



HAL
open science

Développement d'une cellule haute pression haute température dans la presse Paris-Edimbourg pour la mesure de propriétés élastiques et de densité : Application sur les oxydes de fer.

Régis Debord

► **To cite this version:**

Régis Debord. Développement d'une cellule haute pression haute température dans la presse Paris-Edimbourg pour la mesure de propriétés élastiques et de densité : Application sur les oxydes de fer.. Mécanique [physics.med-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2001. Français. NNT : . tel-00189118

HAL Id: tel-00189118

<https://theses.hal.science/tel-00189118>

Submitted on 20 Nov 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat de L'université Paris 6

Spