964); F. P. Bundy, *J. Appl. Phys.* **36**, 616 (1965); J. M. Brown and R. G. McQueen, *J. Geophys. Res.* **91**, 7485 (1986); R. Boehler, N. von Barga, A. Chopelas, *J. Geophys. Res.* **95**, 21731 (1990).
3. H. K. Mao, Y. Wu, L. C. Chen, J. F. Shu, A. P. Jephcoat, *J. Geophys. Res.* **95**, 21737 (1990).
4. G. Shen, H. K. Mao, R. J. Hemley, T. S. Duffy, M. L. Rivers, *Geophys. Res. Lett.* **25**, 373 (1998); G. Shen and D. L. Heinz, *Rev. Mineral.* **37**, 369 (1998). These studies have shown that the fcc-hcp liquid-triple point is at 60 GPa and 2500 K, with the hcp phase stable at higher pressures and temperatures (at least 155 GPa and 3000 K). The stability of ϵ -Fe at core conditions is also consistent with recent shock-wave results [J. H. Nguyen and N. C. Holmes, personal communication] as well as theory [L. Vočadlo, J. Brodholt, D. Alfè, M. J. Gillan, G. D. Price, *Phys. Earth Planet. Inter.* **117**, 123 (2000)].
5. L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, N. A. Dubrovinskaja, S. Rekhii, T. Le Bihan, *Am. Mineral.* **85**, 386 (2000); L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhii, T. Le Bihan, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1720 (2000). These studies indicate that the hcp phase is stable to at least 300 GPa and 1500 K.
6. R. J. Hemley et al., *Science* **276**, 1242 (1997); A. K. Singh, H. K. Mao, J. Shu, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2157 (1998); A. K. Singh, C. Balasingh, H. K. Mao, R. J. Hemley, J. Shu, *J. Appl. Phys.* **83**, 7567 (1998).
7. H. K. Mao et al., *Nature* **396**, 741 (1998) [correction, *Nature* **399**, 280 (1999)].
8. L. Stixrude and R. E. Cohen, *Science* **267**, 1972 (1995).
9. G. Steinle-Neumann, L. Stixrude, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **60**, 791 (1999).
10. A. Laio, S. Bernard, G. L. Chiarotti, S. Scandolo, E. Tosatti, *Science* **287**, 1027 (2000).
11. R. G. McQueen et al., in *High Velocity Impact Phenomena*, R. Kinslow, Ed. (Academic Press, San Diego, CA, 1970), p. 296.
12. R. Jeanloz, *J. Geophys. Res.* **84**, 6059 (1979).
13. E. Wasserman, L. Stixrude, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **53**, 8296 (1996).
14. L. Stixrude, E. Wasserman, R. E. Cohen, *J. Geophys. Res.* **102**, 24729 (1997).
15. O. L. Anderson, *Phys. Earth Planet. Inter.* **109**, 179 (1998).
16. R. Lübbert, H. F. Grünsteudel, A. I. Chumakov, G. Wortmann, *Science* **287**, 1250 (2000).
17. H.-K. Mao et al., unpublished data.
18. The hcp structure has two atoms per unit cell, which are located on sites of symmetry D_{3h} . The six normal modes of zero wave vector belong to the irreducible representations $A_{2u} + B_{1g} + E_{1u} + E_{2g}$. The B_{1g} and E_{2g} are optical phonons polarized along and perpendicular to the optical axis, respectively. The doubly degenerate E_{2g} mode is Raman active.
19. H. Olijnyk, *High Pressure Res.* **10**, 461 (1992); H. Olijnyk, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2232 (1992).
20. H. Olijnyk and A. P. Jephcoat, *Phys. Rev. B* **56**, 10751 (1997).
21. H. Olijnyk and A. P. Jephcoat, in *Program of the AIRAPT-XVII Conference*, M. H. Manghni, Ed. [International Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology (AIRAPT), Honolulu, HI, 1999], p. 148.
22. A. P. Jephcoat, H. Olijnyk, K. Refson, *Eos* **80**, F929 (1999).
23. P. Gillet, R. J. Hemley, P. F. McMillan, *Rev. Mineral.* **37**, 525 (1998).
24. The gasket material was W for the first experiment and Rh for the second experiment. There was no pressure medium. Raman spectra were excited with the 488- and 514.5-nm lines of an argon-ion laser and measured with a single-grating ISA HR-460 spectrometer equipped with a charged-coupled device (CCD) detector. Pressures were determined by the ruby fluorescence method [H. K. Mao, J. Xu, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **91**, 4673 (1986)].
25. A. F. Goncharov, R. J. Hemley, H. K. Mao, J. Shu, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 101 (1998); A. F. Goncharov, V. Struzhkin, H. K. Mao, R. J. Hemley, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1998 (1999).
26. The low-frequency band becomes stronger with pres-

REPORTS

- sure, which suggests increased ordering of the hcp lattice and that the high-frequency weak band is disorder induced. The high-frequency band remained in the spectra on pressure release to 7 GPa, unlike the hcp Raman phonon, which disappears at the phase transition back to bcc α -Fe.
27. L. Vočadlo, personal communication.
 28. D. Alfée, G. D. Price, M. J. Gillan, *Phys. Rev. B*, in press.
 29. A. P. Jephcoat, H. K. Mao, P. M. Bell, *J. Geophys. Res.* **91**, 4677 (1986).
 30. This relation can be derived with a three-body force model for an hcp solid with a nonideal c/a ratio [J. C. Upadhyaya, D. K. Sharma, D. Prakash, S. C. Upadhyaya, *Can. J. Phys.* **72**, 61(1994)].
 31. H. R. Wenk, S. Matthies, J. Shu, R. J. Hemley, H.-K. Mao, *Nature*, submitted; see also [H. R. Wenk, T. Takeshita, R. Jeanloz, G. C. Johnson, *Geophys. Res. Lett.* **15**, 76 (1988)].
 32. L. Stixrude, R. E. Cohen, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **50**, 6442 (1994).
 33. For example, at a reference pressure of 210 GPa [see (10)], the lattice-strains experiments (7) lead to $\Delta_{s1} = 0.60$ and $\Delta_{s2} = 1.70$, the first-principles LDA calculations (9) give $\Delta_{s1} = 1.27$ and $\Delta_{s2} = 0.99$, and the first-principles OP calculations (10) give $\Delta_{s1} = 1.03$ and $\Delta_{s2} = 1.02$. If we extrapolate the C_{44} calculated here and substitute it into the lattice-strains results (7), we deduce $\Delta_{s1} = 0.91$ and $\Delta_{s2} = 1.12$, which is closer to theory.
 34. K. Takemura, in *Program of the AIRAPT-XVII Conference*, M. H. Manghnani, Ed. (AIRAPT, Honolulu, HI, 1999), p. 150.
 35. J. D. Althoff, P. B. Allen, R. M. Wentzcovitch, *Phys. Rev. B* **48**, 13253 (1993).
 36. S. A. Ostanin, E. I. Salamatov, V.Y. Trubitsin, *Phys. Rev. B* **58**, 15962 (1998).
 37. E. A. Brandes, Ed. *Smithells Metals Reference Book* (Butterworths, London, 1983); F. Marinelli, M. Roche, I. Baraille, C. Pauchan, *Phys. Rev. B* **54**, 6054 (1996).
 38. We thank L. Vočadlo for communicating unpublished results and very helpful correspondence; we are grateful to V. V. Struzhkin, E. Gregoryanz, and R. E. Cohen for useful discussions and P. McMillan and other reviewers for their comments.

13 March 2000; accepted 19 April 2000

Accretion of Primitive Planetesimals: Hf-W Isotopic Evidence from Enstatite Chondrites

Der-Chuen Lee^{1,2} and Alex N. Halliday²

Enstatite chondrites have often been considered to be closely related to the material from which Earth accreted. However, tungsten isotopic data reveal clear differences. Moreover, the silicate and metal fractions define distinct initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ corresponding to a 13.8 ± 5.3 million year apparent age difference. Internal reequilibration does not provide a ready explanation for this result. Larger scale redistribution of tungsten is more likely, such as may have occurred during collisions between planetesimals.

Enstatite chondrites formed in a highly reduced environment, possibly in the inner regions of the solar nebula (1, 2). They are the only group of chondrites whose silicate fractions have oxygen isotopic compositions similar to those of Earth and the moon (3), prompting some to suggest a genetic relationship (4). The Mn-Cr isotopic data for enstatite chondrite leachates and residues define an initial Cr isotopic composition that is similar to that of silicate Earth and the moon (5, 6), and this has been used to argue that the enstatite chondrite parent body (ECPB) may have formed at the same heliocentric distance. However, many features of enstatite chondrites are enigmatic and hard to explain. There are substantial compositional gaps between the enstatite chondrites and the Earth-moon system (2, 7), and chemical evidence for heterogeneous accretion of the ECPB has been presented (8). Furthermore, the relationship with Earth is unlikely to be straightforward. For example, dynamic simulations suggest that localized feeding zones for the growth of planetesimals and planets are unrealistic

(9). Rather, planetary accretion can sample a broad provenance (9, 10).

The recently developed ^{182}Hf - ^{182}W chronometer (half-life = 9 million years) is well suited for studying accretion in the inner solar system (11–15). Both Hf and W are highly refractory. However, chemically they are quite different, with Hf being strongly lithophile (“silicate-loving”) and W moderately siderophile (“metal-loving”), such that fractionation between Hf and W occurs during metal-silicate differentiation and partial melting (11, 12). Hence, excess ^{182}W in the W atomic abundance is found in meteorites that sample high Hf/W silicate reservoirs formed within the life-span of ^{182}Hf . This is as found in some eucrites, martian meteorites, lunar samples, and the silicate phases of ordinary chondrites (13–15). Conversely, a deficit in ^{182}W is found in early metals such as iron meteorites and the metal fractions of ordinary chondrites, because they have low Hf/W (10, 11, 16, 17). Ordinary chondrites appear to define reasonable internal Hf-W isochrons with a linear functional relation between Hf/W and W isotopic compositions. Here we report data for enstatite chondrites and find different behavior implying systematic redistribution and mixing of W.

Four enstatite chondrites, including EH

and EL groups, Abec (EH4), Indarch (EH4), ALHA81021 (EL6), and Hvittis (EL6), were selected for study. Experimental procedures (18) were as used previously (15). The Hf-W data for all four enstatite chondrites (Table 1) show a positive correlation between measured Hf/W ratios and the respective W isotopic compositions of individual fractions (Fig. 1), consistent with the former presence of ^{182}Hf . In detail, however, the metals and silicates display distinct characteristics (Fig. 1).

Portions of the magnetic (largely metal) fractions of each meteorite were leached in 6 M HCl (18). The leachates contain the easily soluble metal, sulfide, and minor phosphate fractions with low Hf/W (Table 1). The residues from this procedure mainly comprise small amounts of silicates and minor oxides, insoluble in 6 M HCl. The Hf-W data for all of these “magnetic fractions,” that is, bulk metals, metal leachates, and metal residues, are collinear, intersecting the data for the carbonaceous chondrites, Allende and Murchison (11, 12) (Fig. 1). These data are also collinear with the data for the ordinary chondrites (15), providing evidence that the metals are coval and early (Web fig. 1) (19). A regression of the data for all enstatite chondrite metals, their leachates and residues, and the whole rock values of Allende and Murchison yields a slope (equal to initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$) of $(1.85 \pm 0.38) \times 10^{-4}$ (Fig. 2), equivalent to that defined by the ordinary chondrites ($\sim 1.8 \times 10^{-4}$) (15). The regression results are the same but with larger uncertainties if the carbonaceous chondrites are excluded [$(1.88 \pm 0.73) \times 10^{-4}$]. The initial $^{182}\text{Hf}/^{180}\text{Hf}$ at the start of the solar system is thought to lie in the range $(1.87 \pm 0.16) \times 10^{-4}$ to $(2.75 \pm 0.24) \times 10^{-4}$ (15). On this basis, the metals in the enstatite chondrites formed within a few million years, at most, of the start of the solar system.

In contrast, the nonmagnetic fractions (predominantly silicates) for each sample lie to the right of and below the best-fit line defined by the magnetic (metal) fractions (Fig. 1). The data for the nonmagnetic frac-

¹Department of Geological Sciences, University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109–1063, USA. ²Institute for Isotope Geology and Mineral Resources, Department of Earth Sciences, ETH Zürich, CH-8092, Zürich, Switzerland.

Pour résumer :

- Nous avons mesuré le spectre Raman du fer ϵ jusqu'à 152 GPa.
- Nous en déduisons son paramètre de Grüneisen et son évolution avec la pression
- Pour la structure hcp, le mode E_{2g} actif en Raman et le module élastique c_{44} sont des propriétés de la même branche de phonons.
- En utilisant un modèle phénoménologique, nous en déduisons l'évolution du module élastique c_{44} du fer ϵ jusqu'aux pressions du noyau.

Chapitre 14

Orientations préférentielles dans le fer α et ϵ

14.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au développement des orientations préférentielles dans le fer en compression, aussi bien pour la phase de basse pression (fer α), que de haute pression (fer ϵ), que lors de la transition entre ces deux phases, et à haute température.

A basse pression et température ambiante, la forme stable du fer est de structure cubique centrée. A des pressions de l'ordre de 13 GPa, elle se transforme en une phase de structure hexagonale compacte, le fer ϵ dont la première mise en évidence remonte aux expériences de [Bancroft *et al.* \(1956\)](#). Depuis, de nombreux travaux ont confirmé l'existence de cette transition et la phase ϵ est considérée comme le constituant majeur du noyau interne de la Terre ([Stixrude & Brown, 1998](#)).

Au vu de son importance, cette transition a été étudiée par un nombre très important de techniques dont

- i) la diffraction de rayons X ([Mao *et al.*, 1967](#); [Jephcoat *et al.*, 1986](#); [Bassett & Huang, 1987](#), par exemple),
- ii) la spectroscopie Mössbauer ([Pipkorn *et al.*, 1964](#); [Williamson *et al.*, 1972](#); [Taylor *et al.*, 1991](#)),
- iii) la résistivité électrique ([Von Bargen & Boehler, 1990](#); [Boehler *et al.*, 1990](#)),
- iv) l'absorption des rayons X ([Wang & Ingalls, 1998](#)),
- v) la spectroscopie de rayons X en émission ([Rueff *et al.*, 1999](#)),
- vi) des calculs théoriques ([Hasegawa & G.Pettifor, 1983](#); [Lee & Ray, 1989](#); [Stixrude *et al.*, 1994](#); [Ekman *et al.*, 1998](#), par exemple).

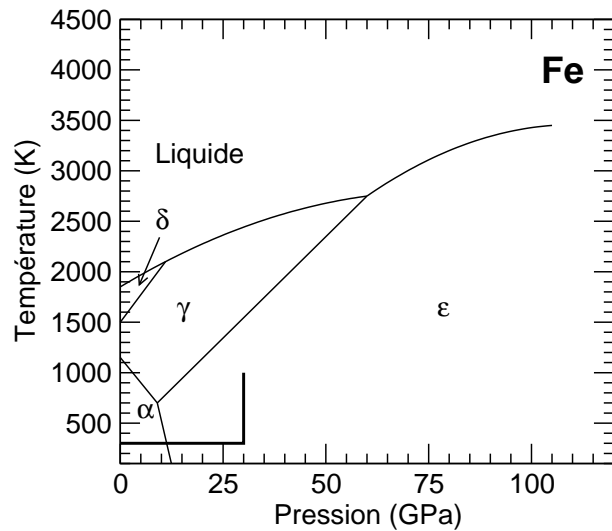


FIG. 14.1: Diagramme de phase du fer, d'après Shen *et al.* (1998b), et domaine de pression et température couvert dans cette expérience (traits épais).

Le début de la transition se situe aux alentours de 13 GPa et elle s'étend sur un domaine de pression allant jusqu'à 8 GPa, dépendant des conditions expérimentales, et en particulier du niveau de contrainte non-hydrostatique (figure 6.2, p. 71). En décompression, on observe une disparition progressive de la phase ϵ jusqu'à des pressions de l'ordre de 5 GPa. Les grandes lignes du mécanisme de cette transition, de type martensitique, sont établies bien que quelques détails restent sujets à débat et semblent dépendre des conditions expérimentales (Wang & Ingalls, 1998).

Il convient aussi de préciser que cette transition n'est pas uniquement structurale, mais aussi magnétique, la phase de basse pression α étant de type ferromagnétique et la phase de haute pression ϵ ne présentant pas d'ordre magnétique (Williamson *et al.*, 1972; Rueff *et al.*, 1999). Les calculs théoriques de structure de bande ont aussi montré combien il était important de prendre en compte l'évolution des propriétés magnétiques de fer pour comprendre son comportement sous pression (Stixrude *et al.*, 1994; Ekman *et al.*, 1998).

Les mécanismes de déformation du fer α ont fait l'objet de multiple travaux dans le cadre plus générale de l'étude des métaux à structure cubique centrée (Rollet & Wright, 1998). Les mécanismes de déformation du fer ϵ , qui n'est stable qu'à des pressions largement supérieures aux appareils de déformation conventionnels, restent en revanche mal connus. Parmi les travaux sur les mécanismes de déformation du fer ϵ , citons ceux Wenk *et al.* (1988), basés sur des comparaisons entre métaux hcp de rapport c/a équivalents, les calculs théoriques de Poirier & Price (1999), les études d'analogues de Poirier & Langenhorst (2002) et les interprétations d'expériences en cellule diamant de Wenk *et al.* (2000b) présentés en page 105 qui sont les seuls résultats expérimentaux obtenus directement sur le fer ϵ .

Dans cette partie, nous allons donc essayer de compléter ces travaux, en regardant les effets de la compression, de la transition de phase α - ϵ et de la température sur les orientations préférentielles et les mécanismes de déformation dans le fer ϵ .

N°	P - MgO (GPa)	P - Fe (GPa)	T (K)	phase
1	1.5 ± 0.5	2.8 ± 0.5	300	α
2	5.1 ± 0.5	6.6 ± 0.5	300	α
3	7.5 ± 0.5	8.9 ± 0.5	300	α
4	11.4 ± 0.5	12.4 ± 0.5	300	α
5	17.4 ± 0.5	17.7 ± 0.5	300	ϵ
6	18.3 ± 0.5	18.5 ± 0.5	300	ϵ
7	20.2 ± 0.5	20.3 ± 0.5	300	ϵ
8	23.0 ± 0.5	22.7 ± 0.5	300	ϵ
9	23.9 ± 0.5	24.1 ± 0.5	300	ϵ
10	27.0 ± 0.5	27.2 ± 0.5	300	ϵ
11	29.8 ± 0.5	30.3 ± 0.5	300	ϵ
11b ^a		28.8 ± 0.5	300	ϵ
11c			1000	ϵ

^aAprès chauffage jusqu'à environ 1000 K

TAB. 14.1: Pressions dans l'expérience sur le fer, calibrées selon l'équation d'état du milieu transmetteur, MgO (Speziale *et al.*, 2001), ou du fer lui même (Zhang & Guyot, 1999; Jephcoat *et al.*, 1986). Les températures lors des chauffages, trop faibles pour être mesurées par les méthodes de radiométrie spectrale (Heinz & Jeanloz, 1987), ont été estimées à 1000 K car l'échantillon commençait à être incandescent.

14.2 Méthode expérimentale

Dans les expériences sur MgO (section 11, p. 129), il avait été indiqué que la cellule contenait aussi un échantillon de fer polycristallin. Dans cette partie, je me concentrerai sur l'analyse des résultats de la seconde expérience dans laquelle l'échantillon de fer avait été chauffé.

Pour résumer, nous avons un échantillon de fer polycristallin disposé dans une matrice de MgO lui aussi polycristallin que nous avons comprimé à froid jusqu'à une pression de l'ordre de 30 GPa. Nous avons ensuite réalisé les premières opérations de chauffage laser, au travers des deux diamants, en utilisant le système disponible sur la ligne ID-13 de l'APS. L'échantillon de fer avait été convenablement dimensionné pour avoir une taille inférieure à la surface de focalisation des lasers (environ 20 μm de diamètre). Lors du dernier chauffage à cette pression (de l'ordre de 28 GPa, jusqu'à peu près 1300 K) une partie de la phase ϵ de notre échantillon de fer s'est transformée dans la phase de haute pression / haute température γ . Or, cette phase est métastable à température ambiante, possède des plans cristallins de distances inter-réticulaires proches de ceux du fer ϵ et il est très difficile de s'en débarrasser. La séparation des images de diffraction dues à chacune de ces deux phases s'est révélée impossible. J'ai donc décidé de me concentrer uniquement sur les données de la seconde expérience, jusqu'à 30 GPa et durant les premiers chauffages, expériences pour lesquelles il n'y avait pas de trace de fer γ .

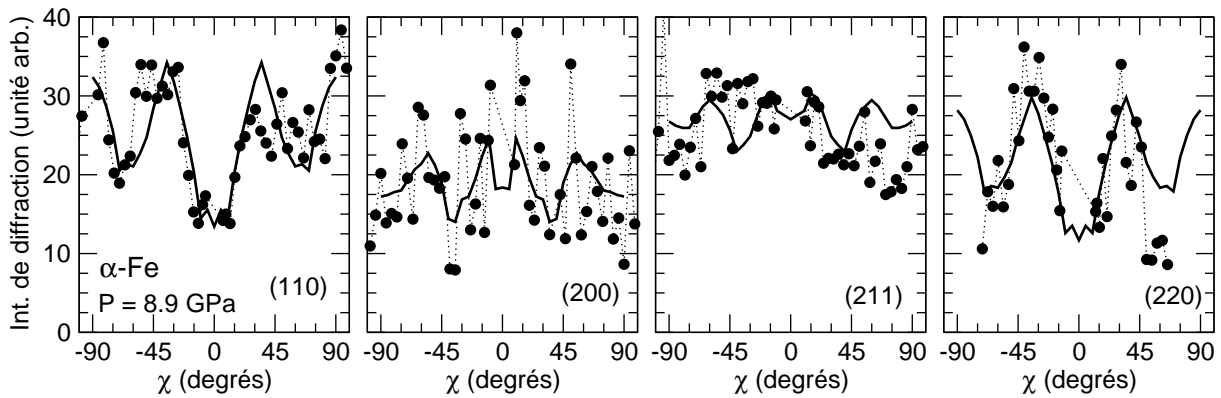


FIG. 14.2: Intensités de diffraction vs. χ pour le fer α à 8.9 GPa pour les plans réticulaires (110), (200), (211) et (220). Les points représentent les données expérimentales et les lignes continues les intensités recalculées à partir de la fonction de distribution d'orientations.

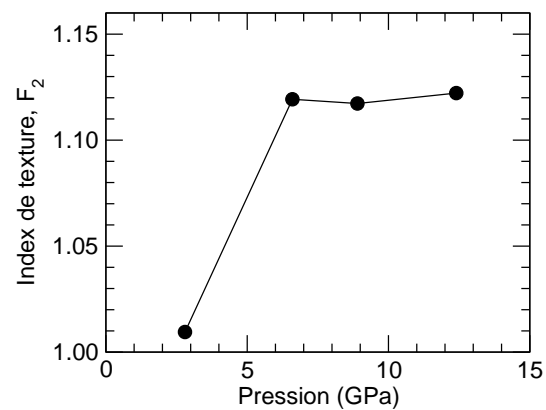


FIG. 14.3: Indice de texture du fer α lors de la compression. Un indice de texture de 1,0 indique une absence d'orientations préférentielles.

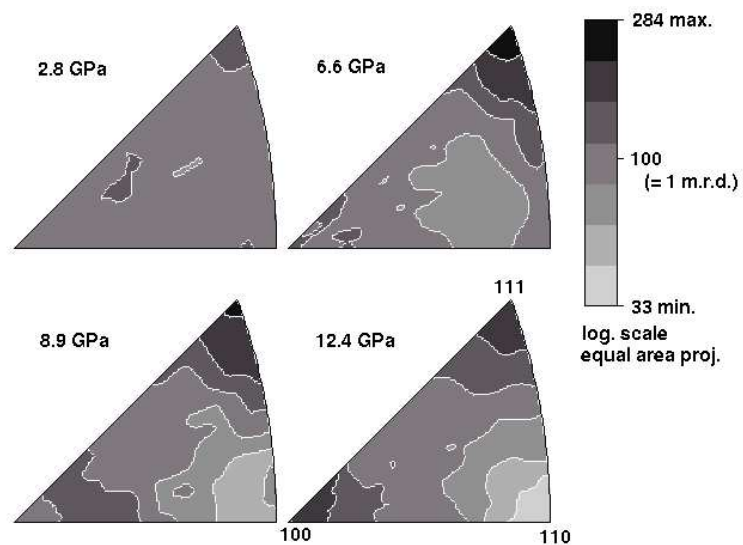


FIG. 14.4: Figures de pôle inverses expérimentales pour le fer α en compression, à 2,8, 6,6, 8,9, et 12,4 GPa. Elles indiquent la densité de probabilité pour un plan cristallographique d'être orthogonal à la direction de compression.

Les pressions dans cette expériences ont été recalibrées sur les équations d'états du fer α (Zhang & Guyot, 1999) et ϵ (Jephcoat *et al.*, 1986). Le tableau 14.1 présente les correspondances entre pression déduites de MgO et du fer et la figure 14.1 le diagramme de phase du fer accompagné du domaine de pression et température couvert dans ces travaux.

14.3 Orientations préférentielles dans le fer α

La figure 14.2 présente les variations d'intensité de diffraction du fer α avec l'angle χ mesurées à 8,9 GPa et celles recalculées à partir de la fonction de distribution d'orientations obtenue pour le polycristal. On observe un bon accord entre ces quantités ce qui laisse à penser que les fonctions de distribution d'orientations obtenues représentent raisonnablement les propriétés du polycristal. L'indice de texture, qui représente l'amplitude des orientations préférentielles dans le polycristal, et sa variation avec la pression sont présentés dans la figure 14.3. On observe une augmentation rapide du niveau d'orientations préférentielles entre 2.8 et 6.6 GPa puis une saturation. On pourra remarquer que les indices de texture calculés pour le fer α sont largement inférieurs à ceux calculés pour le milieu transmetteur, MgO (chapitre 11). Il est donc beaucoup plus facile de générer des orientations préférentielles dans MgO que dans le fer.

La figure 14.4 montre les figures de pôle inverses calculées pour le fer α en compression, à 2,8, 6,6, 8,9, et 12,4 GPa. On observe le développement progressif d'une texture comportant deux maxima aux alentours de (100) et (111). Au moment du début de la transition vers la phase ϵ , le fer α se trouve donc dans une disposition où les plans réticulaires d'indices (100) et (111) ont la plus forte probabilité d'être orthogonaux à la direction de compression, contrairement aux plans d'indices (110) pour lesquels cette probabilité est faible.

14.4 Orientations préférentielles dans le fer ϵ

Pour le calcul des fonctions de distribution d'orientations du fer ϵ , nous avons utilisé les variations d'intensité de huit pics de diffraction correspondant aux plans (100), (002), (101), (110), (103), (112) et (201), sauf pour le spectre à 1000 K et approximativement 28 GPa où seules les lignes (100), (002), (101), (112) et (201) présentaient des intensités suffisantes pour être analysées.

Les figures 14.5a et 14.5b présentent les variations d'intensité de diffraction avec l'angle χ pour les plans (100), (002), (101) et (110) mesurées à 17.7 GPa et 30.3 GPa et celles recalculée à partir de la fonction de distribution d'orientations obtenue pour le polycristal. On constate une évolution marquée de la texture dans l'échantillon. Peu après la transition

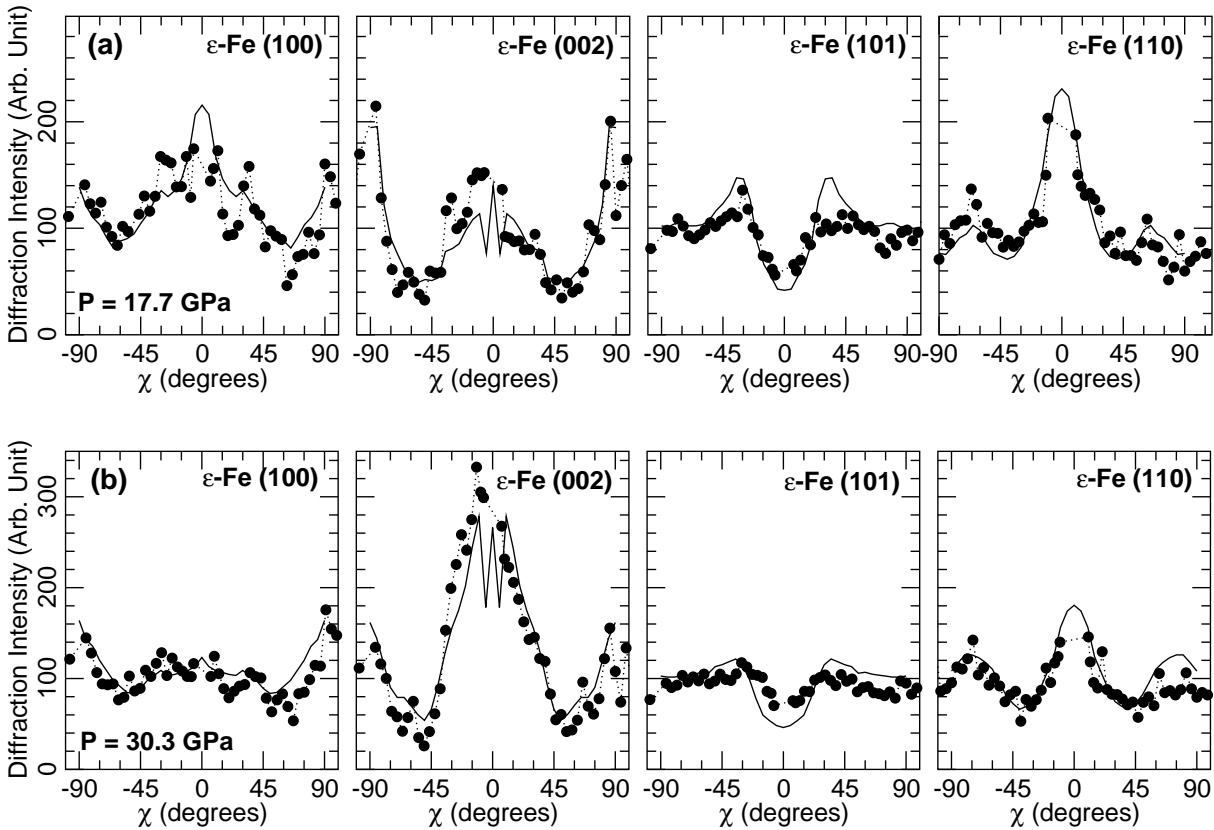


FIG. 14.5: Intensités de diffraction des plans réticulaires (100), (002), (101) et (110) vs. χ pour le fer ϵ à 17.7 GPa (a) et 30.3 GPa (b). Les points représentent les données expérimentales et les lignes continues les intensités recalculées à partir de la fonction de distribution d'orientations. Pour chaque système de plans, un facteur correctif a été appliqué aux intensités expérimentales pour leur donner les mêmes ordres de grandeur que pour celles recalculées à partir de la fonction de distribution d'orientations.

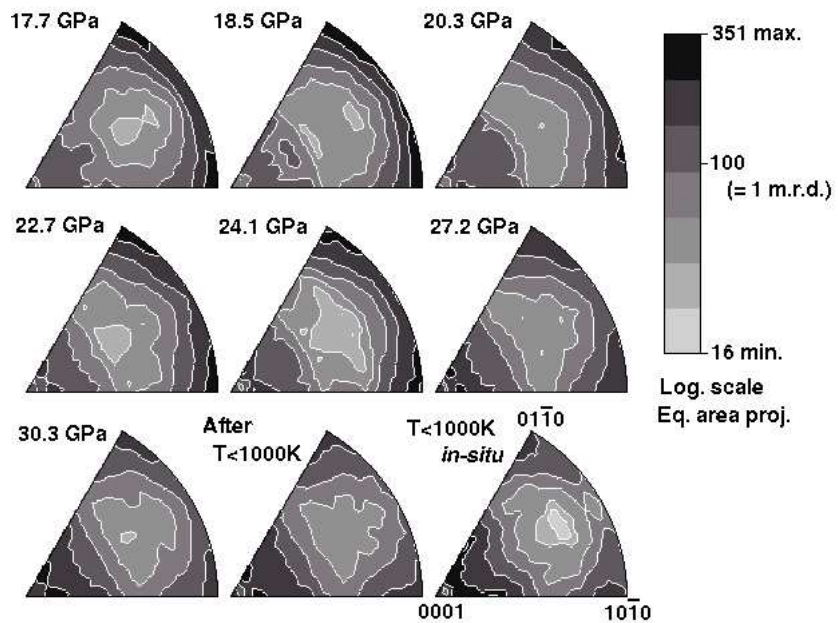


FIG. 14.6: Figures de pôle inverses expérimentales pour le fer ϵ en compression entre 17.7 et 30.3 GPa, puis à 28.8 GPa après chauffage de l'échantillon jusqu'à environ 1000 K, et *in situ* à environ 1000 K et 28 GPa.

vers la structure hexagonale compacte, les axes c des cristaux composant le polycristal sont majoritairement orthogonaux à la direction de compression, ce qui se traduit par une intensité de diffraction des plans (002) maximale pour $\chi = \pm 90^\circ$. Par contre, après compression, les axes c du polycristal sont parallèles à la direction de compression, avec une intensité de diffraction maximale à $\chi = 0^\circ$ pour les plans (002).

Les figures de pôle inverses présentées en figure 14.6 confirment cette évolution. Après la transition vers la structure hcp, à 17.7 GPa, elles présentent un maximum pour les plans (01 $\bar{1}$ 0) et (10 $\bar{1}$ 0), ce qui signifie que les plans prismatiques des cristaux de fer ϵ sont orientés préférentiellement dans une direction orthogonale à la direction de compression. On constate ensuite une évolution régulière de la texture vers une situation où les cristaux sont orientés avec les plans basaux orthogonaux à la direction de compression vers 30 GPa. Ces observations sont en accord avec les mesures de Wenk *et al.* (2000b) qui avait trouvé que le fer ϵ comprimé en conditions non-hydrostatique présentait une texture avec une forte composante en fibre (0001) à 54 et 220 GPa.

La texture observée après chauffage jusqu'à 1000 K ou *in-situ* à environ 28 GPa et 1000 K ne présente pas de différence prononcée avec les observations à 300 K (figure 14.6). Nous n'avons donc pas observé de recristallisation ou de réagencement du polycristal de fer ϵ sous l'effet de la température. Du fait de l'existence d'une transition de phase à une température plus élevée (autour de 1500 K, figure 14.1), nous n'avons pas été en mesure de confirmer ce résultat à plus haute température.

14.5 Interprétation : textures dans les phases α et ϵ

Les textures obtenues dans la phase α du fer ne sont pas surprenantes. La déformation du fer α en compression a fait l'objet d'études particulièrement nombreuses de la part des métallurgistes et il est bien connu que le fer α développe une texture avec une composante majeure (111) et une seconde composante (100) moins importante (Barrett & Massalski, 1980a), ce qui correspond tout à fait aux observations présentées ici. Ce résultat est important car il confirme la validité des résultats obtenus par les méthodes de déformation et de mesure d'orientations préférentielles développées dans l'ensemble ces travaux.

A 18 GPa, la texture de la phase ϵ présente un maximum diffus entre (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0). Les cristaux de fer sont donc disposés avec leurs plans basaux (0001) parallèles à la direction de compression. Avec la compression, on observe le développement d'une texture mono-fibre (0001) où les cristaux de fer sont orientés avec leurs axes c parallèles à la direction de compression, en accord avec les observations de Wenk *et al.* (2000b).

Les systèmes de glissement possibles dans la phase ϵ sont principalement le glissement basal (0001) $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, le glissement prismatique $\{10\bar{1}0\} \langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, le glissement pyramidal a $\{10\bar{1}1\} \langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, et le glissement pyramidal c+a $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}3\rangle$ (figure 9.2, page 105)

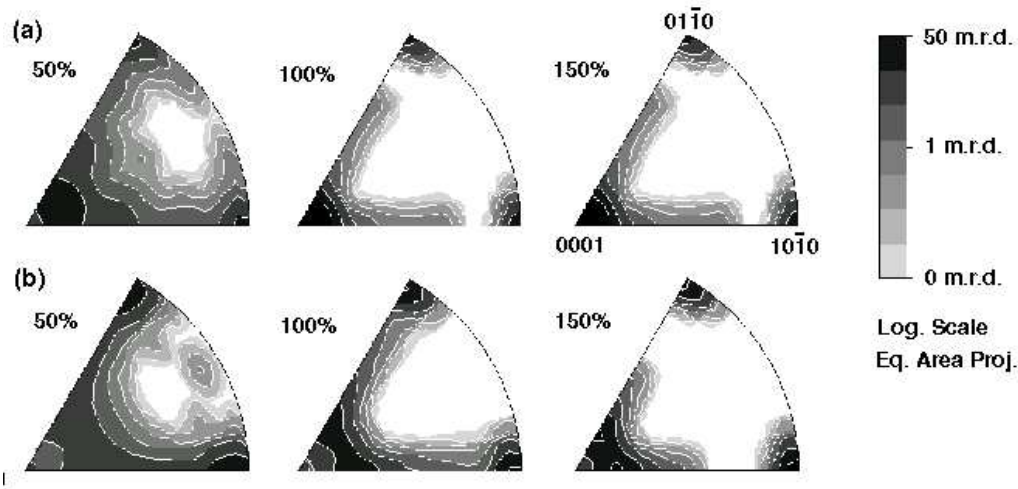


FIG. 14.7: Figures de pôles inverses simulées par une méthode auto-cohérente pour ϵ -Fe en compression axiale après une déformation de 50, 100, et 150% (d'après [Wenk et al., 2000b](#)). Dans ces calculs, les ratios de CRSS (*critical resolved shear stress*) des systèmes de glissement basal et prismatique ont été supposés de 2-1 (a) et 0,5-1 (b).

et éventuellement le glissement pyramidal $\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$ ([Poirier & Langenhorst, 2002](#)). La figure 14.7 présente les figures de pôles inverses calculées par [Wenk et al. \(2000b\)](#) pour le fer ϵ soumis à une déformation de 50, 100 et 150% pour différentes duretés de systèmes de glissement. Dans ces calculs, on avait utilisé des modèles de type visco-plastique auto-cohérents en imposant un chemin de déformation en compression uniforme.

On peut constater que l'accord entre ces simulations et les résultats expérimentaux des figures 14.6 est bien meilleur qu'avec les résultats expérimentaux de l'article de [Wenk et al. \(2000b\)](#). En effet, nous disposons de données pour un nombre d'orientations largement supérieur, 50 valeurs de χ entre -110° et 110° contre 10 valeurs de χ entre 0° et 90° . De plus, elles ont toutes été collectées au même moment et sur la même plaque image. Nous n'avons donc pas eu à effectuer de correction pour tenir compte des variations du faisceau incident ou du temps d'accumulation, contrairement au traitement de données d'expériences effectuées en dispersion d'énergie et en tournant physiquement la cellule diamant (figure 7.3, page 77).

D'après les simulations, le développement de la texture dans le fer ϵ se produit par glissement le long des systèmes de glissement basal, prismatique et pyramidal $c+a$ pour tous les rapports de CRSS utilisés (figure 9.3, page 106). Ces observations sont compatibles avec les calculs de [Poirier & Price \(1999\)](#) et les observations sur le fer ϵ comprimé en cellule diamant de [Wenk et al. \(2000b\)](#) qui prédisent l'importance des glissements basal et prismatique dans le développement d'orientations préférentielles dans le fer ϵ . En revanche, les prédictions de [Poirier & Langenhorst \(2002\)](#) basées sur des analogies avec des alliages nickel-chrome, qui indiquent que les systèmes de glissement principaux du fer ϵ sont le

système basal $(0001)\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ et prismatique $\{11\bar{2}2\}\langle11\bar{2}3\rangle$, sont en désaccord avec nos mesures.

Dans les figures de pôles inverses (figure 14.6), il apparaît que la transition d'une texture $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ à la texture (0001) se produit en passant des plans de type $(0i\bar{i}j)$, qui se trouvent sur les bords de ces portions de projection, et non $(ii\bar{2}ij)$, qui se trouvent vers le centre des projections, ce qui est compatible avec un glissement pyramidal $c+a\{10\bar{1}1\}\langle11\bar{2}3\rangle$. Une conversion de la texture $(10\bar{1}0)$ - $(11\bar{2}0)$ en une texture (0001) par un système de glissement $\{11\bar{2}2\}\langle11\bar{2}3\rangle$ entraînerait une intensité plus élevée pour les plans de type $(ii\bar{2}ij)$ que pour les plans de type $(i0\bar{i}j)$, ce qui n'est pas observé.

Nos observations à haute pression et haute température restent difficiles à interpréter. Nous n'avons pas observé de changement dans la texture du fer ϵ à 30 GPa après chauffage jusqu'à environ 1000 K, ni *in-situ* à environ 28 GPa et 1000 K. Il ne s'est donc pas produit de recristallisation dans notre échantillon. Le chauffage laser a bien entraîné une chute de contrainte mais, contrairement aux idées reçues, les cristaux composant le polycristal ne se sont pas réagencés et l'échantillon a conservé toute sa texture.

14.6 Interprétation : effet de la transition de phase

On rencontre habituellement deux types principaux de transitions de phase : les transitions par nucléation et croissance, et les transitions martensitiques ou displacives. Les transitions par nucléation et croissance comportent toujours un degré de diffusion et la nouvelle phase n'a donc pas toujours de relation d'orientation particulière avec la phase parente. Par contre, une transition de type martensitique ne comporte pas de diffusion et se produit par une déformation systématique du réseau cristallin de la phase parente. En conséquence, une transformation martensitique ne produit que des modifications cristallographiques, sans changement de composition et il est possible de définir des relations très précises entre les orientations de l'ancienne et la nouvelle phase. Connaissant ces relations, on peut ainsi calculer très précisément les fonctions de distribution d'orientations de la nouvelle phase à partir de celle de la phase parente (Mainprice *et al.*, 1990).

La transition α - ϵ du fer est de type martensitique, (Mao *et al.*, 1967; Giles *et al.*, 1971). Les grandes lignes du mécanisme de cette transition ont été établies par des études de diffraction de rayon X (Bassett & Huang, 1987), de structure fine d'absorption des rayons X (Wang & Ingalls, 1998) et des calculs de dynamique moléculaire (Lee & Ray, 1989) bien quelques détails restent sujets à débat et semblent dépendre des conditions expérimentales.

Selon le modèle de Mao *et al.* (1967), que nous appellerons modèle I, appuyé par les expériences de Bassett & Huang (1987) et les calculs de Lee & Ray (1989), la structure bcc se transforme en structure hcp par une contraction le long de la direction $[001]$ associée à

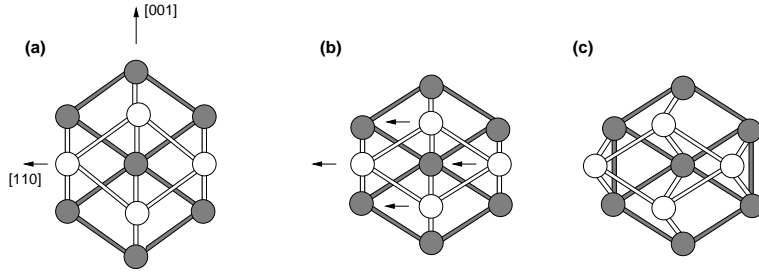


FIG. 14.8: Modèle I du mécanisme de la transition α - ϵ dans le fer, en deux étapes (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c), d'après Wang & Ingalls (1998). Les figures (a) et (c) sont des projections selon la direction $[110]/[0001]$ des structures bcc et hcp et la figure (b) une structure intermédiaire obtenue en comprimant (a) le long de la direction $[001]$ et en étirant (a) le long de la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$.

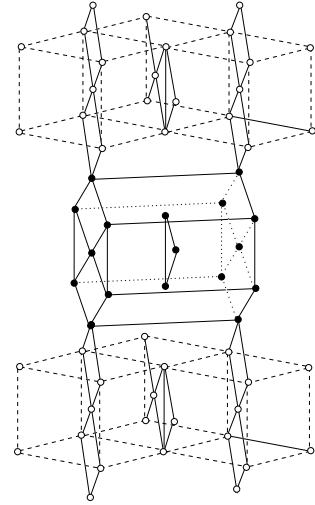


FIG. 14.9: Représentation tridimensionnelle des relations cristallographiques entre les phases bcc et hcp dans le cas du modèle I.

un glissement selon les directions $[\bar{1}10]$ et $[1\bar{1}0]$ pour des plans (110) alternés (figure 14.8). Pour ce mécanisme, les relations topotactiques sont

$$(002)_{\text{bcc}} \parallel (2\bar{1}10)_{\text{hcp}}; \quad (1\bar{1}0)_{\text{bcc}} \parallel (0\bar{1}10)_{\text{hcp}}; \quad (110)_{\text{bcc}} \parallel (0002)_{\text{hcp}}. \quad (14.1)$$

Un second modèle (figure 14.10), que nous appellerons modèle II, repose sur les mécanismes de transition bcc-hcp pour plusieurs métaux, tels que pour le lithium, le titane ou le hafnium (Wang & Ingalls, 1998). Dans ce cas, on a un cisaillement selon le plan $(\bar{1}12)$ dans la direction $[\bar{1}1\bar{1}]$ qui transforme les plans (110) de la phase bcc en plans hexagonaux (0002) de la structure hcp. Ensuite, un plan (110) sur deux est déplacé dans la direction $[1\bar{1}10]$, tout en gardant la distance inter-réticulaire (110) inchangée. Dans ce cas, les relations topotactiques sont

$$(\bar{1}12)_{\text{bcc}} \parallel (1\bar{1}00)_{\text{hcp}}; \quad (110)_{\text{bcc}} \parallel (0002)_{\text{hcp}}. \quad (14.2)$$

Enfin, pour le modèle III (figure 14.11), favorisé par Wang & Ingalls (1998), la première étape est similaire à celle du modèle II. La structure fcc intermédiaire est obtenue par cisaillement dans la direction $[01\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ le long des plans (110) . Cette structure fcc est ensuite convertie en une structure hcp par glissement de paires de plans (110) dans la direction $[0\bar{1}10]$. Dans ce cas, les relations topotactiques deviennent plus compliquées, mais on est toujours proche de la situation du modèle II.

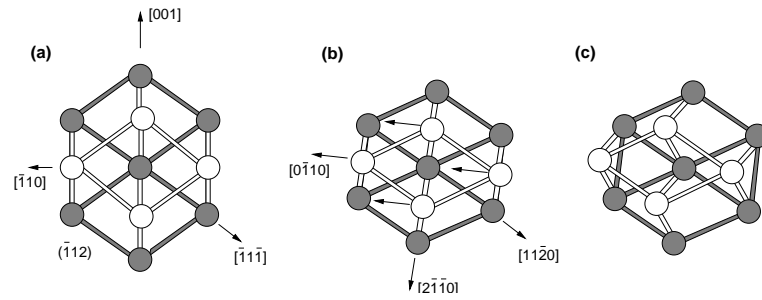


FIG. 14.10: Modèle II du mécanisme de la transition α - ϵ dans le fer, en deux étapes (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c), d'après Wang & Ingalls (1998). Les figures (a) et (c) sont des projections selon la direction $[110]/[0001]$ des structures bcc et hcp et la figure (b) une structure intermédiaire obtenue en cisillant les plans $(\bar{1}12)$ le long de la direction $[\bar{1}1\bar{1}]$.

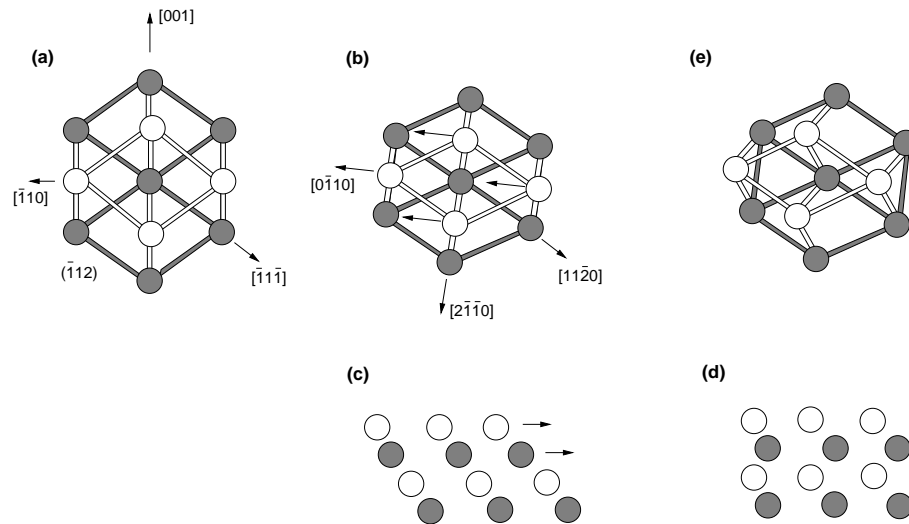


FIG. 14.11: Modèle III du mécanisme de la transition α - ϵ dans le fer, en trois étapes (a) \rightarrow (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d)/(e), d'après Wang & Ingalls (1998). Les figures (a) et (c) sont des projections selon la direction $[110]/[0001]$ des structures bcc et hcp et la figure (b) une structure intermédiaire obtenue en cisillant les plans $(\bar{1}12)$ le long de la direction $[\bar{1}1\bar{1}]$. Les figures (d) et (e) sont des projections selon la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]$ où (d) est une phase fcc intermédiaire obtenue de (b) par cisaillement des plans $(110)/(0001)$ le long de la direction $[0\bar{1}10]$ et (e) la structure hcp obtenue de (d) par glissement de deux plans (0001) et (0002) (indiqués par les flèches). (d) et (e) sont les mêmes structures projetées dans deux directions différentes.

Les figures de pôle des phases α et ϵ à 12 et 18 GPa (figure 14.4 et 14.6) présentent une faible intensité pour les plans $(110)_{\text{bcc}}$ et $(0001)_{\text{hcp}}$. La transition semble donc se produire avec le cisaillement des plans $(110)_{\text{bcc}}$ parallèles à la direction de compression. Pour différencier les mécanismes I, II, ou III, il faut s'intéresser aux sections autour des plans $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ dans la figure de pôle inverse de la phase ϵ . En effet, pour le mécanisme I, le maximum à (100) dans la figure de pôle de la phase bcc devrait se transformer exactement en un maximum à $(11\bar{2}0)$, alors que pour II ou III, ce maximum

devrait apparaître entre $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ du fait d'une composante en rotation (environ 5° , figures 14.10 et 14.11) présente dans ces mécanismes. Or les figures expérimentales montrent une forte intensité sur tout le domaine entre $(11\bar{2}0)$ et $(10\bar{1}0)$ avec un maximum à $(10\bar{1}0)$. Cette observation n'est pas en désaccord avec les mécanismes I, II, ou III, mais elle se situe à 18 GPa, pression à laquelle la transition est complètement effectuée et après déformation de portions de phase hcp formées plus tôt dans la montée en pression. Ne disposant pas de mesure pendant la transition de phase, nous ne sommes donc pas en mesure de différencier les mécanismes de transition proposés.

14.7 Conclusions

Nous avons mesuré avec précision l'évolution des orientations préférentielles dans le fer α et ϵ en compression jusqu'à 30 GPa, après chauffage jusqu'à environ 1000 K et à environ 28 GPa et 1000 K. Ces mesures représentent les premières études quantitatives sur la texture et les mécanismes de déformation *in-situ*, à haute pression et haute température, sur des phases cristallines non stables sous conditions ambiantes.

Les orientations préférentielles observées dans la phase α sont compatibles avec celles des études réalisées avec des appareils de déformations plus conventionnels (Barrett & Massalski, 1980b), ce qui confirme la validité des résultats obtenus par les techniques expérimentales développées dans l'ensemble de ces travaux.

Nos observations confirment que la transition α - ϵ est de type martensitique puisque les orientations préférentielles de la phase α se retrouvent dans la phase ϵ . Le cisaillement de plans $(110)_{\text{bcc}}$ nécessaire pour transformer la phase cubique centrée en une phase hexagonale compacte se produit entre des plans $(110)_{\text{bcc}}$ parallèles à la direction de compression. En revanche, nos observations ne permettent pas de distinguer les mécanismes de transition proposés par Mao *et al.* (1967) et Bassett & Huang (1987) ou ceux de Wang & Ingalls (1998).

Après la transition de phase, à 18 GPa, le fer ϵ présente une texture de type $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$, les axes c des cristaux composant le polycristal se trouvant dans une direction orthogonale à la direction de compression. Comme observé précédemment (Wenk *et al.*, 2000b), le fer ϵ en compression uniaxiale développe une texture de type (0001) avec les axes c du polycristal alignés avec la direction de compression. Une comparaison avec des simulations de plasticité auto-cohérentes permet de définir les trois systèmes de glissement actifs dans ces expériences : le système basal $(0001)\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$, le système prismatique $\{10\bar{1}0\}\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ et le système pyramidal $\{10\bar{1}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$. Contrairement aux prédictions basées sur analogies avec les alliages Cr-Ni (Poirier & Langenhorst, 2002), nous n'observons aucune évidence de l'activité du système de glissement pyramidal $\{11\bar{2}1\}\langle 11\bar{2}3\rangle$.

Enfin, nous n'observons pas d'évidence de recristallisation dans le polycristal de fer ϵ

après chauffage jusqu'à environ 1000 K ni *in-situ* à haute température. Le chauffage laser a bien entraîné une chute de contrainte dans l'échantillon mais les cristaux composant le polycristal ne se sont pas réagencés et l'échantillon a conservé toutes ses orientations préférentielles.

Pour résumer :

- Nous avons étudié l'évolution des orientations préférentielles dans le fer α et ϵ en compression jusqu'à une pression de 30 GPa, après chauffage jusqu'à une température d'environ 1000 K et à environ 28 GPa et 1000 K.
- Les observations sur le fer α sont compatibles avec les résultats obtenus sur d'autres appareils de déformation.
- Les orientations préférentielles de la phase α se retrouvent dans la phase ϵ . Le cisaillement de plans $(110)_{\text{bcc}}$ nécessaire pour transformer la phase bcc en phase hcp se produit entre des plans $(110)_{\text{bcc}}$ parallèles à la direction de compression.
- Les trois systèmes de glissement actifs dans le fer ϵ sous ces conditions sont : le système basal $(0001) \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, le système prismatique $\{10\bar{1}0\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ et le système pyramidal $\{10\bar{1}1\} \langle 11\bar{2}3 \rangle$.
- Nous n'observons pas d'évidence de recristallisation ou de réarrangement dans le polycristal de fer ϵ après chauffage jusqu'à environ 1000 K ni *in-situ* à haute température.

Chapitre 15

Élasticité du fer α et ϵ

15.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la déduction des propriétés élastiques des phases α et ϵ du fer à l'aide de la méthode des déformations de réseau. Cette analyse est basée sur les mêmes données expérimentales que dans le chapitre précédent, collectées à l'APS entre 0 et 30 GPa, et en dispersion angulaire à l'aide d'un joint en mélange bore amorphe / colle epoxy.

Les modules élastiques du fer α et leurs variations avec la température ont été étudiés à de nombreuses reprises, par des méthodes ultrasoniques (Lord Jr. & Beshers, 1965; Rotter & Smith, 1966; Leese & Lord Jr., 1968; Dever, 1972), ou des techniques plus sophistiquées comme la résonance parallélépipédique rectangulaire (Isaak & Masuda, 1995). A haute pression, seules trois études ont été répertoriées : les mesures ultrasoniques jusqu'à 1 GPa de Guinan & Beshers (1968), les valeurs déduites de courbes de dispersion de phonons- mesurées à l'aide de diffusion inélastique de neutrons- jusqu'à 10 GPa de Klotz & Braden (2000) et une estimation à 5 GPa par la méthode des déformations de réseau (Singh *et al.*, 1998b).

A pression ambiante, on constate un bon accord entre les résultats des mesures ultrasoniques et de résonance parallélépipédique rectangulaire. En revanche, les déductions de Klotz & Braden (2000) présentent une différence d'environ 5%, conservée jusqu'aux plus hautes pressions (tableau 15.1). Disposant de données de diffraction radiale sur le fer α jusqu'à 12 GPa, nous avons décidé d'appliquer la méthode des déformations de réseau pour tester la validité des théories développées au chapitre 8 dans le cas d'un métal à structure cubique.

Les propriétés élastiques du fer ϵ et leur dépendance en pression et température sont d'une extrême importance pour la compréhension des propriétés de la graine. Jusqu'à ces dernières années, il semblait totalement inconcevable de mesurer le jeu complet de ses

	c_{11}^0 (GPa)	$\frac{dc_{11}}{dP}$	c_{12}^0 (GPa)	$\frac{dc_{12}}{dP}$	c_{44}^0 (GPa)	$\frac{dc_{44}}{dP}$
Lord Jr. & Beshers (1965) Ultrasons, 0 GPa	228(2)		132(4)		116.5(1)	
Rotter & Smith (1966) Ultrasons, 0 GPa	231.4(4)		134.6(4)		116.4(1)	
Leese & Lord Jr. (1968) Ultrasons, 0 GPa	226(2)		140(8)		116(1)	
Dever (1972) Ultrasons, 0 GPa	232.2		135.6		117.0	
Isaak & Masuda (1995) RPR ^a , 0 GPa	230.5(8)		133.3(8)		116.3(3)	
Guinan & Beshers (1968) Ultrasons, 0-1 GPa	230(2)	6.72	134(2)	4.58	117(1)	2.69
Klotz & Braden (2000) Neutrons, 0-10 GPa	223	6.12	127	4.08	122	2.45

^aRésonance parallélépipédique rectangulaire

TAB. 15.1: Modules élastiques du fer α et leurs dépendances en pression mesurés par des méthodes ultrasoniques, de résonance parallélépipédique rectangulaire et déduits de courbes de dispersion de phonons (mesurées par diffusion inélastiques de neutrons).

modules élastiques, car cette phase était totalement inaccessible aux méthodes conventionnelles, telles que la spectroscopie Brillouin, du fait de sa non transparence, les méthodes ultrasoniques, qui ne s'appliquaient pas dans son domaine de stabilité en pression et température, ou les calculs *ab-initio*, du fait de limitations théoriques et de temps de calcul. Mais, de nouveaux développements théoriques et expérimentaux sont venus relancer le débat. Parmi les travaux sur les propriétés élastiques du fer ϵ à haute pression et température ambiante, citons

- les mesures statiques d'équations d'état (Jephcoat *et al.*, 1986; Mao *et al.*, 1990),
- les mesures de vitesses d'ondes acoustiques par des méthodes dynamiques (chocs) de Brown & McQueen (1986),
- les mesures de vitesses d'onde de compression par diffusion inélastique des rayons X de Fiquet *et al.* (2001),
- les déductions des modules d'incompressibilité et de cisaillement par raffinement Rietvelt sur les mesures d'équation d'état à haute pression et haute température (Dubrowsinsky *et al.*, 2001),
- les déductions de modules d'incompressibilité ou de cisaillement de courbes de densité de phonons (Lübbers *et al.*, 2000; Mao *et al.*, 2001),
- la déduction du module élastique c_{44} du spectre Raman (chapitre 13),
- les déductions des jeux complets de modules élastiques par la méthode des déformations de réseau de Singh *et al.* (1998b) et Mao *et al.* (1998)

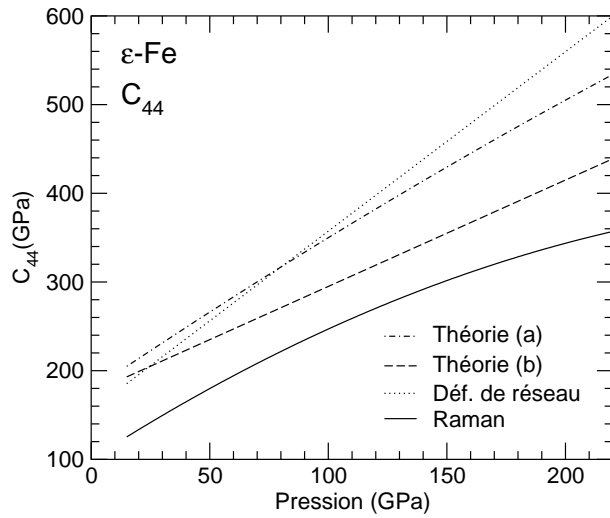


FIG. 15.1: Comparaison entre les estimations du module élastique c_{44} obtenues par la méthode des déformations de réseau par Mao *et al.* (1998), les calculs *ab-initio* de Söderlind *et al.* (1996) (théorie a), les calculs *ab-initio* de Steinle-Neumann *et al.* (1999) et Laio *et al.* (2000) (théorie b) et la spectroscopie Raman (chapitre 13, Merkel *et al.*, 2000a).

- les calculs *ab-initio* d'équation d'état de Stixrude *et al.* (1994) et du jeu complet de modules élastiques de Stixrude & Cohen (1995), Söderlind *et al.* (1996), Cohen *et al.* (1997), Steinle-Neumann *et al.* (1999) et Laio *et al.* (2000).

Bien que l'on semble approcher d'un consensus entre les toutes les mesures expérimentales des propriétés moyennes, et en particulier du module d'incompressibilité K et de la vitesse de propagation des ondes de compression V_P , le débat sur le jeu complet de modules élastiques reste complètement ouvert.

Afin d'illustrer ce désaccord, la figure 15.1 présente une comparaison entre le module c_{44} obtenu dans les expériences de diffraction radiale de Mao *et al.* (1998), déduit de la spectroscopie Raman (chapitre 13, Merkel *et al.*, 2000a) ou des calculs théoriques (Stixrude & Cohen, 1995; Söderlind *et al.*, 1996; Steinle-Neumann *et al.*, 1999; Laio *et al.*, 2000). A 200 GPa, les valeurs de c_{44} obtenues dans ces différentes études varient du simple au double, bien que les estimations les plus récentes (Steinle-Neumann *et al.*, 1999; Merkel *et al.*, 2000a; Laio *et al.*, 2000) semblent converger autour de 400 GPa.

Nous avons effectué d'importants développements théoriques et expérimentaux de la méthodes des déformations de réseau en incluant les effets des orientations préférentielles dans la déduction des modules élastiques (chapitre 9) et par l'utilisation de la diffraction en dispersion angulaire (chapitre 10). Nous avons aussi montré que les modules élastiques obtenus dans le cas du périclase étaient en parfait accord avec les mesures de spectroscopie Brillouin (chapitre 11). Enfin, dans le chapitre 13, nous avons estimé la dépendance en pression d'un des modules élastiques du fer ϵ avec la pression. Au vu de ces résultats, il apparaît donc utile de renouveler les études sur le fer ϵ pour la déduction du jeu complet de modules élastiques et sa dépendance en pression par la méthode des déformations de réseau.

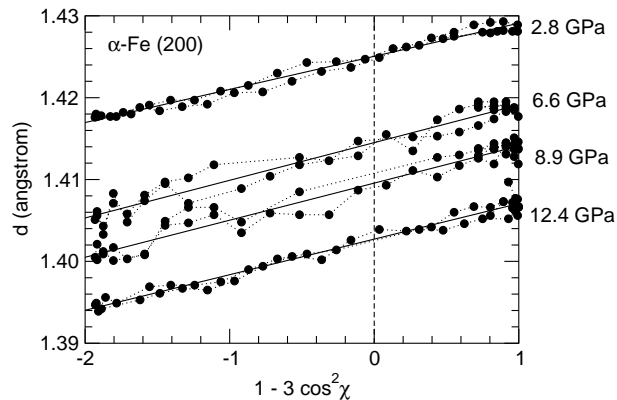


FIG. 15.2: Distances inter-réticulaires vs. $(1 - 3 \cos^2 \chi)$ pour les plans (200) du fer α à 2,8, 6,6, 8,9, et 12,4 GPa. Les points sont les données expérimentales et les traits pleins des régressions linéaires sur les données.

15.2 Élasticité du fer α

Déformation microscopique

La figure 15.2 présente les variations de la distance inter-réticulaire des plans (200) avec l'angle χ à 2,8, 6,6, 9,8 et 12,4 GPa (d'après l'équation d'état du fer α , tableau 14.1 page 185). Comme attendu dans le cadre de la théorie des déformations de réseau sans effet des orientations préférentielles (chap. 8), on observe une variation linéaire des distances inter-réticulaires avec la quantité $(1 - 3 \cos^2 \chi)$. Dans la déduction des modules élastiques, nous avons utilisés ce type de résultats pour les plans (200), (110), (211) et (220).

Déduction des modules élastiques : étude paramétrique

La procédure de déduction des modules élastiques dépend fortement de deux paramètres particulièrement difficiles à ajuster :

- i) la contrainte uniaxiale dans le polycristal, $t = \sigma_3 - \sigma_1$,
- ii) le paramètre α qui définit le degré de continuité de la contrainte et de la déformation dans l'échantillon.

La figure 15.3 présente une étude paramétrique sur les résultats de la méthode des déformations de réseau en variant la valeur de la contrainte uniaxiale t de 0 à 3 GPa et deux valeurs de α , $\alpha = 1,0$ (condition de Reuss, continuité des contraintes dans le polycristal), $\alpha = 0,5$ (moyenne de Hill entre les hypothèses de continuité des contraintes et des déformations dans le polycristal).

Ces résultats apparaissent problématiques. Tout d'abord, les barres d'erreur sont particulièrement importantes, car les valeurs de $Q(hkl)$ calculées pour différents plans réticulaires ne sont pas toujours compatibles (c.f. figure 8.3 page 84). De plus, les valeurs des modules élastiques calculées dépendent fortement des valeurs de t , mais aussi de α . L'incertitude sur t est de nature expérimentale. Nous ne disposons pas de méthode de mesure fiable, mais la valeur de t est unique, a un sens bien précis, et est déterminée par

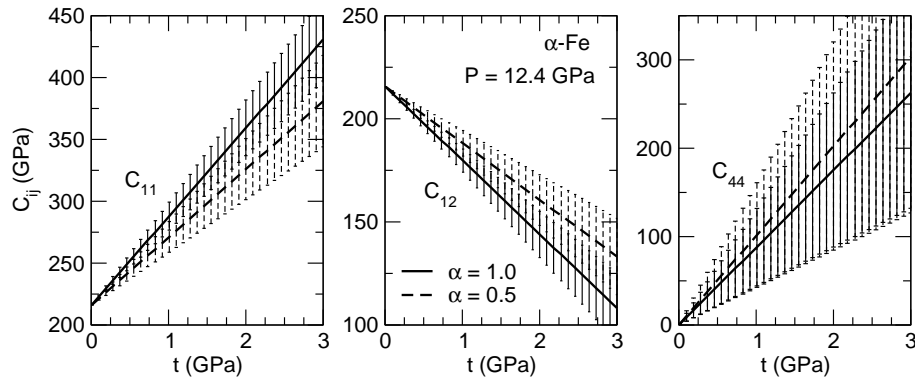


FIG. 15.3: Étude paramétrique des résultats de la méthode des déformations de réseau pour le fer α à 12,4 GPa. Les modules élastiques ont été calculés en variant la valeur de la contrainte uniaxiale t de 0 à 3 GPa, et en fixant le paramètre α à 1,0 (condition de Reuss, traits pleins épais), et 0,5 (moyenne de Hill, pointillés épais). Les traits pleins et pointillés fins sont respectivement les barres d'erreur pour $\alpha = 1,0$ et $\alpha = 0,5$.

les paramètres expérimentaux (matériau considéré, milieu transmetteur, taille des diamants...). En revanche, rien ne nous permet d'estimer la valeur de α , qui doit donc être définie *ad-hoc*.

En raison de ces difficultés nous avons décidé d'utiliser les résultats des expériences précédentes pour calibrer nos résultats. Les modules de cisaillement, c_{44} et $c' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, sont les plus adaptés. En effet ils présentent une forte variation avec la valeur de t (c_{44} varie de 0 à 300 GPa pour t entre 0 et 3 GPa). Ainsi, une erreur dans l'estimation du module élastique ne sera pas démultipliée dans la déduction de t et des autres modules élastiques.

Déduction des modules élastiques : calibration sur les études ultrasoniques

Du fait de la concordance entre toutes les mesures ultrasoniques sous conditions ambiantes, nous avons décidé de calibrer nos études sur une extrapolation par la théorie de déformations finies jusqu'à 13 GPa du module c_{44} mesuré de 0 à 1 GPa par [Guinan & Beshers \(1968\)](#). Pour chaque valeur de α , on obtient une dépendance globalement linéaire entre les modules élastiques et la pression. Le tableau 15.2 présente les résultats de régressions linéaires sur les valeurs de modules élastiques obtenues. On peut remarquer que, contrairement au cas de MgO (chap. 11), les résultats dépendent fortement du choix de α . Il est donc nécessaire d'apporter une contrainte supplémentaire pour calibrer nos résultats. En comparant les extrapolations à $P = 0$ GPa du tableau 15.2 aux valeurs ultrasoniques, on constate que les meilleurs résultats sont obtenus pour $\alpha = 0,6$ que nous choisirons donc comme valeur idéale.

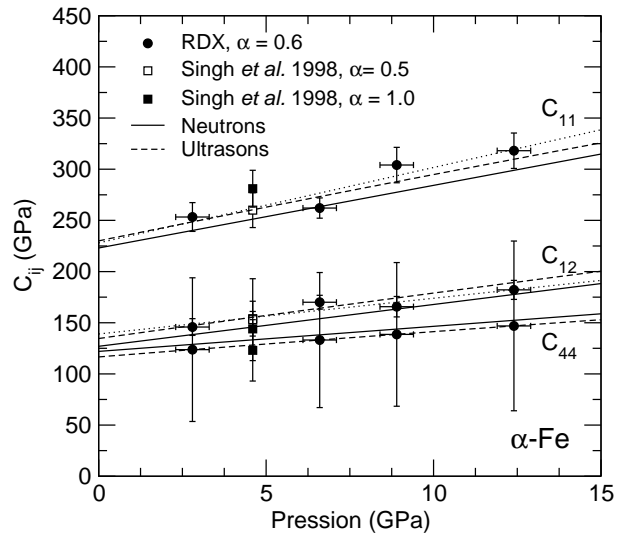
α	c_{11}^0 (GPa)	$\frac{dc_{11}}{dP}$	c_{12}^0 (GPa)	$\frac{dc_{12}}{dP}$
1.0	252 ± 15	7.8 ± 1.8	127 ± 8	3.3 ± 0.9
0.9	247 ± 15	7.7 ± 1.8	130 ± 8	3.3 ± 0.9
0.8	242 ± 16	7.6 ± 1.9	132 ± 8	3.4 ± 1.0
0.7	235 ± 16	7.5 ± 1.9	136 ± 8	3.4 ± 1.0
0.6	228 ± 16	7.4 ± 1.9	139 ± 8	3.5 ± 1.0
0.5	220 ± 15	7.2 ± 1.8	143 ± 8	3.6 ± 0.9

TAB. 15.2: Régressions linéaires sur les valeurs des modules élastiques c_{11} et c_{12} du fer α obtenus en calibrant la contrainte uniaxiale à l'aide du module c_{44} des mesures ultrasoniques.

P (GPa)	t (GPa)	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{44} (GPa)
$2.8 \pm .5$	1.11	253 ± 14	146 ± 8	124 ± 70
$6.6 \pm .5$	1.14	262 ± 10	170 ± 7	133 ± 66
$8.9 \pm .5$	1.57	304 ± 17	166 ± 10	139 ± 70
$12.4 \pm .5$	1.51	318 ± 17	182 ± 9	147 ± 83

TAB. 15.3: Contrainte uniaxiale et modules élastiques du fer α obtenues par la méthode des déformations de réseau pour $\alpha = 0,6$ et en ajustant c_{44} sur les mesures ultrasoniques.

FIG. 15.4: Évolution des modules élastiques du fer α avec les pression. Les cercles pleins représentent les résultats des expériences de diffraction radiale calibrés sur le module c_{44} des mesures ultrasoniques et pour $\alpha = 0,6$, les carrés pleins les résultats de Singh *et al.* (1998b) pour $\alpha = 0,5$ et les carrés ouverts les résultats de Singh *et al.* (1998b) pour $\alpha = 1,0$. Les pointillées sont des régressions linéaires sur les résultats de cette étude, les lignes brisées les extrapolations des résultats de mesures ultrasoniques (Guinan & Beshers, 1968) et les lignes continues les déductions de courbes de dispersion de phonons (Klotz & Braden, 2000).



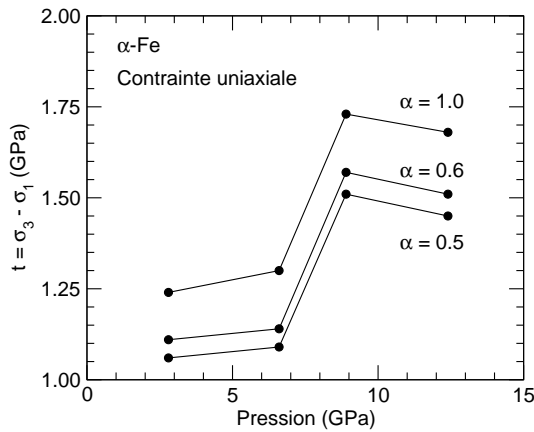


FIG. 15.5: Contrainte uniaxiale t dans le fer α vs. P ajustée à l'aide du module c_{44} des études ultrasoniques pour $\alpha = 0, 5, 0,6$ et $1,0$.

Les modules élastiques et leur variation avec la pression calculés pour $\alpha = 0,6$ sont présentés dans le tableau 15.3 et la figure 15.4, avec les extrapolations par déformations finies des mesures ultrasoniques de Guinan & Beshers (1968), les estimations à partir des courbes de dispersion de phonons de Klotz & Braden (2000) et les résultats de diffraction radiale de Singh *et al.* (1998b). Il apparaît que l'accord entre cette étude, les mesures ultrasoniques et les déduction de courbes de dispersion de phonons est plutôt bon. En revanche, les résultats de Singh *et al.* (1998b) montre un désaccord pour le module c_{44} ($\alpha = 0,5$) ou c_{11} ($\alpha = 1,0$). Nos résultats, bien que calibrés sur les mesure ultrasoniques, ne permettent pas de favoriser l'une ou l'autre méthode.

Discussion

La méthode des déformations de réseau nous a permis de déduire les dépendances en pression des modules élastiques du fer α jusqu'à 12,4 GPa. Nos valeurs concordent qualitativement avec les extrapolations des mesures ultrasoniques et les estimations des courbes de dispersion de phonons mais la calibration de ces résultats a nécessité l'apport de deux contraintes extérieures fortes :

- i) la dépendance en pression d'un des modules de cisaillement pour l'estimation de la contrainte uniaxiale,
- ii) le jeu complet de modules élastiques à pression ambiante pour l'estimation du paramètre α .

Dans cette étude, la valeur de la contrainte uniaxiale t est ajustée pour que le module élastique c_{44} soit en accord avec les valeurs ultrasoniques. La figure 15.5 présente l'évolution de t obtenue pour $\alpha = 0, 5, 0,6$ et $1,0$. Il apparaît que la valeur de t se situe entre 1 et 2 GPa, ce qui est nettement inférieur au cas de la pyrite (figure 8.6, p. 90), du périclase (figure 11.6, p. 133) ou de la pérovskite (figure 12.5, p. 163), et qui provient de la nature métallique du fer.

	$t = 1.5$ GPa		$t = 10$ GPa	
	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 1.0$	$\alpha = 0.5$	$\alpha = 1.0$
c' (GPa)	61	80	413	538
c_{44} (GPa)	152	131	1011	875

TAB. 15.4: Influence de t et α sur la détermination des modules élastiques de cisaillement c_{44} et $c' = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ du fer α à 12,4 GPa.

La faible valeur de t explique en partie la difficulté d'application de la méthode des déformations de réseau au fer α . En effet,

- i) un faible niveau de contrainte uniaxiale implique que les propriétés mesurées dans l'expérience, la distortion anisotrope du réseau cristallin dans le champ de contrainte, sont de faibles amplitudes.
- ii) les valeurs numériques obtenues pour certains modules élastiques, les modules de cisaillement, sont directement proportionnelles à t . Par exemple, dans l'hypothèse $\alpha = 1,0$, pour MgO à 11,4 GPa on déduit $c_{44} = 17,2 t$, alors que pour le fer α à 12,4 GPa on a $c_{44} = 87,4 t$. Une erreur de 0,5 GPa dans la détermination de t entraîne donc une erreur de 9 GPa pour le module c_{44} de MgO et de 44 GPa dans le cas du fer α .

Reste l'influence du paramètre α . Dans le tableau 15.4, on présente les valeurs des modules élastiques de cisaillement calculés pour le fer α à 12,4 GPa pour $t = 1.5$ et 10 GPa et $\alpha = 0.5$ et 1.0. Quelle que soit la valeur de t , la différence entre le module c_{44} calculé pour $\alpha = 0.5$ ou $\alpha = 1.0$ est de l'ordre de 15% (26% pour c'). Donc, quelle que soit la valeur de t , l'incertitude sur α doit être levée par l'apport d'une contrainte extérieure, ce qui est du à la forte anisotropie élastique du fer α .

15.3 Élasticité du fer ϵ

Déformation microscopique

La figure 15.6 présente les variations de distances inter-réticulaires des plans (101) et (110) du fer ϵ avec l'angle χ à différentes pressions. On peut constater que la résolution de ces données est bien supérieure à celles des premières expériences sur le fer ϵ , réalisées en dispersion d'énergie et avec un nombre d'orientations mesurées nettement inférieur (figure 9.4 page 109, par exemple). Les variations de distances inter-réticulaires mesurées ici sont très proches du cas idéal de la théorie des déformations de réseau négligeant les effets de orientations préférentielles pour laquelle la distance inter-réticulaire doit dépendre linéairement de $(1 - 3 \cos^2 \chi)$.

Devant la résolution obtenue lors de ces expériences et connaissant les fonctions de

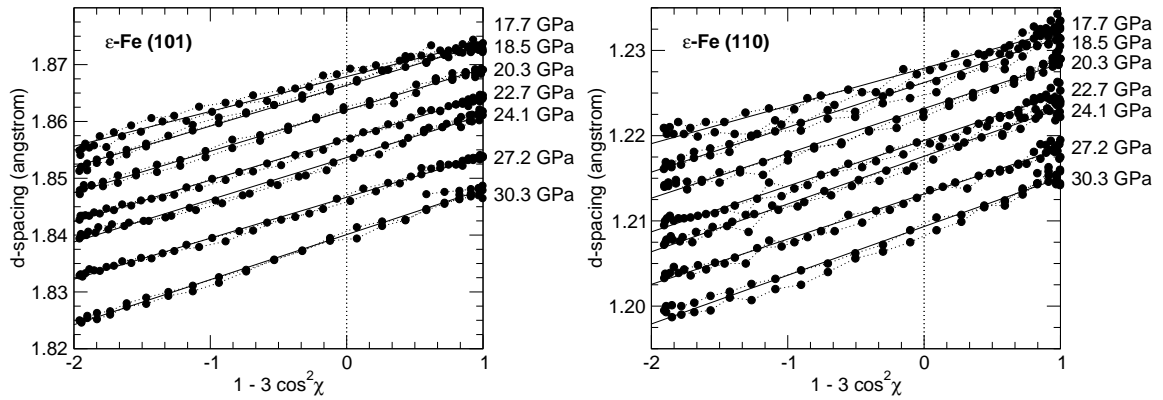


FIG. 15.6: Distances inter-réticulaires vs. $(1 - 3 \cos^2 \chi)$ pour les plans (101) et (110) du fer ϵ à 17,7, 18,5, 20,3, 22,7, 24,1, 27,2, et 30,3 GPa. Les points sont les mesures expérimentales et les traits pleins des régressions linéaires sur les données.

distributions d'orientations du polycristal (chapitre 14), nous avons décidé d'appliquer le formalisme développé au chapitre 9 pour la déduction des modules élastiques en tenant compte des effets des orientations préférentielles.

Déduction des modules élastiques : effet des orientations préférentielles

La première étape de la résolution des équations des déformations de réseau tenant compte des orientations préférentielles consiste à déterminer la fonction de distribution d'orientations du polycristal, ce qui a été fait pour chaque pression au chapitre 14. Une première constatation s'impose : les indices de texture sont faibles, entre 1,2 et 1,4. Paradoxalement, ceci entraîne quelques difficultés dans la déduction des modules élastiques.

Dans la théorie des déformations de réseau, si le polycristal ne présente aucune orientation préférentielle, les distances inter-réticulaires varient linéairement avec la quantité $\sin^2 \chi$. Dans ce cas, connaissant les contraintes appliquées au polycristal, P et t , les données mesurées expérimentalement ne suffisent pas à résoudre le jeu complet de modules élastiques et des contraintes supplémentaires sont nécessaires, comme les valeurs des compressibilités χ_a et χ_c pour la symétrie hexagonale (chapitre 8).

Si le polycristal présente des orientations préférentielles, les distances inter-réticulaires ne se sont plus parfaitement linéaires en $\sin^2 \chi$, ce qui permet de lever la dégénérescence sur les modules élastiques et, connaissant les contraintes appliquées au polycristal, P et t , de déduire le jeu complet de modules élastiques. Si l'indice de texture est faible, la procédure développée au chapitre 9 risque de ne pas converger puisque les effets des orientations préférentielles qui lèvent la dégénérescence sont faibles.

La figure 15.7 présente les variations des distances inter-réticulaires normalisées $D(hkl, \mathbf{y})$ (page 108) avec $\sin^2 \chi$ calculées à partir des données expérimentales pour le fer ϵ à 24 GPa. Les barres d'erreurs ont été estimées à partir des déviations entre distances

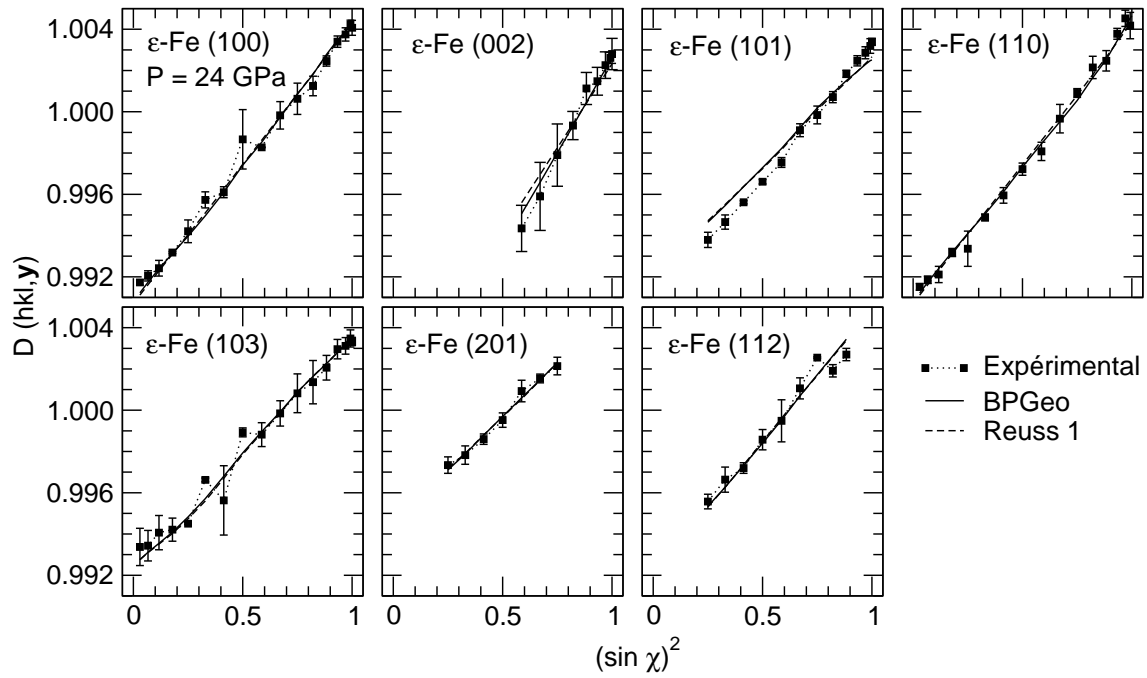


FIG. 15.7: Distances inter-réticulaire normalisées vs. $\sin^2 \chi$ pour le fer ϵ à 24 GPa. Les carrés pleins sont les données expérimentales. Les lignes brisées et les traits pleins sont recalculés à partir des jeux de modules élastiques Reuss 1 et BPGEO du tableau 15.6. Les résultats obtenus à partir des jeux de modules élastiques Reuss 1, Reuss 2 et Reuss 3 sont indiscernables.

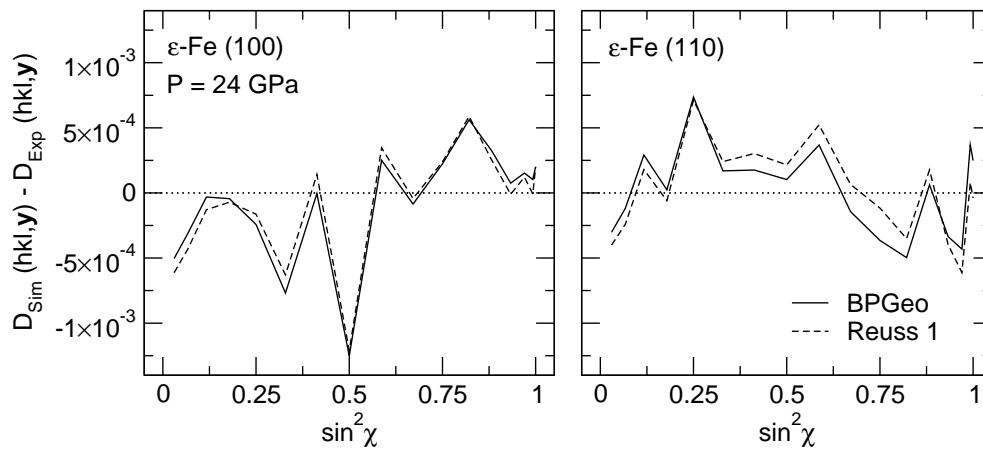


FIG. 15.8: Différence entre les distances inter-réticulaire normalisées des plans (100) et (110) du fer ϵ à 24 GPa expérimentales et recalculées pour les jeux de modules élastiques BPGEO et Reuss 1 du tableau 15.6. Les résultats obtenus à partir des jeux de modules élastiques Reuss 1, Reuss 2 et Reuss 3 sont indiscernables.

	Reuss 1	Reuss 2	Reuss 3	BPGEO
$s_{11} \cdot t/3$	$3.48 \cdot 10^{-3} \pm 4.48 \cdot 10^2$	$4.13 \cdot 10^{-3} \pm 3.11 \cdot 10^2$	$4.14 \cdot 10^{-3} \pm 3.08 \cdot 10^2$	$4.85 \cdot 10^{-2} \pm 5.26 \cdot 10^{-1}$
$s_{33} \cdot t/3$	$4.14 \cdot 10^{-3} \pm 4.48 \cdot 10^2$	$4.80 \cdot 10^{-3} \pm 3.11 \cdot 10^2$	$4.80 \cdot 10^{-3} \pm 3.08 \cdot 10^2$	$4.92 \cdot 10^{-2} \pm 5.26 \cdot 10^{-1}$
$s_{44} \cdot t/3$	$1.21 \cdot 10^{-3} \pm 3.25 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-3} \pm 3.27 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-3} \pm 3.26 \cdot 10^{-4}$	$1.10 \cdot 10^{-3} \pm 7.30 \cdot 10^{-4}$
$s_{12} \cdot t/3$	$8.19 \cdot 10^{-4} \pm 4.48 \cdot 10^2$	$-1.67 \cdot 10^{-4} \pm 3.11 \cdot 10^2$	$-1.62 \cdot 10^{-4} \pm 3.08 \cdot 10^2$	$4.52 \cdot 10^{-2} \pm 5.24 \cdot 10^{-1}$
$s_{13} \cdot t/3$	$-1.30 \cdot 10^{-3} \pm 4.48 \cdot 10^2$	$-6.50 \cdot 10^{-4} \pm 3.11 \cdot 10^2$	$-6.45 \cdot 10^{-4} \pm 3.08 \cdot 10^2$	$3.91 \cdot 10^{-2} \pm 5.24 \cdot 10^{-1}$

TAB. 15.5: Modules de déformabilité du fer ϵ à 24 GPa, normalisés par la contrainte uniaxiale, calculés à partir des données expérimentales de diffraction radiale en tenant compte des orientations préférentielles. Les résultats Reuss 1, 2, 3 correspondent à des optimisations effectuées à partir de conditions de départ différentes et en supposant un modèle d'interactions microscopiques dans l'approximation de Reuss. Les résultats BPGEO ont été optimisés en supposant un modèle d'interactions microscopiques dans l'approximation de moyenne géométrique. Les erreurs sont calculées à partir des déviations standards obtenues dans les procédures d'optimisation.

inter-réticulaires mesurées pour des orientations équivalentes (par exemple $\chi = \pm 45^\circ$ et $\chi = \pm 135^\circ$).

En appliquant les procédures de régression du chapitre 9 sur ces données, sans imposer de condition sur les modules élastiques, on obtient les jeux de modules de déformabilité et élastiques (normalisés par la contrainte uniaxiale) des tableaux 15.5 et 15.6. Quel que soit le modèle d'interaction microscopique utilisé, de type Reuss ou moyenne géométrique, la solution obtenue présente d'énormes incertitudes et dépend du jeu de modules élastiques fourni au début de la régression, sans pouvoir discerner de meilleur résultat (figures 15.7 et 15.8). Nous ne sommes donc pas en mesure de discerner de solution valable.

Plusieurs raisons expliquent ces limitations :

- les données expérimentales ne sont pas de qualité suffisante pour assurer la convergence des procédures de déduction des modules élastiques,
- la texture de l'échantillon n'est pas suffisamment développée pour lever les dégénérescences sur les modules élastiques.

On se limitera donc dans la suite à l'application de méthodes plus simples, sans effet des orientations préférentielles, dans le cas de la symétrie hexagonale (section 8.1.2 page 85).

	$\frac{c_{11}}{t/3}$	$\frac{c_{33}}{t/3}$	$\frac{c_{44}}{t/3}$	$\frac{c_{12}}{t/3}$	$\frac{c_{13}}{t/3}$
Reuss 1	387	348	206	155	170
Reuss 2	248	218	206	16	36
Reuss 3	248	218	206	15	36
BPGEO	167	60	226	-135	-25

TAB. 15.6: Modules élastique du fer ϵ à 24 GPa, normalisés par la contrainte uniaxiale, calculés à partir des modules de déformabilité du tableau 15.5.

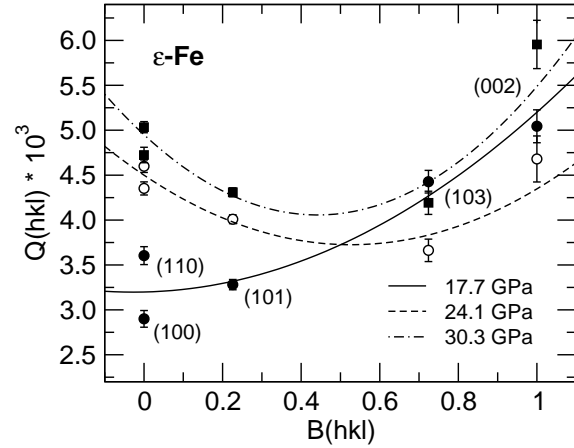


FIG. 15.9: $Q(hkl)$ vs. $B(hkl)$ pour le fer ϵ à 17,7, 24,1 et 30,3 GPa. Les traits sont des ajustements polynomiaux du second degré sur les données.

Déduction des modules élastiques : étude paramétrique

La figure 15.9 présente les paramètres $Q(hkl)$ obtenus par l'ajustement de l'équation

$$\bar{d}_m(hkl, \mathbf{y}) = d_0(hkl) \left[1 + (1 - 3 \cos^2 \chi) Q(hkl) \right] \quad (15.1)$$

de la théorie des déformations de réseau sans effet des orientations préférentielles pour le fer α à 17,7, 24,1 et 30,1 GPa. Les résultats obtenus pour les plans (112) et (201) sont systématiquement très inférieurs aux autres. Or ces plans ont des petites distances inter-réticulaires et leurs pics de diffraction se situent vers les bords de la plaque image où des distortions géométriques importantes peuvent apparaître. Comme nous disposons de suffisamment d'information avec les autres plans, les données pour les plans (112) et (201) n'ont pas été prises en compte dans toute cette analyse. Au premier ordre, la relation quadratique attendue entre les paramètres $Q(hkl)$ et $B(hkl)$ pour un cristal de symétrie hexagonale est respectée. Avec l'augmentation de pression, la forme de la parabole évolue considérablement, mais elle reste orientée dans la même direction.

La résolution des équations de la section 8.1.2 nécessite la connaissance des compressibilités selon les directions a et c , χ_a et χ_c . On utilise ici l'équation d'état mesuré en conditions hydrostatiques et sur un domaine de pression équivalent par Jephcoat *et al.* (1986) qui indique $K_0 = 166,6 \pm 27,9$ GPa, $K'_0 = 4,98 \pm 0,98$ et $c/a = 1,606(2) - 0,00012(3)P$ avec les relations

$$2\chi_a + \chi_c = \frac{1}{K}, \quad \chi_a - \chi_c = \left(\frac{\partial \ln(c/a)}{\partial P} \right). \quad (15.2)$$

Comme dans le cas du fer α , la procédure de déduction des modules élastiques comporte deux paramètres particulièrement difficiles à ajuster :

- i) la contrainte uniaxiale dans le polycristal, $t = \sigma_3 - \sigma_1$,
- ii) le paramètre α qui définit le degré de continuité de la contrainte et de la déformation dans l'échantillon.

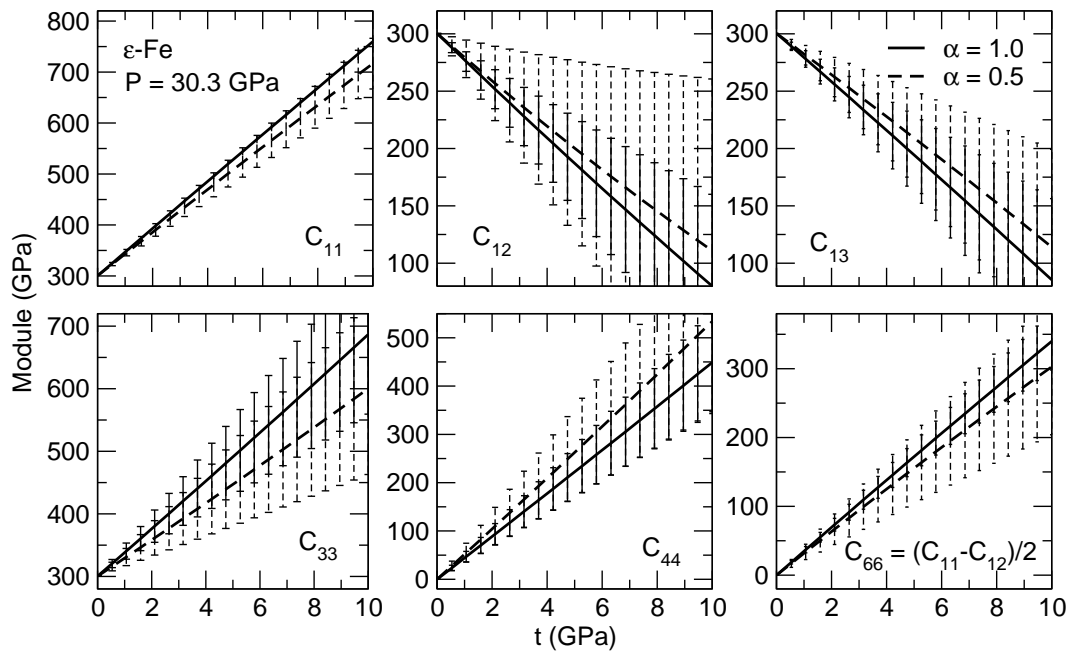


FIG. 15.10: Étude paramétrique sur les résultats de la méthodes des déformations de réseau pour le fer ϵ à 30 GPa en variant t de 0 à 10 GPa pour $\alpha = 1,0$ (condition de Reuss, traits pleins épais) et $\alpha = 0,5$ (moyenne de Hill, lignes brisées épais). Les traits pleins et lignes brisées fins indiquent les barres d'erreur pour $\alpha = 1,0$ et $\alpha = 0,5$. Dans ces calculs, nous avons utilisé les compressibilités mesurées en conditions hydrostatiques par [Jephcoat *et al.* \(1986\)](#) et les variations de $Q(hkl)$ avec $B(hkl)$ telles que celles présentées dans la figure 15.6.

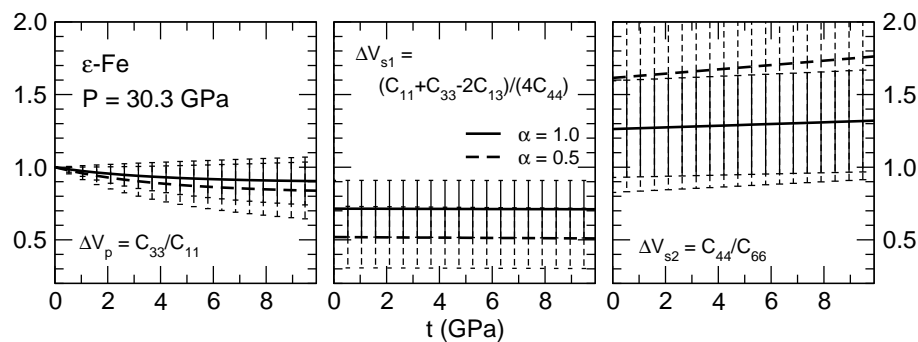


FIG. 15.11: Étude paramétrique des résultats de la méthodes des déformations de réseau pour les paramètres d'anisotropie du fer ϵ à 30 GPa.

Les figures 15.10 et 15.11 présentent une étude paramétrique sur les résultats de la méthode des déformations de réseau en variant la valeur de la contrainte uniaxiale t de 0 à 10 GPa pour $\alpha = 1,0$ et $\alpha = 0,5$. Comme dans le cas du fer α , les barres d'erreur sont particulièrement importantes, surtout pour c_{12} et c_{33} , ce qui semble malheureusement inhérent à la méthode. En revanche plusieurs aspects apparaissent particulièrement encourageants :

- mis à part c_{33} , les différences entre modules élastiques calculés dans les hypothèses de Reuss et de Hill ne sont pas trop élevées.
- le paramètre d'anisotropie ΔV_P ne dépend pratiquement pas des valeurs de t ou α .
- ΔV_{S1} ne dépend pas de t et ne varie pas de manière significative avec α .
- ΔV_{S2} est plus problématique, les barres d'erreur sont très élevées et les cas $\alpha = 1,0$ et $\alpha = 0,5$ présentent des différences significatives.

Reste à calibrer la valeur de la contrainte uniaxiale. Comme dans le cas de la symétrie cubique, les modules de cisaillement, comme c_{44} ou $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$, sont les plus adaptés car ils présentent une forte variation avec la valeur de t . Ainsi, une erreur dans l'estimation du module élastique n'est pas démultipliée dans la déduction de t et des autres modules élastiques.

Déduction des modules élastiques : calibration des résultats de spectroscopie Raman

Dans les expériences de spectroscopie Raman (chapitre 13, Merkel *et al.*, 2000a), nous avons estimé la valeur du module élastique c_{44} du fer ϵ entre 15 et 150 GPa dont nous pouvons donc nous servir pour calibrer nos études. Une régression du second degré sur les résultats du chapitre 13 donne

$$c_{44} = 100.11 + 1.7198P - 0.0025104P^2. \quad (15.3)$$

La déduction de c_{44} de la fréquence du mode Raman E_{2g} introduit une incertitude difficile à estimer. Pour un grand nombre de métaux à structure hexagonale compacte on obtient une erreur de l'ordre $\pm 15\%$ (figure 13.5 page 176). Dans l'estimation de t , nous considéreront donc une erreur de ± 20 GPa sur c_{44} .

La figure 15.12 et les tableaux 15.7 et 15.8 présentent les jeux de modules élastiques obtenus pour $\alpha = 1,0$ et $\alpha = 0,5$. Mis à part les résultats à 17,7 GPa, juste après la transition vers la phase ϵ , on obtient une évolution régulière des modules élastiques avec la pression, ce qui atteste de la cohérence entre données à différentes pressions.

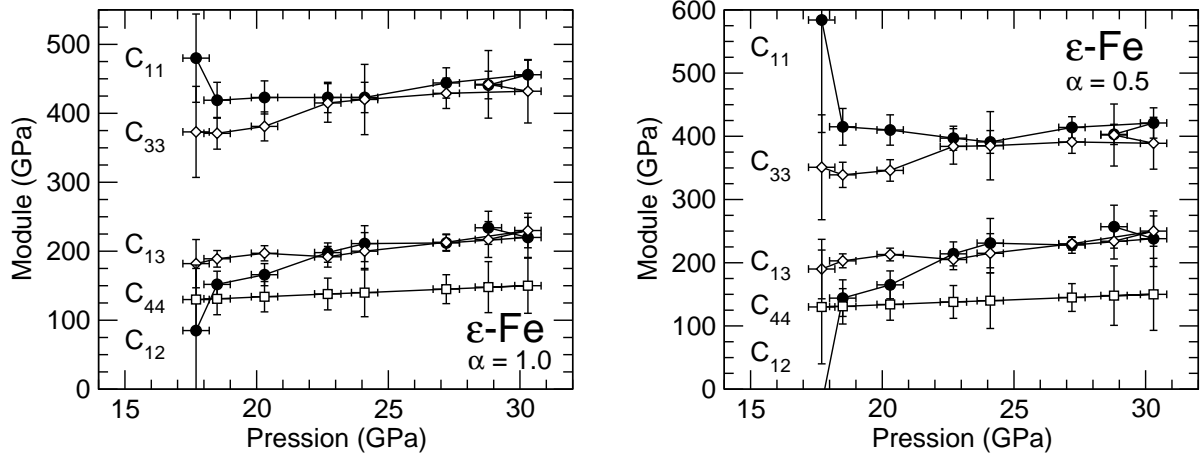


FIG. 15.12: Modules élastiques du fer ϵ calculés par la méthode des déformations de réseau pour $\alpha = 1, 0$ et $\alpha = 0,5$ en calibrant les compressibilités sur les mesures de [Jephcoat et al. \(1986\)](#) et la contrainte uniaxiale à l'aide module c_{44} déduit de la spectroscopie Raman.

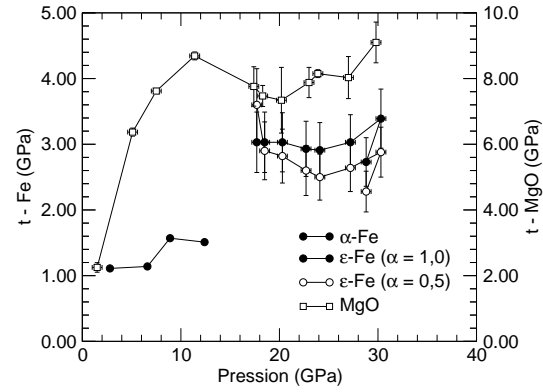
p (GPa)	t (GPa)	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{13} (GPa)	c_{33} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{66} (GPa)
$17.7 \pm .5$	$3.03 \pm .46$	480 ± 64	85 ± 90	182 ± 35	373 ± 66	130 ± 50	197 ± 76
$18.5 \pm .5$	$3.03 \pm .46$	419 ± 26	152 ± 19	189 ± 12	371 ± 23	131 ± 23	133 ± 22
$20.3 \pm .5$	$3.03 \pm .45$	423 ± 24	166 ± 16	197 ± 11	381 ± 21	134 ± 22	128 ± 20
$22.7 \pm .5$	$2.93 \pm .42$	423 ± 22	198 ± 14	192 ± 15	415 ± 28	138 ± 23	112 ± 17
$24.1 \pm .5$	$2.91 \pm .42$	423 ± 22	211 ± 26	200 ± 27	420 ± 51	140 ± 35	106 ± 19
$27.2 \pm .5$	$3.03 \pm .42$	444 ± 22	212 ± 12	213 ± 12	429 ± 22	145 ± 21	116 ± 16
$30.3 \pm .5$	$3.39 \pm .45$	456 ± 21	220 ± 29	230 ± 25	432 ± 46	150 ± 40	118 ± 21
$28.8 \pm .5$	$2.73 \pm .37$	441 ± 20	234 ± 24	217 ± 26	442 ± 49	148 ± 37	103 ± 17

TAB. 15.7: Modules élastiques du fer ϵ calculés par la méthode des déformations de réseau pour $\alpha = 1, 0$ en calibrant les compressibilités sur les mesures de [Jephcoat et al. \(1986\)](#) et la contrainte uniaxiale à l'aide du module c_{44} déduit de la spectroscopie Raman.

p (GPa)	t (GPa)	c_{11} (GPa)	c_{12} (GPa)	c_{13} (GPa)	c_{33} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{66} (GPa)
$17.7 \pm .5$	$3.60 \pm .55$	584 ± 178	-24 ± 224	190 ± 47	351 ± 83	130 ± 90	304 ± 201
$18.5 \pm .5$	$2.90 \pm .44$	415 ± 29	144 ± 29	203 ± 11	339 ± 20	131 ± 28	136 ± 28
$20.3 \pm .5$	$2.82 \pm .41$	410 ± 24	165 ± 22	213 ± 10	346 ± 17	134 ± 25	122 ± 22
$22.7 \pm .5$	$2.60 \pm .38$	397 ± 19	214 ± 19	205 ± 16	384 ± 28	138 ± 26	91 ± 17
$24.1 \pm .5$	$2.50 \pm .35$	391 ± 18	231 ± 39	215 ± 31	385 ± 54	140 ± 44	80 ± 25
$27.2 \pm .5$	$2.64 \pm .36$	414 ± 17	228 ± 13	230 ± 10	391 ± 18	145 ± 22	93 ± 14
$30.3 \pm .5$	$2.88 \pm .38$	421 ± 24	238 ± 44	250 ± 24	389 ± 41	150 ± 57	91 ± 33
$28.8 \pm .5$	$2.28 \pm .31$	403 ± 16	257 ± 34	234 ± 28	402 ± 49	148 ± 47	73 ± 21

TAB. 15.8: Modules élastiques du fer ϵ calculés par la méthode des déformations de réseau pour $\alpha = 0, 5$ en calibrant les compressibilités sur les mesures de [Jephcoat et al. \(1986\)](#) et la contrainte uniaxiale à l'aide du module c_{44} déduit de la spectroscopie Raman.

FIG. 15.13: Contrainte uniaxiale t dans le fer ϵ ajustée à l'aide du module c_{44} déduit de la spectroscopie Raman pour $\alpha = 0,5$ et $1,0$. Les courbes correspondant au fer α et MgO (qui entourait l'échantillon de fer) ont été ajoutées pour comparaison.



La figure 15.13 présente l'évolution de la contrainte uniaxiale dans le fer ϵ avec la pression pour les hypothèses $\alpha = 1,0$ et $\alpha = 0,5$. Les valeurs de t nécessaires à l'ajustement du module c_{44} sur les déductions de spectroscopie Raman ne sont pas très élevées, de 2,5 à 3,5 GPa, ce qui est du même ordre de grandeur que les estimations de Singh *et al.* (1998b) qui étaient pourtant basées sur une extrapolation du module de cisaillement du fer α au fer ϵ . Entre 18 et 25 GPa, on observe une décroissance de t . Cette observation peut paraître surprenante, mais les mesures de contrainte uniaxiale dans le périclase qui entourait l'échantillon de fer montrent la même évolution (figure 15.13). La transition de la phase α du fer vers la phase ϵ entraîne une diminution du volume global du polycristal de fer, ce qui a pour effet de libérer de la contrainte. Ensuite, de 18 à 25 GPa, on peut supposer que l'ajustement des orientations préférentielles dans le fer avec l'augmentation de pression (chapitre 14) contribue à une diminution de contrainte uniaxiale dans l'échantillon.

Discussion- modules élastiques

La comparaison avec les précédentes estimations des modules élastiques du fer ϵ n'est pas aisée. En effet, les pressions considérées couvrent tout le domaine situé entre 0 et 400 GPa et les différences sont considérables. Afin de pouvoir représenter ces résultats sur un même graphique, nous avons effectué des régressions linéaires sur les résultats des tableaux 15.7 et 15.8, sans considérer les points à 17,7 GPa, afin d'extrapoler nos résultats jusqu'à 50 GPa. Nous introduisons ensuite les paramètres de différences relatives $D(c_{ij})$ définis comme suit

$$D(c_{ij}) = \frac{c_{ij} - c_{ij}(\alpha = 1,0)}{c_{ij}(\alpha = 1,0)} \quad (15.4)$$

où $c_{ij}(\alpha = 1,0)$ est l'extrapolation du résultat de cette étude, dans l'approximation de Reuss, à la pression appropriée.

La figure 15.14 présente les paramètres $D(c_{ij})$ obtenus pour les estimations de – Singh *et al.* (1998b) à 52 GPa par la méthode des déformations de réseau,

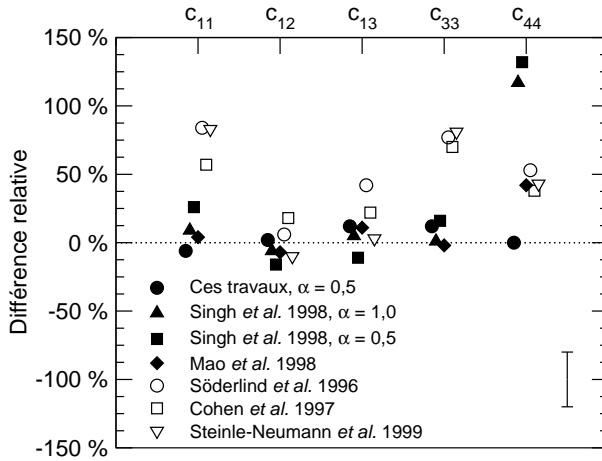


FIG. 15.14: Comparaison entre les modules élastiques de cette étude pour $\alpha = 1,0$ et $\alpha = 0,5$, les mesures par diffraction radiale de Singh *et al.* (1998b) et de Mao *et al.* (1998), et les calculs *ab-initio* sous différentes approximations de Söderlind *et al.* (1996), Cohen *et al.* (1997) et Steinle-Neumann *et al.* (1999). Les modules élastiques de cette étude pour $\alpha = 1,0$ ont servi de référence. La barre d'erreur indique l'ordre de grandeur des incertitudes sur ces valeurs.

- Mao *et al.* (1998) à 39 GPa par la méthode des déformations de réseau,
- Söderlind *et al.* (1996) à 30 GPa par des calculs *ab-initio* (approximation FP-LMTO, *full-potential linearized muffin-tin orbital method*),
- Cohen *et al.* (1997) à 30 GPa par calculs *ab-initio* (approximation TB, *tight-binding*),
- Steinle-Neumann *et al.* (1999) à 50 GPa par calculs *ab-initio* (approximation GGA, *generalized gradient approximation*).

Elle atteste, s'il en était encore besoin, que l'estimation du jeu complet de modules élastiques du fer ϵ reste une opération délicate. Les déviations entre résultats de différents groupes peuvent atteindre 150%, le cas du module de cisaillement c_{44} étant le plus représentatif. En revanche, les modules c_{12} et c_{13} apparaissent relativement bien contraints.

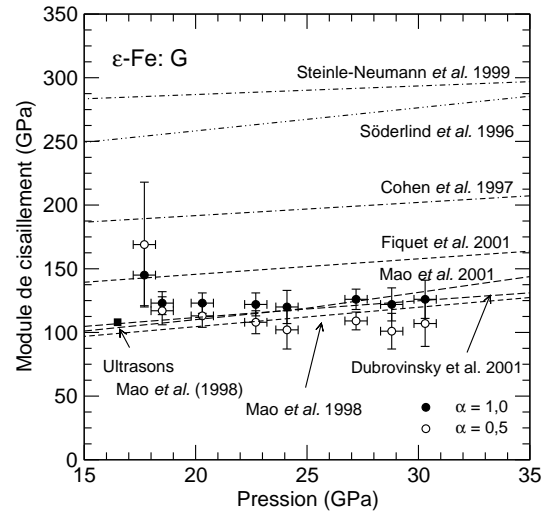
Rappelons un fait important : aux pressions inférieures à 50 GPa, les calculs théoriques de type *ab-initio* n'ont jamais pu reproduire correctement la courbe de compression du fer ϵ (voir Stixrude *et al.*, 1994; Söderlind *et al.*, 1996; Steinle-Neumann *et al.*, 1999, par exemple). Les raisons de ce désaccord restent obscures, bien que l'introduction d'un ordre magnétique local dans le fer ϵ semble améliorer le résultat des calculs *ab-initio* (Steinle-Neumann *et al.*, 2001). Donc, pour tous les calculs théoriques de modules élastiques présentés ici, les compressibilités sont sous-estimées. Or, dans l'approximation de Reuss, nous avons

$$\chi_a = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) \quad (15.5)$$

$$\chi_c = (s_{33} + 2s_{13}). \quad (15.6)$$

Les calculs *ab-initio* et les mesures de diffraction radiale s'accordent sur les valeurs de c_{12} et c_{13} et les modules élastiques c_{11} , c_{12} , c_{13} et c_{33} de diffraction radiale incluent les valeurs de compressibilité déduites des équations d'état. Nous pouvons déduire que les calculs *ab-initio* sur le fer ϵ surestiment systématiquement les modules c_{11} et c_{33} . Les valeurs calculées dans cette étude sont donc plus crédibles.

FIG. 15.15: Module de cisaillement du fer ϵ vs. P : résultat de diffraction radiale de cette étude et de Mao *et al.* (1998), mesure ultrasonique de Mao *et al.* (1998), déduit de la densité d'état (Mao *et al.*, 2001), déduit des mesures de vitesse d'onde acoustique V_P de Fiquet *et al.* (2001) à l'aide de l'équation d'état de Jephcoat *et al.* (1986), déduit de données de diffraction à haute pression et haute température par raffinement Rietvelt (Dubrowsinsky *et al.*, 2001), et calculé par Söderlind *et al.* (1996), Cohen *et al.* (1997) et Steinle-Neumann *et al.* (1999).



Le cas de c_{44} reste le plus difficile à régler. Cependant, au vu des bons résultats obtenus pour l'estimation de c_{44} à partir de la fréquence du mode Raman E_{2g} pour un grand nombre de métaux hcp (figure 13.5 page 176), l'estimation pour le fer ϵ utilisée ici apparaît raisonnable.

Discussion- propriétés moyennes

La figure 15.15 présente le module de cisaillement obtenu dans ces travaux ainsi que les valeurs

- de diffraction radiale et de mesure ultrasonique de Mao *et al.* (1998),
- déduites des vitesse d'onde acoustique V_P de Fiquet *et al.* (2001) à l'aide de l'équation d'état de Jephcoat *et al.* (1986),
- déduites de la densité d'état mesurée de diffusion inélastique de rayons X de (Mao *et al.*, 2001),
- déduites de données de diffraction à haute pression et haute température par raffinement Rietvelt (Dubrowsinsky *et al.*, 2001),
- calculées par Söderlind *et al.* (1996), Cohen *et al.* (1997) et Steinle-Neumann *et al.* (1999).

Au delà de 20 GPa, et pour $\alpha = 1,0$, les résultats de cette étude sont pratiquement superposés à ceux de diffraction radiale de Mao *et al.* (1998), de raffinement Rietvelt de Dubrowsinsky *et al.* (2001), de la densité d'état de Mao *et al.* (2001), et dans le prolongement des mesures ultrasoniques de Mao *et al.* (1998). Les valeurs déduites des mesures de vitesses d'ondes acoustiques de Fiquet *et al.* (2001) sont légèrement supérieures aux autres estimations expérimentales. Dans ces travaux, V_P avait été estimée à partir de la pente à l'origine d'une relation de dispersion sinusoidale ajustée aux mesures de diffusion inélastique, ce qui pourrait entraîner une surestimation de V_P , et donc de G . Mais ceci

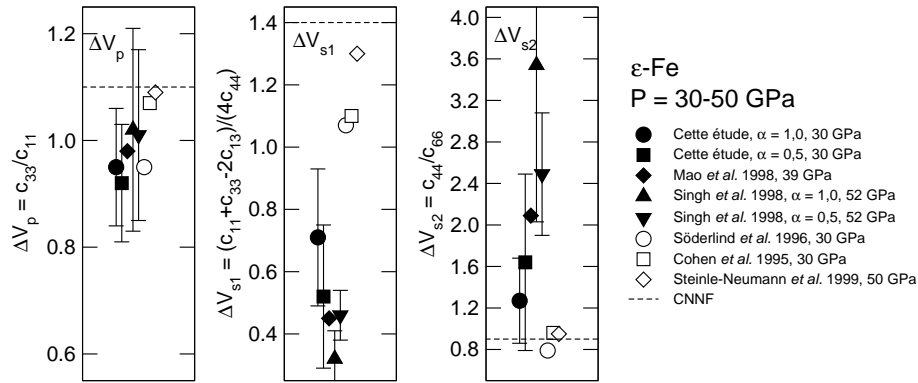


FIG. 15.16: Paramètres d'anisotropie du fer ϵ d'après ces travaux, les expériences de Mao *et al.* (1998) et Singh *et al.* (1998b), les calculs de Söderlind *et al.* (1996), Cohen *et al.* (1997) et Steinle-Neumann *et al.* (1999), et un modèle d'interaction centrale aux premiers voisins (Born & Huang, 1954, CNNF).

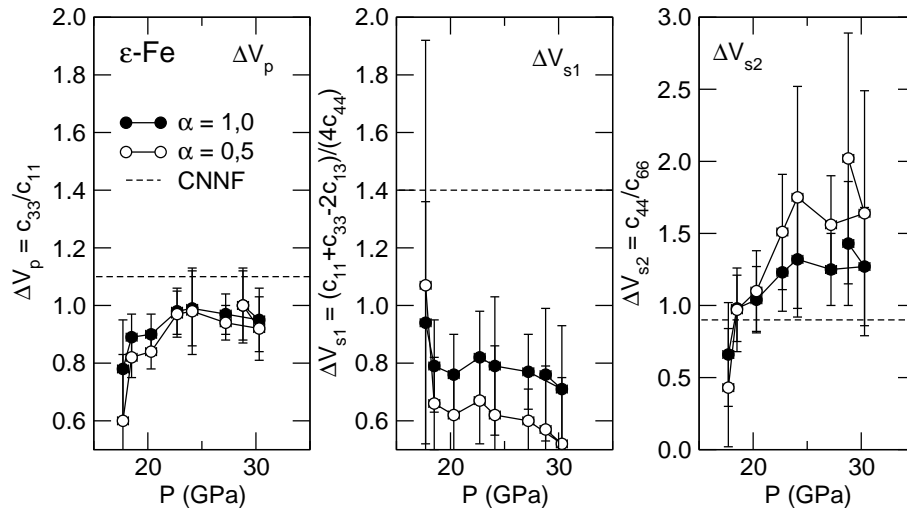


FIG. 15.17: Dépendance en pression des paramètres d'anisotropie du fer ϵ d'après ces travaux et un modèle d'interaction centrale aux premiers voisins (Born & Huang, 1954, CNNF).

n'est que de la spéculation. Les résultats de calculs *ab-initio* sont supérieurs d'un facteur 2 à 3 à toutes les estimations expérimentales qui, malgré des méthodes de mesure et des théories sous-jacentes très différentes, donnent des résultats équivalents.

Discussion- anisotropie

Les paramètres d'anisotropie du fer ϵ , ΔV_p , ΔV_{s1} et ΔV_{s2} (page 32), que nous obtenons sont très différents des précédentes estimations (figure 15.16). A 30 GPa, nos expériences indiquent une faible anisotropie pour les ondes de compression, avec ΔV_p de l'ordre de -5%. Par contre, les estimations d'anisotropie pour les ondes de cisaillement sont très importantes, avec ΔV_{s1} de l'ordre de -30% et ΔV_{s2} de l'ordre de +30%.

Quelle que soit l'approximation utilisée, les calculs *ab-initio* donnent des résultats très similaires, proches des résultats expérimentaux pour ΔV_P , mais très éloignées pour ΔV_{S1} et ΔV_{S2} , ce qui provient probablement de la surestimation des modules c_{11} et c_{33} . Les travaux expérimentaux utilisant la méthode des déformations de réseau trouvent toujours le même ordre de grandeur pour ΔV_P et ΔV_{S1} . En revanche, ils divergent pour ΔV_{S2} . ΔV_{S2} dépend fortement des valeurs de paramètres de contrainte uniaxiale t et α (figure 15.11). Il semble clair que ces divergences proviennent directement de la difficulté à estimer t dans les expériences de diffraction radiale, problème que nous avons résolu en apportant une mesure indépendante du module élastique c_{44} .

Les résultats que nous obtenons pour ΔV_P peuvent être considérés comme fiables, car il ne dépendent que très peu des paramètres ajustés, comme la contrainte uniaxiale t ou α (figure 15.11). ΔV_P augmente avec la pression, d'environ 0.85 à 18 GPa à environ 0.95 à 22 GPa (figure 15.17), mais au delà de 22 GPa la dépendance en pression disparaît.

Pour ΔV_{S1} , les résultats sont insensibles à la valeur de t , mais dépendent de α (figure 15.11). Quelle que soit la valeur de α , ΔV_{S1} est largement inférieur à 1, et cette anisotropie augmente avec l'augmentation de pression.

Le cas de ΔV_{S2} est le plus problématique. ΔV_{S2} dépend de α et de t et les barres d'erreurs sont très importantes. Il semble tout de même que ce facteur d'anisotropie est très important et augmente avec la pression.

15.4 Conclusions

La déduction des modules élastiques du fer α par la méthode des déformations de réseau apparaît difficile et nécessite l'apport de deux paramètres supplémentaires : la dépendance en pression d'un des modules de cisaillement et le jeu complet de modules élastiques à une pression donnée. Contrairement à MgO, par exemple, le fer α présente un faible niveau de contrainte uniaxiale et une forte anisotropie élastique, ce qui explique ces difficultés. Après une calibration appropriée, on obtient des modules élastiques compatibles avec une extrapolation des mesures ultrasoniques jusqu'à 1 GPa de Guinan & Beshers (1968) et les estimations déduites de courbes de dispersion de phonons de Klotz & Braden (2000) mais différents des résultats de diffraction radiale de Singh *et al.* (1998b).

L'utilisation de la diffraction en dispersion angulaire a apporté une amélioration sensible de la quantité et de la qualité des mesures de distances inter-réticulaires. Mais, nous ne sommes toujours pas en mesure d'inclure les effets des orientations préférentielles dans la détermination des modules élastiques du fer ϵ pour deux raisons : (i) aux pressions considérées ici, le fer polycristallin ne présente pas un fort degré de texture, ce qui limite son influence sur les distances inter-réticulaires (ii) les données expérimentales n'ont toujours pas la précision nécessaire à la convergence des régressions tenant compte des effets

des orientations préférentielles.

En revanche, la bonne qualité et le nombre important des mesures de distances inter-réticulaire pour chaque pression, combinés à l'estimation indépendante d'un module élastique de cisaillement et au faible niveau de texture dans l'échantillon, permet l'utilisation de la théorie des déformations de réseau sans effet des orientations préférentielles avec un bon niveau de confiance. Nous avons ainsi déterminé les modules élastiques du fer ϵ jusqu'à 30 GPa.

Les valeurs du module de cisaillement G déduites de ces analyses sont très proches des déterminations obtenues précédemment par diffraction radiale (Mao *et al.*, 1998), déduites de données de diffraction à haute pression et haute température par raffinement Rietvelt (Dubrowsinsky *et al.*, 2001) et déduites de densité d'état mesurée par diffusion inélastique de rayons X (Mao *et al.*, 2001). Elles se trouvent aussi dans le prolongement de la mesure ultrasonique de Mao *et al.* (1998). Les estimations déduites des vitesses d'ondes acoustiques V_P mesurées par Fiquet *et al.* (2001) présentent une différence d'environ 30%, et, quelle que soit l'approximation utilisée, les valeurs du module de cisaillement du fer ϵ calculées par des méthodes numériques de type *ab-initio* (Söderlind *et al.*, 1996; Cohen *et al.*, 1997; Steinle-Neumann *et al.*, 1999) sont supérieures de 100 à 200% à toutes les estimations expérimentales.

Une comparaison entre les valeurs de compressibilités déduites des équations d'état et calculées théoriquement indique que les calculs *ab-initio* surestiment les modules c_{11} et c_{33} d'un facteur proche de 100%. Les résultats déduits de nos expériences semblent les plus réalistes car ils satisfont aux mesures d'équation d'état, à la déduction de c_{44} de la spectroscopie Raman et, dans une large mesure, aux estimations du module de cisaillement par des techniques totalement indépendantes. En tenant compte des incertitudes statistiques et de la non détermination de paramètres ajustables comme α , l'intervalle de confiance des modules élastiques calculés ici est estimé à environ $\pm 25\%$.

Les paramètres d'anisotropie du fer ϵ restent difficiles à déterminer, mais nos résultats indiquent qu'il est pratiquement isotrope pour les ondes de compression et qu'il présente une forte anisotropie de cisaillement qui tend à augmenter avec la pression.

Pour résumer :

- Nous avons estimé les modules élastiques du fer α et ϵ par la méthode des déformations de réseau jusqu'à 30 GPa à température ambiante.
- Pour le fer α :
 - Les valeurs des modules élastiques sont en accord avec celles précédemment proposées.
 - La calibration des paramètres t et α est particulièrement difficile parce que la contrainte uniaxiale est faible et l'anisotropie élastique forte.
- Pour le fer ϵ
 - Les mesures ne sont pas assez précises pour appliquer la théorie des déformations de réseau avec effet des orientations préférentielles.
 - La calibration du module élastique c_{44} à partir des résultats de spectroscopie Raman nous a permis d'obtenir un jeu de modules élastiques.
 - La valeur du module de cisaillement déduite de nos expériences présente un très bon accord avec d'autres estimations expérimentales qui reposent sur des hypothèses différentes.
 - Les calculs ab-initio surestiment largement les valeurs des modules élastiques c_{11} , c_{33} , d'incompressibilité K et de cisaillement G du fer ϵ .
 - L'anisotropie de compression du fer ϵ est faible. En revanche, son anisotropie de cisaillement est élevée.

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ces travaux était de développer de nouvelles techniques expérimentales pour l'étude de la rhéologie et de l'élasticité sous haute pression. Malgré les énormes progrès accomplis par l'expérimentation à haute pression ces dernières années, la détermination de mécanismes de déformation, de développement d'orientations préférentielles et des propriétés élastiques semblait encore difficile dans ces conditions. Pourtant, ces données sont essentielles pour la compréhension et l'interprétation des mesures d'anisotropie sismique, des mouvements de matière et des lois rhéologiques dans la Terre profonde.

De nouveaux développements théoriques et expérimentaux ont tenté de mettre à profit la forme du champ de contraintes dans les expériences en cellule à enclume diamant pour aborder ces problèmes. En effet, un échantillon polycristallin soumis aux contraintes non-hydrostatiques qui règnent dans la cellule subit une déformation élastique anisotrope et une déformation plastique qui peuvent être étudiées par la diffraction de rayons X. Les déformations élastiques anisotropes sont associées à la limite élastique et aux modules élastiques du matériau considéré. La déformation plastique génère des orientations préférentielles qui donnent des informations sur les mécanismes de déformation du polycristal, comme les systèmes de glissement.

Dans ces travaux, de nombreux développements relatifs à la cellule à enclume diamant ont été élaborés. Nous avons effectué des modélisations par la méthode des éléments finis afin de décrire en détail les contraintes et déformations dans les expériences en cellule diamant. Le protocole expérimental d'étude des propriétés élastiques et des mécanismes de déformation a été amélioré par l'usage de la diffraction en dispersion angulaire et de joints en matériaux composites. Des méthodes de traitement de données qui incluent les effets des orientations préférentielles dans la déduction des modules élastiques ont également été mises au point. Nous avons ensuite appliqué ces développements à l'étude de la limite élastique, des modules élastiques et des mécanismes de déformation de plusieurs matériaux : la pyrite, FeS_2 , le périclase, MgO , pôle magnésien pur de la magnésio-wüstite qui constitue 10 à 20% manteau inférieur, la pérovskite silicatée, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, qui représente environ 70% du manteau inférieur, et le fer ϵ qui compose environ 90% de la graine du noyau.

Nos résultats indiquent que la méthode des déformations de réseau permet d'estimer

les modules élastiques de matériaux cubiques, comme la pyrite ou MgO, avec précision. Si la contrainte uniaxiale dans l'agrégat est trop faible, comme dans les expériences sur le fer α , l'application de cette méthode s'avère moins efficace. Pour la symétrie hexagonale, l'estimation de c_{44} par la spectroscopie Raman nous a permis de déduire le jeu complet de modules élastiques du fer ϵ sous haute pression. Quelques incertitudes subsistent quand à l'effet des orientations préférentielles sur ces déduction. Cependant, nos données, notamment le module de cisaillement, présentent un bon accord avec celles obtenues par des approches expérimentales différentes.

Nous avons aussi démontré qu'il est maintenant possible d'identifier les mécanismes de déformation et systèmes de glissement actifs dans un polycristal *in situ* sous haute pression. Nous nous sommes intéressé à trois matériaux pertinents pour l'étude de la rhéologie des principales enveloppes de la Terre : le fer, le périclase et la pérovskite. Les orientations préférentielles que nous observons dans le fer α sont compatibles avec les résultats obtenus sur d'autres appareils de déformation plus conventionnels ce qui confirme la validité des techniques développées dans cette thèse. Nos techniques nous ont aussi permis de suivre l'évolution de la texture lors de la transition vers la phase ϵ , puis à haute pression et haute température dans la phase ϵ . Les trois systèmes de glissement principaux pour la phase ϵ du fer en compression sont le système basal (0001) $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$, le système prismatique $\{10\bar{1}0\}$ $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ et le système pyramidal $\{10\bar{1}1\}$ $\langle 11\bar{2}3 \rangle$. Aucune évidence de recristallisation ou de réarrangement dans le polycristal de fer ϵ après chauffage jusqu'à environ 1000 K, ni *in-situ* à haute température, n'a été observée. Le périclase en compression développe de très fortes orientations préférentielles. Une comparaison de nos résultats avec ceux de simulations suggère que seul le système de glissement $\{110\}$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ présente une activité importante. En revanche, nous n'avons pas observé de développement d'orientations préférentielles significatives dans la pérovskite. Sa déformation n'est donc pas dominée par la composante de plasticité intracristalline par dislocations dans ces conditions.

L'anisotropie élastique de MgO tend à décroître avec la pression, mais l'effet combiné de la pression et de la température fait que MgO présente une anisotropie élastique importante dans les conditions du manteau inférieur. Le niveau d'orientations préférentielles développées par MgO et sa forte anisotropie élastique suggèrent que MgO pourrait contribuer de manière significative à une anisotropie sismique dans le manteau inférieur, contrairement à la pérovskite qui ne développe pas assez d'orientations préférentielles. Le problème de l'anisotropie du noyau reste ouvert. Le fer ϵ développe de fortes orientations préférentielles en compression à température ambiante et elles sont conservés lors du chauffage de l'échantillon *in-situ* sous haute pression. Pour les ondes de compression, nos estimations indiquent une faible anisotropie du fer ϵ vers 30 GPa à température ambiante. Pour les ondes de cisaillement, elle semble beaucoup plus élevée. Mais nos barres d'erreur sont importantes et ces conditions sont éloignées de celles régnant dans la graine du noyau.

Ces travaux prouvent qu'il est maintenant possible d'étudier de manière quantitative l'élasticité et la rhéologie de matériaux dans les conditions de pression de la Terre profonde. Les méthodes expérimentales développées ici pourraient être appliquées à l'étude des effets du taux de déformation, de la température et éventuellement de la taille de grains. Les études quantitatives du comportement rhéologique de polycristaux constitués d'une phase unique pourront également être généralisées sur des assemblages complexes, tels que des mélanges de pérovskite et magnésio-wüstite. Ces développements permettront sans aucun doute de mieux comprendre les propriétés rhéologiques du manteau et du noyau de notre chère planète.

.

Table des figures

1.1	Le modèle PREM	6
1.2	Minéralogie du manteau	8
1.3	Diagramme de phase du fer	9
1.4	Exemple de tomographie et anisotropie	10
1.5	L'intérieur de la Terre vu par un géophysicien	13
2.1	La structure cristalline	15
2.2	Exemple d'orientations préférentielles	17
2.3	Tenseur des contraintes	18
2.4	Définition de la limite élastique	23
2.5	Carte de déformation du périclase, MgO	25
2.6	Développement d'orientations préférentielles	26
2.7	Exemple d'équation d'état : la pyrite	27
3.1	Illustration de l'anisotropie sismique	32
4.1	Taille des diamants utilisés en haute pression	41
4.2	Cellule à enclume diamant	42
4.3	Utilisation de la cellule à enclume diamant	43
4.4	Éléments finis : géométrie du modèle	55
4.5	Éléments finis : contrainte et position de l'interface joint/diamant	56
4.6	Éléments finis : épaisseur du joint et contrainte uniaxiale	56
4.7	Éléments finis : contrainte uniaxiale et gradient de pression	57
5.1	Spectroscopie Raman	61
5.2	Loi de Bragg	62
5.3	Dispositif de diffraction en dispersion d'énergie	63
5.4	Dispositif de diffraction en dispersion angulaire	64
6.1	Effet de la contrainte uniaxiale sur une équation d'état	71

6.2	Effet de la contrainte uniaxiale sur une transition de phase	71
7.1	Méthode des déformations de réseau : principe	75
7.2	Distance inter-réticulaire et angle χ	76
7.3	Montage expérimental : diffraction radiale en dispersion d'énergie . . .	77
7.4	Montage expérimental : diffraction radiale en dispersion angulaire . . .	78
7.5	Méthode des déformations de réseau : systèmes de coordonnées	79
8.1	Spectres de diffraction de la pyrite à 20.5 GPa	82
8.2	Distances inter-réticulaire vs. χ pour la pyrite	83
8.3	$Q(hkl)$ vs. $3\Gamma(hkl)$ pour la pyrite à 5.6, 13.2 et 20.5 GPa	84
8.4	Calibration de t par la méthode du gradient de pression	88
8.5	Calibration de t par la fluorescence du rubis	89
8.6	Contrainte uniaxiale dans la pyrite jusqu'à 50 GPa	90
8.7	Calibration de t par diffraction radiale	91
9.1	Diffraction radiale : définition des angles	104
9.2	Systèmes de glissement d'un métal hexagonal compact	105
9.3	Activités des systèmes de glissement calculées pour le fer ϵ	106
9.4	$D(101)$ vs. χ pour le fer ϵ à 54 GPa pour différents jeux de c_{ij}	109
10.1	Montage de diffraction radiale avec joint en béryllium percé	124
10.2	Positionnement et mesure de la dimension de l'échantillon	125
10.3	Exemples de fit	126
11.1	Spectre de diffraction de MgO et du fer à 9.5 GPa	130
11.2	Découpage de l'image de diffraction	131
11.3	Découpage de l'image de diffraction (2)	131
11.4	Épaisseur de l'échantillon	132
11.5	Distances inter-réticulaires vs. χ pour MgO	132
11.6	Contrainte uniaxiale dans MgO	133
11.7	Modules élastiques de MgO	134
11.8	Contrainte uniaxiale dans MgO : comparaison	135
11.9	Intensités de diffraction vs. χ pour MgO(200)	136
11.10	MgO : figures de pôle inverses expérimentales	136
11.11	MgO : figures de pôle inverses simulées	136
11.12	Systèmes de glissement dans la structure NaCl	137

11.13	Anisotropie élastique de MgO aux conditions du manteau inférieur	138
12.1	Structure de la pérovskite MgSiO ₃	157
12.2	Spectres de diffraction de la pérovskite à 19 GPa	159
12.3	Épaisseur de l'échantillon	161
12.4	Distances inter-réticulaires vs. χ pour la pérovskite	162
12.5	Contrainte uniaxiale vs. P pour la pérovskite	163
12.6	t/G vs. P pour la pérovskite et MgO	164
12.7	Intensités de diffraction de la pérovskite	165
12.8	Pérovskite : figures de pôle inverses expérimentales	166
12.9	Carte des mécanismes de déformation de la pérovskite	167
13.1	Montage pour la spectroscopie Raman du fer ϵ	172
13.2	Spectre Raman du fer ϵ à différentes pressions	173
13.3	Mode E_{2g} du fer ϵ vs. P	173
13.4	Courbes de dispersion de phonons d'un métal hcp	176
13.5	Test de la relation entre c_{44} et $\nu(E_{2g})$ pour plusieurs métaux hcp	176
13.6	Module élastique c_{44} du fer ϵ vs. P	177
14.1	Diagramme de phase du fer	184
14.2	Intensités de diffraction du fer α	186
14.3	Indice de texture du fer α	186
14.4	Figures de pôle inverses pour le fer α	186
14.5	Intensités de diffraction du fer ϵ	188
14.6	Figures de pôle inverses pour le fer ϵ	188
14.7	Figures de pôle inverses simulées pour ϵ -Fe	190
14.8	Transition α - ϵ dans le fer- modèle I	192
14.9	Relations cristallographiques entre les phases bcc et hcp- modèle I	192
14.10	Transition α - ϵ dans le fer- modèle II	193
14.11	Transition α - ϵ dans le fer- modèle III	193
15.1	Comparaison entre estimations du module élastique c_{44} du fer ϵ	199
15.2	Distances inter-réticulaire vs. χ pour le fer α	200
15.3	Modules élastiques du fer α à 12.4 GPa : étude paramétrique	201
15.4	Modules élastiques du fer α vs. P	202
15.5	Contrainte uniaxiale t dans le fer α vs. P	203
15.6	Distances inter-réticulaire vs. χ pour le fer ϵ	205

15.7	Distances inter-réticulaire normalisées vs. χ pour le fer ϵ à 24 GPa . . .	206
15.8	D(hkl) du fer ϵ à 24 GPa : valeurs expérimentales et valeurs recalculées	206
15.9	$Q(hkl)$ vs. $B(hkl)$ pour le fer ϵ à 17,7, 24,1 et 30,3 GPa	208
15.10	Modules élastiques du fer ϵ à 30 GPa : étude paramétrique	209
15.11	Anisotropie élastique du fer ϵ à 30 GPa : étude paramétrique	209
15.12	Modules élastiques vs. P pour le fer ϵ	211
15.13	Contrainte uniaxiale t dans le fer α , ϵ et MgO vs. P	212
15.14	Modules élastiques du fer ϵ : comparaison aux autres études	213
15.15	Module de cisaillement du fer ϵ vs. P	214
15.16	Paramètres d'anisotropie du fer ϵ	215
15.17	Paramètres d'anisotropie du fer ϵ vs. P	215

Liste des tableaux

9.1	Exemples de modules élastiques du fer ϵ à 54 GPa	109
12.1	Paramètres thermoélastiques de la pérovskite MgSiO_3	158
12.2	$Q(hkl)$ vs. P pour la pérovskite	163
12.3	$\langle Q \rangle$, G , et t vs. P pour la pérovskite	163
13.1	Résultats de spectroscopie Raman du fer ϵ	174
13.2	Paramètre du Grüneisen du fer ϵ	175
14.1	Pressions dans l'expérience sur Fe et MgO	185
15.1	Modules élastiques du fer α : mesures existantes	198
15.2	Modules élastiques du fer α calibrés sur les résultats ultrasoniques	202
15.3	Modules élastiques du fer α vs. P	202
15.4	Influence de t et α sur les c_{ij} du fer α à 12,4 GPa	204
15.5	Fer ϵ : modules de déformabilité à 24 GPa en tenant compte de l'ODF	207
15.6	Fer ϵ : modules élastiques à 24 GPa en tenant compte de l'ODF	207
15.7	Modules élastiques vs. P pour le fer ϵ , $\alpha = 1,0$	211
15.8	Modules élastiques vs. P pour le fer ϵ , $\alpha = 0,5$	211

Bibliographie

- E. H. ABRAHAMSON, J. M. BROWN, L. J. SLUTSKY, & J. ZAUG. The elastic constants of san carlos olivine to 17 GPa. *J. Geophys. Res.*, **102** :12253–12263, 1997. [68](#)
- D. ALFÈ, G. D. PRICE, & M. J. GILLAN. Thermodynamics of hexagonal-close-packed iron under earth's core conditions. *Phys. Rev. B*, **64**, 2001. [173](#)
- C. J. ALLÈGRE, J. P. POIRIER, E. HUMLER, & A. W. HOFMANN. The chemical composition of the earth. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **134** :515–526, 1995. [7](#)
- O. L. ANDERSON. The grüneisen parameter for iron at outer core conditions and the resulting conductive heat and power in the core. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **109** : 179–197, 1998. [175](#)
- D. ANDRAULT, G. FIQUET, & R. HAYDOCK. The orthorhombic structure of iron : an in situ study at high-temperature and high-pressure. *Science*, **278** :831–834, 1997. [9](#)
- D. BANCROFT, E. L. PETERSON, & S. MINSHALL. Polymorphism of iron at high pressure. *J. Appl. Phys.*, **27** :291–298, 1956. [183](#)
- C. BARRETT & T. B. MASSALSKI. *Structure of Metals*, chapitre 20. Pergamon Press, Oxford, UK, 1980a. [189](#)
- C. BARRETT & T. B. MASSALSKI. *Structure of Metals*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1980b. [194](#)
- W. A. BASSETT & E. HUANG. Mechanism of the body-centered cubic-hexagonal close-packed phase transition in iron. *Science*, **238** :780–783, 1987. [183](#), [191](#), [194](#)
- W. A. BASSETT, H. SHIMIZU, & E. M. BRODY. Pressure dependence of the elastic moduli of forsterite by brillouin scattering in the diamond anvil cell In : *High Pressure Research in Geophysics*. S. AKIMOTO & M. H. MANGHNANI, Eds, pages 115–124. Center for Academic Publications, Tokyo, 1982. [68](#)
- S. BEAUCHESNE & J. P. POIRIER. Creep of barium titanate perovskite : a contribution to a systematic approach to the viscosity of the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **55** :187–199, 1989. [159](#)

- S. BEAUCHESNE & J. P. POIRIER. In search of a systematics for the viscosity of perovskites : creep of potassium tantalate and niobate. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **61** : 182–198, 1990. 159
- M. I. BERGMAN. Measurements of elastic anisotropy due to solidification texturing and the implication for the Earth's inner core. *Nature*, **389** :60–63, 1997. 12
- J. M. BESSON. Dispositifs à enclumes opposées In : *Technologie des hautes pressions*. J. C. CHERVIN & J. PEYRONNEAU, Eds, chapitre IV, pages 71–103. CNRS, 1997. 41
- P. BESSON, J. P. POIRIER, & G. D. PRICE. Dislocations in CaTiO₃ perovskite deformed at high temperature : a transmission electron microscopy study. *Phys. Chem. Min.*, **23** : 337–344, 1996. 37, 159
- F. BIRCH. The effect of pressure on the elastic parameters of isotropic solids, according to murnaghan's theory of finite strain. *J. Appl. Phys.*, **9** :279–288, 1938. 28
- F. BIRCH. Elasticity and constitution of the Earth's interior. *J. Geophys. Res.*, **57** : 227–286, 1952. 8, 28
- C. BITTORF, S. MATTHIES, H. G. PRIESMEYER, & R. WAGNER. Diffractive determination of the thermo-elastic single crystal constants. *Intermetallics*, **7** :1–8, 1998. 81
- F. D. BLOSS. *Crystallography and Crystal Chemistry*. Min. Soc. of Am., Washington, DC, 1994. 16, 62
- R. BOEHLER, N. VON BARGEN, & A. CHOPELAS. Melting, thermal expansion, and phase transitions of high at high pressure. *J. Geophys. Res.*, **95** :21731–21736, 1990. 71, 183
- F. BOLLENRATH, V. HAUKE, & E. H. MÜLLER. Zur berechnung der vielkristallinen elastizitätskonstanten aus den werten der einkristalle. *Zeitschrift für Metallkunde*, **58** : 76–82, 1967. 81
- M. BORN & K. HUANG. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarenton Press, Oxford, 1954. 60, 171, 215
- L. BRÉGER, B. ROMANOWICZ, & H. TKALČIĆ. PKP(BC-DF) travel time residuals and short scale heterogeneity in the deep Earth. *Geoph. Res. Lett.*, **26** :3169–3172, 1999. 12
- P. W. BRIDGMAN. Shearing phenomena at high pressures, particularly in inorganic compounds. *Proc. Am. Ac. Sci.*, **71** :387–460, 1937. 129, 135
- J. M. BROWN. The equation of state of iron to 450 GPa : Another high pressure solid phase? *Geoph. Res. Lett.*, **28** :4339–4342, 2001. 9

- J. M. BROWN & R. G. MCQUEEN. Phase transition, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa. *J. Geophys. Res.*, **91**(B7) :7485–7494, 1986. [9](#), [198](#)
- B. A. BUFFET & K. C. KREAGER. Rotation and deformation of the inner core. In : *Eos Trans AGU*, volume **79**, pages Fall Meet. Suppl., S218–S219, 1998. [12](#)
- B. A. BUFFET & H. R. WENK. Texturing of the Earth's inner core by Maxwell stresses. *Nature*, **413** :60–63, 2001. [12](#)
- M. CHAI & J. M. BROWN. Effects of static non-hydrostatic stress on the r lines of ruby single crystals. *Geoph. Res. Lett.*, **23** :3539–3542, 1996. [87](#), [88](#), [89](#)
- M. CHAI, J. M. BROWN, & Y. WANG. Yield strength, slip systems and deformation induced phase transition of San Carlos olivine up to the transition zone pressure at room temperature In : *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*. M. MANGHNANI & T. YAGI, Eds, pages 483–493. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1998. [87](#), [89](#)
- Y. B. CHASTEL, P. R. DAWSON, H. R. WENK, & K. BENNETT. Anisotropic convection with implications for the upper mantle. *J. Geophys. Res.*, **98** :17757–17771, 1993. [11](#)
- G. CHEN, R. C. LIEBERMANN, & D. J. WEIDNER. Elasticity of single crystal MgO to 8 gigapascals and 1600 kelvins. *Science*, **280** :1913–1916, 1998. [129](#)
- R. E. COHEN, O. GÜLSEREN, & R. J. HEMLEY. Accuracy of equation of state formulations. *Am. Min.*, **85** :338–344, 2000. [30](#)
- R. E. COHEN, L. STIXRUDE, & E. WASSERMAN. Tight-binding computations of elastic anisotropy of Fe, Xe, and Si under compression. *Phys. Rev. B*, pages 8575–8589, 1997. [199](#), [213](#), [214](#), [215](#), [217](#)
- P. CORDIER & D. C. RUBIE. Plastic deformation of minerals under extreme pressure using a multi-anvil apparatus. *Mat. Sci. Eng. A Struct. Mater.*, **309** :38–43, 2001. [69](#)
- J. C. CROWHURST, E. H. ABRAMSON, L. J. SLUTSKY, J. M. BROWN, J. M. ZAUG, & M. D. HARRELL. Surface acoustic waves in the diamond anvil cell : An application of impulsive stimulated light scattering. *Phys. Rev. B*, **64** :100103(R), 2001. [68](#)
- H. C. CYNN & C. S. YOO. Elasticity of tantalum to 105 GPa using a stress and angle-resolved x-ray diffraction In : *Science and Technology of High Pressure*. M. MANGHNANI, W.J. NELLIS, & M. F. NICOL, Eds, pages 432–435, India, 2000. University Press. [101](#)
- G. F. DAVIES. Effective elastic moduli under hydrostatic stress-i quasiharmonic theory. *J. Phys. Chem. Solids*, **35** :1513–1520, 1974. [19](#), [28](#)

- E. DEBAYLE & B.L.N. KENNETT. Anisotropy in the australasian upper mantle from love and rayleigh waveform inversion. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **184** :339–351, 2002. 10
- D. J. DEVER. Temperature dependence of the elastic constants in α -iron single crystals : relationship to spin order and diffusion anomalies. *J. Appl. Phys.*, **43** :3293–3301, 1972. 197, 198
- A. DEWAELE, G. FIQUET, D. ANDRAULT, & D. HÄUSERMANN. P-V-T equation of state of periclase from synchrotron radiation measurements. *J. Geophys. Res.*, **105** : 2869–2877, 2000. 129
- L. S. DUBROVINSKY, N. A. DUBROVINSKAIA, S. K. SAXENA, H. ANNERSTEN, E. HÅ-
LENIUS, H. HARRYSON, F. TUTTI, S. REKHI, & T. LEBIHAN. Stability of ferrope-
riclase in the lower mantle. *Science*, **289** :430–432, 2000a. 8
- L. S. DUBROVINSKY, S. K. SAXENA, N. A. DUBROVINSKAIA, S. REKHI, & T. LE
BIHAN. Grüneisen parameter of ϵ -iron up to 300 GPa from in-situ x-ray study. *Am.*
Min., **85** :386–389, 2000b. 174, 175
- L. S. DUBROVINSKY, S. K. SAXENA, F. TUTTI, S. REKHI, & T. LEBIHAN. In situ x-
ray study of thermal expansion and phase transition of iron at multimegabar pressure.
Phys. Rev. Lett., **84** :1720–1723, 2000c. 174, 175
- L. S. DUBROVINSKY, N. A. DUBROVINSKAIA, & T. LE BIHAN. Aggregate sound
velocities and acoustic Grüneisen parameter of iron up to 300 GPa and 1200 K. *Proc.*
Nat. Acad. Sc., **98** :9484–9489, 2001. 9, 198, 214, 217
- T. S. DUFFY & T. J. AHRENS. Compressional sound velocity, equation of state, and
constitutive response of shock compressed magnesium oxide. *J. Geophys. Res.*, **100** :
529–542, 1995. 8, 129
- T. S. DUFFY, R. J. HEMLEY, & H. K. MAO. Equation of state and shear strength at
multimegabar pressures : Magnesium oxide to 227 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, **74** :1371–1374,
1995. 8, 87, 129, 134, 135
- T. S. DUFFY, G. SHEN, D. L. HEINZ, J. SHU, Y. MA, H. K. MAO, R. J. HEMLEY, &
A. K. SINGH. Lattice strains in gold and rhenium under non-hydrostatic compression
to 37 GPa. *Phys. Rev. B*, **60** :1–10, 1999a. 86, 101
- T. S. DUFFY, G. SHEN, J. SHU, H. K. MAO, R. J. HEMLEY, & A. K. SINGH.
Elasticity, shear strength and equation of state of molybdenum and gold from x-ray
diffraction under nonhydrostatic compression to 24 GPa. *J. Appl. Phys.*, **86** :1–8, 1999b.
101
- A. M. DZIEWONSKI & D. L. ANDERSON. Preliminary reference Earth model. *Phys.*
Earth Planet. Inter., **25** :297–356, 1981. 1, 5, 6, 34

- M. EKMAN, B. SADIGH, K. EINARSDOTTER, & P. BLAHA. Ab initio study of the martensitic bcc-hcp transformation in iron. *Phys. Rev. B*, **58** :5296–5304, 1998. 183, 184
- Y. FEI & H. K. MAO. In situ determination of the the NiAs phase of FeO at high pressure and temperature. *Science*, **266** :1668–1680, 1994. 8
- G. FIQUET. Diffraction des rayons x et de neutrons In : *Technologie des hautes pressions*. J. C. CHERVIN, R. ARGOUT, & S. LE FLOCH, Eds, chapitre I. CNRS, 1999. 62
- G. FIQUET. Mineral phases of the Earth's mantle. *Z. Krystallogr.*, **216** :248–271, 2001. 1, 7, 157
- G. FIQUET, D. ANDRAULT, A. DEWAELE, T. CHARPIN, M. KUNZ, & D. HÄUSERMANN. P-v-t equation of state of MgSiO₃ perovskite. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **105** : 21–31, 1998. 7, 158
- G. FIQUET, J. BADRO, F. GUYOT, H. REQUARDT, & M. KRISCH. Sound velocities in iron to 100 gigapascals. *Science*, **291** :468–471, 2001. 9, 68, 198, 214, 217
- G. FIQUET, A. DEWAELE, D. ANDRAULT, M. KUNZ, & T. LE BIHAN. Thermoelastic properties and crystal structure of MgSiO₃ perovskite at lower mantle pressure and temperature condition. *Geoph. Res. Lett.*, **27** :21–24, 2000. 7, 158
- A. FOITZIK, W. SKROTZKI, & P. HAASEN. Correlation between microstructure, dislocation dissociation and plastic anisotropy in ionic crystals. *Mater. Sci. Eng.*, **A113** : 399–407, 1989. 137
- H. J. FROST & M. F. ASHBY. *Deformation Mechanisms Maps*. Pergamon press, Oxford, 1982. 24, 25
- N. FUNAMORI, T. YAGI, & T. UCHIDA. Deviatoric stress measurement under uniaxial compression by a powder x-ray diffraction method. *J. Appl. Phys.*, **75** :4327–4331, 1994. 77, 78, 87
- P. M. GILES, M. H. LONGENBACH, & A. R. MARDER. High-pressure martensitic transformation in iron. *J. Appl. Phys.*, 1971. 191
- P. GILLET. Déformation plastique et transformation de phase dans les solides minéraux. *Bull. Soc. géol. Fr.*, **XXVI** :151–169, 1984. 56, 70, 87
- P. GILLET, V. SAUTTER, J. HARRIS, B. REYNARD, B. HARTE, & M. KUNZ. Raman spectroscopic study of garnet inclusions in diamonds from the mantle transition zone. *Am. Min.*, **87** :312–317, 2002. 7

- PH. GILLET. Mineral physics, mantle mineralogy and mantle dynamics. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **320** :341–356, 1995. [7](#)
- PH. GILLET, I. DANIEL, F. GUYOT, J. MATAS, & J. C. CHERVIN. A thermodynamical model for MgSiO₃-perovskite derived from pressure, temperature and volume dependence of raman mode frequencies. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **117** :361–384, 2000. [138](#), [158](#)
- PH. GILLET, R. J. HEMLEY, & P. F. MCMILLAN. Vibrational properties at high pressures and temperatures In : *Ultrahigh-Pressure Mineralogy : Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*. R. J. HEMLEY, Ed, pages 525–590. Min. Soc. of Am., Washington, DC, 1998. [59](#), [61](#), [171](#)
- T. GNÄUPEL-HEROLD, P. C. BRAND, & H. J. PRASK. The calculation of single crystal elastic constants for cubic crystal symmetry from powder diffraction data. *J. Appl. Cryst.*, **31** :929–935, 1998. [81](#)
- M. W. GUINAN & D. N. BESHERS. Pressure derivatives of the elastic constants of α -iron to 10 kbs. *J. Phys. Chem. Solids*, **29** :541–549, 1968. [197](#), [198](#), [201](#), [202](#), [203](#), [216](#)
- C. HAMMOND. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford Univ. Press, Oxford, UK, 2001. [16](#), [62](#)
- H. HASEGAWA & D. G. PETTIFOR. Microscopic theory of the temperature-pressure phase diagram of iron. *Phys. Rev. Lett.*, **50** :130–133, 1983. [183](#)
- Z. HASHIN & S. SHTRIKMAN. A variational approach to the theory of the elastic behavior of polycrystals. *J. Mech. Phys. Solids*, **10** :343–352, 1962. [34](#)
- F. HEIDELBACH, C. RIEKEL, & H. R. WENK. Quantitative texture analysis of small domains with synchrotron radiation x-rays. *J. Appl. Cryst.*, **32** :841–849, 1999. [103](#), [104](#)
- D. L. HEINZ & R. JEANLOZ. Temperature measurement in the laser heated diamond anvil cell In : *High Pressure Researches in Mineral Physics*. M. H. MANGHINANIN & Y. SYONO, Eds, pages 113–127. Am. Geophys. Union, 1987. [185](#)
- R. J. HEMLEY & H. K. MAO. In situ studies of iron under pressure : new windows on the earth's core. *International Geology Review*, **43** :1–30, 2001. [1](#)
- R. J. HEMLEY, H. K. MAO, G. SHEN, J. BADRO, PH. GILLET, M. HANFLAND, & D. HÄUSERMANN. X-ray imaging of stress and strain of diamond, iron, and tungsten at megabar pressures. *Science*, **276** :1242–1245, 1997. [2](#), [45](#), [70](#), [77](#), [87](#)

- H. HESS. Seismic anisotropy of the uppermost mantle under the oceans. *Nature*, **203** : 629–631, 1964. 10
- R. HILL. The elastic behavior of polycrystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. London, Ser. A*, **65**(349-354), 1952. 34
- N. C. HOLMES, J. A. MORIARTY, G. R. GATHERS, & W. J. NELLIS. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar). *J. Appl. Phys.*, **66** :2962–2967, 1989. 28, 160
- J. C. G. HOUMANN & R. M. NICKLOW. Lattice dynamics of terbium. *Phys. Rev. B*, **1** :3943–3952, 1970. 176
- C. J. HOWARD & E. H. KISI. Measurement of single-crystal elastic constants by neutron diffraction from polycrystals. *J. Appl. Cryst.*, **32** :624–633, 1999. 81
- D. G. ISAAK, O. L. ANDERSON, & T. GOTO. Measured elastic moduli of single crystal MgO up to 1800 K. *Phys. Chem. Min.*, **16** :704–713, 1989. 129, 137
- D. G. ISAAK, R. E. COHEN, & M. E. MEHL. Calculated elastic constants and thermal properties of MgO at high pressures and temperatures. *J. Geophys. Res.*, **95** :7055–7067, 1990. 129
- D. G. ISAAK & K. MASUDA. Elastic and viscoelastic properties of α -iron at high temperature. *J. Geophys. Res.*, **100** :17689–17698, 1995. 197, 198
- E. ITO & Y. MATSUI. Synthesis and crystal characterization of MgSiO₃perovskite. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **38** :443–450, 1978. 167
- A. JAYARAMAN. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, **55** :65–108, 1983. 41
- R. JEANLOZ. Properties of iron at high pressures and the state of the core. *J. Geophys. Res.*, **84** :6059–6069, 1979. 175
- R. JEANLOZ, B. K. GODWAL, & C. MEADE. Static strength and equation of state of rhenium at ultra-high pressures. *Nature*, **349**(6311) :687–689, 1991. 56
- R. JEANLOZ & H. R. WENK. Convection and anisotropy of the inner core. *Geoph. Res. Lett.*, **15** :72–75, 1988. 12
- A. P. JEPHCOAT, H. K. MAO, & P. M. BELL. Static compression of iron to 78 GPa with rare gas solids as pressure-transmitting media. *J. Geophys. Res.*, **91**(B5) :4677–4684, 1986. 174, 183, 185, 187, 198, 208, 209, 211, 214
- E. KAMINSKY & N. M. RIBE. Timescale for the evolution of seismic anisotropy in mantle flow. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **3** :10.1029/2001GC000222, 2002. 11

- S. KARATO. Plasticity-crystal structure systematics in dense oxides and its implications for the creep strength of the earth's deep interior : a preliminary result. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **55** :234–240, 1989. 164
- S. KARATO. Inner core anisotropy due to the magnetic field-induced preferred orientation of iron. *Science*, **262** :1708–1711, 1993. 12
- S. KARATO. Seismic anisotropy of the Earth's inner core resulting from flow induced Maxwell stresses. *Nature*, **402** :871–873, 1999. 12
- S. KARATO, F. FUJINO, & E. ITO. Plasticity of MgSiO₃ perovskite : the results of microhardness tests on single crystals. *Geoph. Res. Lett.*, **17** :13–16, 1990. 158
- S. KARATO & P. LI. Diffusion creep in perovskite : implications for the rheology of the lower mantle. *Science*, **255** :1238–1240, 1992. 11, 159
- S. KARATO & D. C. RUBIE. Toward an experimental study of deep mantle rheology : a new multianvil assembly for deformation studies under high pressures and temperatures. *J. Geophys. Res.*, **102** :20111–20122, 1997. 37, 69
- S. KARATO & P. WU. Rheology of the upper mantle : a synthesis. *Nature*, **260** :771–778, 1993. 24, 37
- S. KARATO, S. ZHANG, & H. R. WENK. Superplasticity in Earth's lower mantle : evidence from seismic anisotropy and rock physics. *Science*, **270** :458–461, 1995. 11, 37, 159
- B. B. KARKI, L. STIXRUDE, S. J. CLARK, M. C. WARREN, G. J. ACKLAND, & J. CRAIN. Structure and elasticity of MgO at high pressure. *Am. Min.*, **82** :51–60, 1997a. 33, 129
- B. B. KARKI, L. STIXRUDE, & J. CRAIN. Ab initio elasticity of three high-pressure polymorphs of silica. *Geoph. Res. Lett.*, **24** :3269–3272, 1997b. 11
- B. B. KARKI, L. STIXRUDE, & R. M. WENTZCOVITCH. High-pressure elastic properties of major materials of earth's mantle from first principles. *Rev. Geophys.*, **39** :507–534, 2001a. 37
- B. B. KARKI, R. M. WENTZCOVITCH, S. DE GIRONCOLI, & S. BARONI. First-principles determination of elastic anisotropy and wave velocities of MgO at lower mantle conditions. *Science*, **286** :1705–1707, 1999. 129, 132, 133
- B. B. KARKI, R. M. WENTZCOVITCH, S. DE GIRONCOLI, & S. BARONI. First principles thermoelasticity of MgSiO₃-perovskite : consequences for the inferred properties of the lower mantle. *Geoph. Res. Lett.*, **28** :2699–2702, 2001b. 158

- A. KAVNER & T. S. DUFFY. Strength and elasticity of ringwoodite at upper mantle pressures. *Geoph. Res. Lett.*, **28** :2691–2694, 2001. 101
- J. M. KENDALL. Investigating causes of d'' anisotropy In : *The core-mantle boundary region*. M. GURNIS, M. WYSESSION, E. KNITTLE, & B. BUFFET, Eds, pages 97–118. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1998. 11
- J. M. KENDALL. Seismic anisotropy in the boundary layers of the mantle In : *Earth's Deep Interior. Mineral Physics and Tomography. From the Atomic to the Global Scale*. S. KARATO, A. M. FORTE, R. C. LIEBERMANN, G. MASTER, & L. STIXRUDE, Eds, pages 133–159. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 2000. 1, 11
- H. KERN & G. BRAUN. Deformation und gefügeregelung von steinsalz im temperaturbereich 20-200 C. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **40** :169–181, 1973. 137
- B. KIEFER, L. STIXRUDE, & R. M. WENTZCOVITCH. Elasticity of (Mg,Fe)SiO₃-perovskite at high pressures. *Geoph. Res. Lett.*, **29** :10.1029/2002GL014683, 2002. 158
- K. J. KINGMA, R. E. COHEN, R. J. HEMLEY, & H. K. MAO. Transformation of stishovite to a denser phase at lower mantle pressure. *Nature*, **374** :243–245, 1995. 11
- G. L. KINSLAND & W. A. BASSETT. Strength of MgO and NaCl polycrystals to confining pressures of 250 kbar at 25 C. *J. Appl. Phys.*, **48** :978–984, 1977. 70, 77, 129, 135
- C. KITTEL. *Physique de l'État Solide*. Dunod, 1998. 60
- S. KLOTZ & M. BRADEN. Phonon dispersion of bcc iron to 10 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, **85** :3209–3212, 2000. 197, 198, 202, 203, 216
- U. F. KOCKS, C. TOMÉ, & H. R. WENK. *Texture and Anisotropy : Preferred Orientations and their Effects on Material Properties*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998. 16, 18, 104, 105, 136
- K. L. KRUGER & K. J. BOWMAN. A comparison of texture development in plane strain and axisymmetrically compressed lithium fluoride. In : *proc. ICOTOM*, number 11, pages 998–1003, 1996. 137
- A. LAIO, S. BERNARD, G. L. CHIROTTI, S. SCANDOLO, & E. TOSATTI. Physics of iron at earth's core conditions. *Science*, **287** :1027–1030, 2000. 176, 177, 199
- R. A. LEBENSOHN & C. N. TOMÉ. A self-consistent visco-plastic model : calculation of rolling textures of anisotropic materials. *Mater. Sci. Eng. A*, **175** :71–82, 1994. 137
- K. Y. LEE & J. R. RAY. Mechanism of pressure-induced martensitic phase transformations : A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. B*, **39** :565–574, 1989. 183, 191

- J. LEESE & A. E. LORD JR. Elastic stiffness coefficients of single-crystal iron from room temperature to 500°C. *J. Appl. Phys.*, **39** :3986–3988, 1968. 197, 198
- P. LI, S. KARATO, & Z. WANG. High-temperature creep in fine-grained polycrystalline CaTiO₃, an analogue material of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **95** :19–36, 1996. 11, 159, 165, 167
- R. C. LIEBERMANN. Elasticity of mantle minerals (experimental studies) In : *Earth's Deep Interior. Mineral Physics and Tomography. From the Atomic to the Global Scale*. S. KARATO, A. M. FORTE, R. C. LIEBERMANN, G. MASTER, & L. STIXRUDE, Eds, pages 181–199. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 2000. 37, 67
- L. G. LIU. Silicate perovskite from phase transformations of pyrope-garnet at high pressure and high temperature. *Geoph. Res. Lett.*, **1** :277–280, 1974. 157
- A. E. LORD JR. & D. N. BESHES. Elastic stiffness coefficients of iron from 77° to 673°K. *J. Appl. Phys.*, **36** :1620–1623, 1965. 197, 198
- R. LÜBBERS, H. F. GRÜNSTEUDEL, A. I. CHUMAKOV, & G. WORTMANN. Density of phonon states in iron at high pressure. *Science*, **287** :1250–1253, 2000. 175, 198
- D. MAINPRICE, G. BARRUOL, & W. BEN ISMAÏL. The seismic anisotropy of the earth's mantle : from single crystal to polycrystal In : *Earth's Deep Interior. Mineral Physics and Tomography. From the Atomic to the Global Scale*. S. KARATO, A. M. FORTE, R. C. LIEBERMANN, G. MASTER, & L. STIXRUDE, Eds, pages 237–264. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 2000. 1, 11
- D. MAINPRICE & M. HUMBERT. Methods of calculating petrophysical properties from lattice preferred orientation data. *Surveys in Geophysics*, **15** :575–592, 1994. 17, 36
- D. MAINPRICE, M. HUMBERT, & F. WAGNER. Phase transformations and inherited lattice preferred orientation : implications for seismic properties. *Tectonophysics*, **180** : 213–228, 1990. 191
- H. K. MAO, W. A. BASSETT, & T. TAKAHASHI. Effect of pressure on crystal structure and lattice parameters of iron up to 300 kbars. *J. Appl. Phys.*, **38** :272–276, 1967. 183, 191, 194
- H. K. MAO & P. M. BELL. High-pressure physics : Sustained static generation of 1.36 to 1.72 megabars. *Science*, **200** :1145–1147, 1978. 88
- H. K. MAO, P. M. BELL, K. J. DUNN, R. M. CHRENKO, & R. C. DEVRIES. Absolute pressure measurements and analysis of diamonds subjected to maximum static pressures of 1.3–1.7 MBar. *Rev. Sci. Instrum.*, **50** :1002–1009, 1979. 87

- H. K. MAO & R. J. HEMLEY. New window on the Earth's deep interior In : *Ultra-high Pressure Mineralogy : Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*. R. J. HEMLEY, Ed, pages 1–32. Min. Soc. of Am., Washington, DC, 1998. [1](#)
- H. K. MAO, L. C. SHEN, R. J. HEMLEY, A. P. JEPHCOAT, & Y. WU. Stability and equation of state of CaSiO₃ perovskite to 134 GPa. *J. Geophys. Res.*, **94** :17889–17894, 1989. [7](#)
- H. K. MAO, J. SHU, Y. FEI, J. HU, & R. J. HEMLEY. The wüstite enigma. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **96** :135–145, 1996. [77](#)
- H. K. MAO, J. SHU, G. SHEN, R. J. HEMLEY, B. LI, & A. K. SINGH. Elasticity and rheology of iron above 220 GPa and the nature of the earth's inner core. *Nature*, **396** : 741–743, 1998. Correction, *Nature*, *399*, 280, 1999. [2](#), [12](#), [68](#), [86](#), [87](#), [90](#), [101](#), [104](#), [176](#), [177](#), [198](#), [199](#), [213](#), [214](#), [215](#), [217](#)
- H. K. MAO, Y. WU, L. C. CHEN, J. F. SHU, & A. P. JEPHCOAT. Static compression of iron to 300 GPa and Fe_{0.8}Ni_{0.2} alloy to 260 GPa : Implications for composition of the core. *J. Geophys. Res.*, **95**(B13) :21737–21742, 1990. [9](#), [174](#), [198](#)
- H. K. MAO, J. XU, V. V. STRUZHKIN, J. SHU, R. J. HEMLEY, W. STURHAHN, M. Y. HU, E. E. ALP, L. VOCADO, D. ALFÈ, G. D. PRICE, M. J. GILLAN, M. SCHWOERER-BÖHNING, D. HÄUSERMANN, P. ENG, G. SHEN, H. GRIEFERS, R. LÜBBERS, & G. WORTMANN. Phonon density of state of iron up to 153 GPa. *Science*, **292** :914–916, 2001. [198](#), [214](#), [217](#)
- G. MASTERS, G. LASKE, H. BOLTON, & A. DZIEWONSKI. The relative behavior of shear velocity, bulk sound speed, and compressional velocity in the mantle : implications for chemical and thermal structure In : *Earth's Deep Interior. Mineral Physics and Tomography. From the Atomic to the Global Scale*. S. KARATO, A. M. FORTE, R. C. LIEBERMANN, G. MASTER, & L. STIXRUDE, Eds, pages 63–87. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 2000. [1](#), [10](#)
- J. MATAS. *Modélisation thermochimique des propriétés de solides à haute température et haute pression. Applications géophysiques*. Thèse de doctorat, Ecole normale supérieure de Lyon, Lyon, France, 1999. [7](#), [8](#), [172](#)
- S. MATTHIES & M. HUMBERT. The realization of the concept of a geometric mean for calculating physical constants of polycrystalline materials. *Phys. stat. sol. (b)*, **177** : K47–K50, 1993. [36](#)
- S. MATTHIES, S. MERKEL, H. R. WENK, R. J. HEMLEY, & H. K. MAO. Effects of texture on the high pressure elasticity of iron from x-ray diffraction. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **194** :201–212, 2001a. [78](#), [107](#)

- S. MATTHIES, H. G. PRIESMEYER, & M. R. DAYMOND. On the diffractive determination of single-crystal elastic constants using polycrystalline samples. *J. Appl. Cryst.*, **34** :585–601, 2001b. 107
- W. F. MCDONNOUGH & R.L. RUDNICK. Mineralogy and composition of the upper mantle In : *Ultrahigh Pressure Mineralogy : Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*. R. J. HEMLEY, Ed, pages 261–282. Min. Soc. of Am., Washington, DC, 1998. 7
- A. K. MCNAMARA, S. I. KARATO, & P. E. VAN KEKEN. Localization of dislocation creep in the lower mantle : implications for the origin of seismic anisotropy. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **191** :85–99, 2001. 12
- A. K. MCNAMARA, P. E. VAN KEKEN, & S. KARATO. Development of anisotropic structure in the Earth's lower mantle by solid state convection. *Nature*, **416** :310–314, 2002. 12
- R. G. MCQUEEN, S. P. MARSH, J. W. TAYLOR, J. N. FRITZ, & W. J. CARTER. The equation of state of solids from shock wave studies In : *High Velocity Impact Phenomena*. R. KINSLOW, Ed, pages 296–417. Academic Press, San Diego, CA, 1970. 175
- C. MEADE & R. JEANLOZ. Yield strength of MgO to 40 GPa. *J. Geophys. Res.*, **93** : 3261–3269, 1988. 56, 70, 87, 129, 134, 135, 137, 165
- C. MEADE & R. JEANLOZ. The strength of mantle silicates at high pressure and room temperature : implications for the viscosity of the mantle. *Nature*, **348** :533–535, 1990. 56, 70, 87, 158, 162, 163, 164, 166
- C. MEADE, P. G. SILVER, & S. KANSHIMA. Laboratory and seismological observations of lower mantle isotropy. *Geoph. Res. Lett.*, **22** :1293–1296, 1995. 11, 70, 158, 165, 167
- M. J. MEHL, R. J. HEMLEY, & L. L. BOYER. Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides. *Phys. Rev. B*, **33** :8685–8696, 1986. 129
- S. MERKEL, A. F. GONCHAROV, H. K. MAO, PH. GILLET, & R. J. HEMLEY. Raman spectroscopy of iron to 152 gigapascals : implications for earth's inner core. *Science*, **288** :1626–1629, 2000a. 199, 210
- S. MERKEL, R. J. HEMLEY, & H. K. MAO. Finite-element modeling of diamond deformation at multimegabar pressures. *Appl. Phys. Lett.*, **74** :656–658, 1999. 45
- S. MERKEL, R. J. HEMLEY, H. K. MAO, & D. M. TETER. Finite element modeling and ab-initio calculations of megabar stresses in the diamond anvil cell In : *Science and Technology of High Pressure Research*. M. MANGHNANI, W. J. NELLIS, & M. F. NICOL, Eds, pages 68–73. University Press (India) Limited, 2000b. 45, 162

- S. MERKEL, A. P. JEPHCOAT, J. SHU, H. K. MAO, PH. GILLET, & R. J. HEMLEY. Equation of state, elasticity and shear strength of pyrite under high pressure. *Phys. Chem. Min.*, **29** :1–9, 2002a. 27, 71, 81, 101
- S. MERKEL, H. R. WENK, J. SHU, G. SHEN, P. GILLET, H. K. MAO, & R. J. HEMLEY. Deformation of polycrystalline MgO at pressures of the lower mantle. *J. Geophys. Res.*, **107** :2271, doi : 10.129/2001JB000920, 2002b. 101
- D. P. MIKA & P. R. DAWSON. Polycrystal plasticity modeling of intracrystalline boundary textures. *Acta Mater.*, **47** :1355–1369, 1999. 105
- A MOLINARI, GR CANOVA, & S AHZI. A selfconsistent approach of the large deformation polycrystal viscoplasticity. *Acta Metall.*, **35** :2983–2994, 1987. 105
- J. P. MONTAGNER. Where can seismic anisotropy be detected in the Earth's mantle? in the boundary layers... *Pure Appl. Geophys.*, **151** :223–256, 1998. 11
- J. P. MONTAGNER & B. L. N. KENNETT. How to reconcile body-wave and normal-mode reference Earth models. *Geoph. J. Int.*, **125** :229–248, 1996. 11
- A. MORELLI, A. M. DZIEWONSKI, & J. H. WOODHOUSE. Anisotropy of the inner core inferred from PKIKP travel times. *Geoph. Res. Lett.*, **13** :1545–1548, 1986. 12
- M. J. P. MUSGRAVE. *Crystal Acoustics*. Holden-day, San Francisco, CA, 1970. 32
- A. NICOLAS. *Principles of Rock Deformation*. Reidel, Dordrecht, Holland, 1984. 26
- A. NICOLAS & J. P. POIRIER. *Crystalline Plasticity and Solid State Flow in Metamorphic Rocks*. Wiley, New York, 1976. 24
- J. F. NYE. *Physical Properties of Crystals*. Oxford Univ. Press, New York, 1985. 22
- F. OCCELLI, M. KRISCH, P. LOUBEYRE, F. SETTE, R. LE TOULLEC, C. MASCIORVECCHIO, & J. P. RUEFF. Phonon dispersion curves in an argon single crystal at high pressure by inelastic x-ray scatterin. *Phys. Rev. B*, **63** :224306, 2001. 68
- A. R. OGANOV, J. P. BRODHOLT, & G. D. PRICE. The elastic constants of MgSiO₃ perovskite at pressures and temperatures of the Earth's mantle. *Nature*, **411** :934–937, 2001. 158
- H. OLIJNYK. Raman scattering in metallic si and ge up to 50 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, **68** (14) :2232–2234, 1992a. 171
- H. OLIJNYK. Raman scattering in metals up to 50 GPa. *High Pres. Res.*, **10** :461–464, 1992b. 171

- H. OLIJNYK & A. P. JEPHCOAT. Effect of pressure on raman phonons in zirconium metal. *Phys. Rev. B*, **56**(17) :10751–10753, 1997. 171
- H. OLIJNYK & A. P. JEPHCOAT. Dynamics of hcp metals at high pressure In : *Science and Technology of High Pressure Research*. M. MANGHNANI, W. J. NELLIS, & M. F. NICOL, Eds, pages 436–439. University Press (India) Limited, 2000. 171, 176
- H. OLIJNYK, A. P. JEPHCOAT, & K. REFSON. On optical phonons and elasticity in the hcp transition metals fe, ru and re at high pressure. *Europhys. Lett.*, **53** :504–510, 2001. 171
- M. S. PATERSON & C. W. WEAVER. Deformation of polycrystalline MgO under pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** :463–471, 1970. 129, 135, 137
- D. N. PIPKORN, C. K. EDGE, P. DEBRUNNER, G. DE PASQUALI, H. G. DRICKAMER, & H. FRAUENFELDER. Mössbauer effect in iron under very high pressure. *Phys. Rev.*, **135** :A1604–A1612, 1964. 183
- J. P. POIRIER. *Creep of Crystals*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1985. 24
- J. P. POIRIER. Light elements in the earth's outer core : A critical review. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **85** :319–337, 1994. 9
- J. P. POIRIER. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 2000. 7, 30
- J. P. POIRIER & F. LANGENHORST. TEM study of an analogue of the earth's inner core ϵ -fe. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **129** :347–358, 2002. 184, 190, 194
- J. P. POIRIER, J. PEYRONNEAU, J. Y. GESLAND, & G. BERBEC. Viscosity and conductivity of the lower mantle : an experimental study on a MgSiO₃ perovskite analogue, KZnF₃. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **32** :273–287, 1983. 159
- J. P. POIRIER & G. D. PRICE. Primary slip system of ϵ -iron and anisotropy of the Earth's inner core. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **110** :147–156, 1999. 106, 184, 190
- A. POLIAN. Spectroscopie raman, brillouin et infrarouge In : *Technologie des hautes pressions*. J. C. CHERVIN, R. ARGOU, & S. LE FLOCH, Eds, chapitre IV, pages 115–133. CNRS, 1999. 59
- H. J. REICHMANN, R. J. ANGEL, H. SPETZLER, & W. A. BASSETT. Ultrasonic interferometry and x-ray measurements on MgO in a new diamond anvil cell. *Am. Min.*, **83** :1357–1360, 1998. 67, 129
- A. REUSS. Berechnung der von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Z. Angew. Math. Mech.*, **9** :49–58, 1929. 34

- A. D. ROLLET & S. I. WRIGHT In : *Texture and Anisotropy. Preferred orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties*. U. F. KOCKS, C. N. TOMÉ, & H. R. WENK, Eds, chapitre 5, pages 179–239. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998. 184
- C. A. ROTTER & C. S. SMITH. Ultrasonic equation of state of iron. I, low pressure, room temperature. *J. Phys. Chem. Solids*, **27** :267–276, 1966. 197, 198
- J. P. RUEFF, M. KRISCH, Y. Q. CAI, A. KAPROLAT, M. HANFLAND, M. LORENZEN, C. MASCIOVECCHIO, R. VERBENI, & F. SETTE. Magnetic and structural alpha-epsilon phase transition in Fe monitored by x-ray emission spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **60** :14510–14512, 1999. 183, 184
- A. L. RUOFF, H. XIA, & Q. XIA. The effect of a tapered aperture on x-ray diffraction from a sample with a pressure gradient : Studies on three samples with a maximum pressure of 560 GPa. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(10) :4342–4348, 1992. 7
- R. M. RUSSO & P. G. SILVER. Trench-parallel flow beneath the Nazca plate from seismic anisotropy. *Science*, **263** :1105–1111, 1994. 11
- V. SAUTTER & PH. GILLET. Les diamants, messagers de la Terre profonde. *La Recherche*, **271** :1238–1245, 1994. 7
- S. K. SAXENA, L. S. DUBROVINSKY, P. HAGGKVIST, Y. SERENIUS, G. SHEN, & H. K. MAO. Synchrotron x-ray study of iron at high-pressure and temperature. *Science*, **269** :1703–1704, 1995. 9
- A. H. SHEN, H. J. REICHMANN, G. SHEN, R. J. ANGEL, W. A. BASSETT, & H. SPETZLER. GHz ultrasonic interferometry in a diamond anvil cell : P-wave velocities in periclase to 4.4 GPa and 207°C In : *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*. M.H. MANGHNANI & T. YAGI, Eds, pages 71–77. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1998a. 129
- G. SHEN, H. K. MAO, R. J. HEMLEY, T. S. DUFFY, & M. L. RIEVERS. Melting and crystal structure of iron at high pressures and temperatures. *Geoph. Res. Lett.*, **25** :373–376, 1998b. 9, 177, 184
- X. A. SHEN & Y. M. GUPTA. Effect of crystal orientation on Uby line shifts under shock compression and tension. *Phys. Rev. B*, **48** :2929–2940, 1993. 88
- S. R. SHIEH, T. S. DUFFY, & B. LI. Strength of SiO₂ across the stishivite - CaCl₂ phase boundary. In : *High Pressure Science and Technology (AIRAPT 18)*, page 299, Beijing, China, 2001. 101

- S. H. SHIM, T. DUFFY, & G. SHEN. The stability and P-V-T equation of state of CaSiO_3 perovskite in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res.*, **105** :25955–25968, 2000. 7
- S. H. SHIM, T. S. DUFFY, & G. SHEN. Stability and structure of MgSiO_3 perovskite to 2300-kilometer depth in Earth's mantle. *Science*, **293** :2437–2440, 2001. 158
- H. SIEMES & V. HENNIG-MICHAELI. Ore minerals In : *Preferred Orientations in Deformed Metals and Rocks : an Introduction to Modern Texture Analysis*. H. R. WENK, Ed, pages 335–360. Academic press, Orlando, FL, 1985. 137
- P. G. SILVER & W. E. HOLT. The mantle flow field beneath western north america. *Science*, **295** :1054–1057, 2002. 11
- G. SIMMONS & F. BIRCH. Elastic constants of pyrite. *J. Appl. Phys.*, **34** :2736–2738, 1963. 90
- Y. SINELNIKOV, G. SHEN, D. R. NEUVILLE, M. T. VAUGHAN, & R. C. LIEBERMANN. Ultrasonic shear wave velocities of MgSiO_3 perovskite at 8 GPa and 800 K and lower mantle composition. *Science*, **281** :677–679, 1998. 158
- A. K. SINGH. Analysis of c_{60} fullerite compression under non-hydrostatic pressure. *Philosophical Mag. Lett.*, **67** :379–384, 1993a. 87
- A. K. SINGH. The lattice strains in a specimen (cubic system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil device. *J. Appl. Phys.*, **73** :4278–4286, 1993b. 72, 78, 81
- A. K. SINGH & C. BALASINGH. The lattice strains in a specimen (hexagonal symmetry) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil high pressure setup. *J. Appl. Phys.*, **75** :4956–4962, 1994. 72, 81
- A. K. SINGH, C. BALASINGH, H. K MAO, R. J. HEMLEY, & J. SHU. Analysis of lattice strains measured under non-hydrostatic pressure. *J. Appl. Phys.*, **83** :7567–7575, 1998a. 68, 78, 81, 83, 89, 109
- A. K. SINGH, H. K MAO, J. SHU, & R. J. HEMLEY. Estimation of single crystal elastic moduli from polycrystalline x-ray diffraction at high pressure : Applications to FeO and iron. *Phys. Rev. Lett.*, **80** :2157–2160, 1998b. 2, 68, 77, 86, 101, 108, 109, 197, 198, 202, 203, 212, 213, 215, 216
- S. C. SINGH, M. A. J. TAYLOR, & J. P. MONTAGNER. On the presence of liquid in the Earth's inner core. *Science*, **287** :2471–2474, 2000. 12

- S. V. SINOGEIKIN & J. D. BASS. Single crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by brillouin spectroscopy scattering in the diamond cell. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **120** :43–62, 2000. 129
- W. SKROTZKI & P. HAASEN. Plastic hardening of polycrystalline halides In : *Materials Research : Deformation of Ceramic Materials II*. R. TRESSLER & R. BRADT, Eds, volume **18**, pages 429–444. Plenum Press, New York, 1984. 137
- P. SÖDERLIND, J. A. MORIARTY, & J. M. WILLS. First-principles theory of iron to earth-core pressures : structural, vibrational and elastic properties. *Phys. Rev. B*, **53** : 14063–14072, 1996. 109, 199, 213, 214, 215, 217
- X. SONG. nisotropy of the Earth s inner core. *Rev. Geophys.*, **35** :297–313, 1997. 12
- X. SONG & D. V. HELMBERGER. Depth depen-dence of anisotropy of Earth’s inner core. *J. Geophys. Res.*, **100** :9805–9816, 1995. 12
- X. SONG & P. G. RICHARDS. Seismological evidence for differential rotation of the earth’s inner core. *Nature*, **382** :221–224, 1996. 12
- C. SOTIN, PH. GILLET, & J. P. POIRIER. Creep of high pressure ice VI In : *Ices in the solar system*. J. KLINGER, D. BENEST, A. DOLLFUS, & R. SMOLUCHOWSKI, Eds, pages 109–118. Reidel, Dordrecht, Netherland, 1985. 56, 70, 87
- S. SPEZIALE, C. S. ZHA, T. S. DUFFY, R. J. HEMLEY, & H. K. MAO. Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxyde to 52 GPa : Implications for the pressure-volume-temperature equation of state. *J. Geophys. Res.*, **106** :515–528, 2001. 129, 185
- G. STEINLE-NEUMANN, L. STIXRUDE, & R. E. COHEN. First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure. *Phys. Rev. B*, **60**(2) :791–799, 1999. 33, 101, 176, 177, 199, 213, 214, 215, 217
- G. STEINLE-NEUMANN, L. STIXRUDE, & R. E. COHEN. Influence of magnetism on spectroscopic and elastic properties of hcp iron. *Eos Trans. AGU*, **82** :Fall Meet. Suppl., Abstract S52H–12, 2001. 213
- L. STIXRUDE. Elasticity of mantle phases at high pressure and temperature In : *Earth’s Deep Interior. Mineral Physics and Tomography. From the Atomic to the Global Scale*. S. KARATO, A. M. FORTE, R. C. LIEBERMANN, G. MASTER, & L. STIXRUDE, Eds, pages 201–213. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 2000. 33, 37, 129
- L. STIXRUDE & J. M. BROWN. The earth’s core In : *Ultrahigh Pressure Mineralogy : Physics and Chemistry of the Earth’s Deep Interior*. R. J. HEMLEY, Ed, pages 261–282. Min. Soc. of Am., Washington, DC, 1998. 183

- L. STIXRUDE & R. E. COHEN. High-pressure elasticity of iron and anisotropy of Earth's inner core. *Science*, **267** :1972–1975, 1995. [12](#), [199](#)
- L. STIXRUDE, R. E. COHEN, & D. J. SINGH. Iron at high pressure : Linearized-augmented-plane-wave computations in the generalized-gradient approximation. *Phys. Rev. B*, **50** :6442–6445, 1994. [183](#), [184](#), [199](#), [213](#)
- I. STRETTON, F. HEIDELBACH, S. MACKWELL, & F. LANGENHORST. Dislocation creep of magnesiowüstite ($\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$). *Earth Planet. Sc. Lett.*, **194** :229–240, 2001. [167](#)
- C. M. SUNG, C. GOETZE, & H. K. MAO. Pressure distribution in the diamond anvil press and the shear strength of fayalite. *Rev. Sci. Instrum.*, **48** :1386–1391, 1977. [56](#), [87](#), [88](#)
- T. TAKAHASHI & W. A. BASSETT. High-pressure polymorph of iron. *Science*, **145** :483–486, 1964. [9](#)
- GI TAYLOR. Plastic strain in metals. *J. Inst. Metals*, **62** :307–324, 1938. [105](#)
- R. D. TAYLOR, M. P. PASTERNAK, & R. JEANLOZ. Hysteresis in the high pressure transformation of bcc- to hcp-iron. *J. Appl. Phys.*, **69** :6126–6128, 1991. [71](#), [183](#)
- C. N. TOMÉ & G. R. CANOVA In : *Texture and Anisotropy. Preferred orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties*. U. F. KOCKS, C. N. TOMÉ, & H. R. WENK, Eds, chapitre 11, pages 561–595. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998. [105](#)
- A. TOMMASI. Forward modeling of the development of seismic anisotropy in the upper mantle. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **160** :1–13, 1998. [11](#)
- M. TORIUMI. Microstructure of metamorphic rock In : *Rheology of Solids and of the Earth*. S. KARATO & M. TORIUMI, Eds, pages 319–337. Oxford Univ. Press, Oxford, UK, 1989. [17](#)
- J. TROMP. Support for anisotropy of the Earth's inner core from free oscillations. *Nature*, **366** :678–681, 1993. [12](#)
- J. TROMP. Inner-core anisotropy and rotation. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **29** :47–69, 2001. [1](#)
- T. E. TULLIS & J. TULLIS. Experimental rock deformation techniques In : *Mineral and Rock Deformations : Laboratories Studies*. B. E. HOBBS & H. C. HEARD, Eds, pages 297–324. Am. Geophys. Union, Washington, DC, 1986. [68](#)

- T. UCHIDA, N. FUNAMORI, T. OHTANI, & T. YAGI. Differential stress of MgO and Mg₂SiO₄ under uniaxial stress field : Variation with pressure, temperature, and phase transition In : *High Pressure Science and Technology*. W. A. TRZECIATOWSKI, Ed, pages 183–185, Singapore, 1996a. World Scientific Publishing. 129, 135
- T. UCHIDA, N. FUNAMORI, & T. YAGI. Lattice strains in crystals under uniaxial stress field. *J. Appl. Phys.*, **80** :739–746, 1996b. 72, 78, 81
- J. C. UPADHYAYA, D. K. SHARMA, D. PRAKASH, & S. C. UPADHYAYA. Three-particle forces in the lattice dynamics of some hexagonal close-packed metals. *Can. J. Phys.*, **72** :61–72, 1994. 175, 176
- P. VINET, J. FERRANTE, J. H. ROSE, & J. R. SMITH. Compressibility of solids. *J. Geophys. Res.*, **92** :9319–9325, 1987. 29
- W. VOIGT. *Lerrbuch der Kristallphysics*. Teubner-Verlag, Leipzig, 1928. 34
- N. VON BARGEN & R. BOEHLER. Effect of non-hydrostaticity on the α - ϵ phase transition of iron. *High Pressure Res.*, **6** :133–140, 1990. 71, 183
- L. VOČADLO, J. BRODHOLT, M. J. GILLAN, & G. D. PRICE. Ab initio free energy calculations on the polymorphs of iron at core conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **117** :123–137, 2000. 9
- D. C. WALLACE. *Thermodynamics of Crystals*. Wiley, New York, 1972. 21
- F. M. WANG & R. INGALLS. Iron bcc-hcp transition : Local structure from x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, **57** :5647–5654, 1998. 183, 184, 191, 192, 193, 194
- Y. WANG, F. GUYOT, & R. C. LIEBERMANN. Electron microscopy of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite : evidence for structural phase transition and implications for the lower mantle. *J. Geophys. Res.*, **97** :12327–12347, 1992. 158
- Y. WANG, R. C. LIEBERMANN, & J. N. BOLAND. Olivine as an in-situ piezometer in large-volume, high pressure apparatus. *Phys. Chem. Min.*, 1988. 69
- Z. WANG, S. KARATO, & F. FUJINO. High temperature creep of single crystal strontium titanate (SrTiO₃) : a contribution to creep systematics in perovskites. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **79** :299–312, 1993. 159
- Z. C. WANG, C. DUPAS-BRUZEK, & S. KARATO. High temperature creep of an orthorhombic perovskite - YAlO₃. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **110** :51–69, 1999. 159
- E. WASSERMAN, L. STIXRUDE, & R. E. COHEN. Thermal properties of iron at high pressures and temperatures. *Phys. Rev. B*, **53** :8296–8309, 1996. 175

- J. P. WATT. Hashin-shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with monoclinic symmetry. *J. Appl. Phys.*, **51** :1520–1524, 1980. 35
- J. P. WATT & L. PESELNICK. Clarification of the Hashin-Strikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries. *J. Appl. Phys.*, **51** :1525–1531, 1980. 35
- C. W. WEAVER & M. S. PATERSON. Deformation of cube-oriented MgO crystals under pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** :293–302, 1969. 129, 137
- S. WEBB. The elasticity of the upper mantle orthosilicates olivine and garnet to 3 GPa. *Phys. Chem. Min.*, **16** :682–192, 1989. 67
- D. J. WEIDNER. Reological studies at high pressure In : *Ultrahigh Pressure Mineralogy : Physics and Chemistry of the Earth's Deep Interior*. R. J. HEMLEY, Ed, pages 493–524. Min. Soc. of Am., Washington, DC, 1998. 37, 69
- D. J. WEIDNER. Multi-anvil press with an x-ray probe. *Eos Trans. AGU*, **82** :Fall Meet. Suppl., Abstract V41B–05, 2001. 69
- D. J. WEIDNER, Y. WANG, & M. T. VAUGHAN. Yield strength at high pressure and temperature. *Geoph. Res. Lett.*, **21** :753–756, 1994. 129, 135
- H. R. WENK. A voyage through the deformed earth with the self-consistent model. *Model. Simul. Mater. Sci. Engin.*, **7** :699–722, 1999. 106
- H. R. WENK, J. R. BAMGARDNER, R. A. LEBENSOHN, & C. N. TOMÉ. A convection model to explain the anisotropy of the inner core. *J. Geophys. Res.*, **105** :5663–5677, 2000a. 12
- H. R. WENK, S. MATTHIES, J. DONOVAN, & D. CHATEIGNER. Beartex : a windows-based program system for quantitative texture analysis. *J. Appl. Cryst.*, **31** :262–269, 1998. 104, 135
- H. R. WENK, S. MATTHIES, R. J. HEMLEY, H. K. MAO, & J. SHU. The plastic deformation of iron at pressures of the Earth's inner core. *Nature*, **405** :1044–1047, 2000b. 2, 70, 103, 104, 106, 184, 189, 190, 194
- H. R. WENK, T. TAKESHITA, R. JEANLOZ, & G. C. JOHNSON. Development of texture and elastic anisotropy during deformation of hcp metals. *Geoph. Res. Lett.*, **15**(1) :76, 1988. 106, 184
- R. M. WENTZCOVITCH, B. B. KARKI, S. KARATO, & C. R. S. DA SILVERA. High pressure elastic anisotropy of MgSiO₃ and geophysical implications. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **164** :371–378, 1998. 158, 162

- D. L. WILLIAMSON, S. BUKSHPAN, & R. INGALLS. Search for magnetic ordering in hcp iron. *Phys. Rev. B*, **6** :4194–4206, 1972. 183, 184
- E. WOLANIN, PH. PRUZAN, J. C. CHERVIN, B. CANNY, M. GAUTHIER, D. HÄUSERMANN, & M. HANFLAND. Equation of state of ice VII up to 106 GPa. *Phys. Rev. B*, **58** :5781–5785, 1997. 87
- J. H. WOODHOUSE, D. GIARDINI, & X. D. LI. Evidence for inner core anisotropy from free oscillations. *Geoph. Res. Lett.*, **13** :1549–1552, 1986. 12
- J. WOOKEY, J. M. KENDALL, & G. BARRUOL. Mid-mantle deformation inferred from seismic anisotropy. *Nature*, **415** :777–780, 2002. 11
- J. A. XU, H. K. MAO, & P. M. BELL. High-pressure ruby and diamond fluorescence : observations at 0.21 to 0.55 terapascal. *Science*, **232** :1404–1406, 1986. 44
- T. YAGI, K. SUSUKI, & S. AKIMOTO. Static compression of wuestite ($\text{Fe}_{0.98}\text{O}$) to 120 GPa. *J. Geophys. Res.*, **90** :8784–8788, 1985. 8
- A. YEGANEH-HAERI. Synthesis and re-investigation of the elastic properties of single-crystal magnesium silicate perovskite. *Phys. Earth Planet. Inter.*, **87** :111–121, 1994. 158
- A. YEGANEH-HAERI, D. J. WEIDNER, & E. ITO. Elasticity of MgSiO_3 in the perovskite structure. *Science*, **243** :787–789, 1989. 158
- A. YONEDA. Pressure derivatives of elastic constants of single crystal MgO and MgAl_2O_4 . *J. Phys. Earth*, **38** :19–55, 1990. 129
- S. YOSHIDA, I. SUMITA, & M. KUMAZAWA. Growth model of the inner core coupled with outer core dynamics and the resultant elastic anisotropy. *J. Geophys. Res.*, **101** :28085–28103, 1996. 12
- C. S. ZHA, R. J. HEMLEY, H. K. MAO, T. S. DUFFY, & C. MEADE. Acoustic velocities and refractive index of SiO_2 glass to 57.7 GPa by Brillouin scattering. *Phys. Rev. B*, **50** :13105–13112, 1994. 68
- C. S. ZHA, H. K. MAO, & R. J. HEMLEY. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **97** :13494–13499, 2000. 129, 132, 133
- J. ZHANG & F. GUYOT. Thermal equation of state of iron and $\text{Fe}_{0.91}\text{Si}_{0.09}$. *Phys. Chem. Min.*, **26** :206–211, 1999. 185, 187
- J. J. ZHAO, S. SCANDOLO, J. KOHANOFF, G. L. CHIAROTTI, & E. TOSATTI. Elasticity and mechanical instabilities of diamond at megabar stresses : Implications for diamond-anvil-cell research. *Appl. Phys. Lett.*, **75** :487–489, 1999. 45

Résumé

L'objectif de ces travaux est de développer de nouvelles techniques expérimentales pour l'étude de la rhéologie et de l'élasticité sous haute pression. Ces données sont essentielles pour la compréhension et l'interprétation des mesures d'anisotropie sismique, des mouvements de matière et des lois rhéologiques dans la Terre profonde.

Nous réalisons tout d'abord des modélisations par la méthode des éléments finis afin de décrire les contraintes et déformations dans les expériences en cellule diamant. Nous développons ensuite de nouvelles méthodes expérimentales et théoriques pour l'étude des propriétés élastiques et des mécanismes de déformation sous haute pression.

La limite élastique, les modules élastiques, l'évolution de la texture et les mécanismes de déformation sont étudiés pour plusieurs matériaux : la pyrite, FeS_2 , le périclase, MgO , pôle magnésien pur de la magnésio-wüstite qui constitue 10 à 20% manteau inférieur, la pérovskite silicatée, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, qui représente environ 70% du manteau inférieur, et le fer ϵ qui compose environ 90% de la graine du noyau.

Nous estimons ainsi le jeu complet de modules élastiques et leurs dépendances en pression pour les matériaux suivants : FeS_2 , MgO , le fer α et le fer ϵ . MgO , le fer α et le fer ϵ en compression uniaxiale à température ambiante et aux pressions du manteau se déforment par glissement et développent de fortes orientations préférentielles. En revanche, nous n'observons pas de développement d'orientations préférentielles significatives dans la pérovskite. Sa déformation n'est donc pas dominée par la composante de plasticité intracristalline par dislocation dans ces conditions.

Ces travaux prouvent qu'il est maintenant possible d'étudier de manière quantitative l'élasticité et la rhéologie de matériaux dans les conditions de pression de la Terre profonde.

Mots-clés : *élasticité, haute pression, texture, déformation, cellule diamant, noyau et manteau, anisotropie sismique, MgO, perovskite, fer*

Abstract

This thesis is devoted to the development of new experimental techniques for the study of elasticity and rheology under high pressure. These data are of considerable interest for our understanding of seismic anisotropy, convection, and rheology in the deep Earth.

We first perform finite element modeling calculations in order to describe the stresses and strains in the diamond anvil cell. Later, we develop new experimental and theoretical techniques for the study of elastic properties and deformation mechanisms under high pressure.

We then study the yield strength, elastic moduli, texture evolution and deformation mechanisms for several materials : FeS_2 pyrite, MgO which is the pure end-member of magnesiowüstite that accounts for 10 to 20% of the lower mantle, $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ silicate perovskite that accounts for about 70% of the lower mantle, and ϵ -iron which is believed to account for 90% of the Earth inner core.

The full set of elastic moduli and their pressure dependence is estimated for FeS_2 , MgO , α -iron and ϵ -iron. MgO , α -iron and ϵ -iron in uniaxial compression under ambient temperature and mantle pressures are found to deform by slip and develop strong preferred orientations. However, our measurements show no development of significant lattice preferred orientations in perovskite which indicates that deformation by dislocation glide is not the dominant deformation mechanism in perovskite under these conditions.

These data demonstrate the feasibility of analyzing elastic moduli, shear strength, and deformation mechanisms under pressures relevant for the Earth's interior.

Keywords : *elasticity, high pressure, texture, deformation, diamond anvil cell, earth core and mantle, seismic anisotropy, MgO, perovskite, iron*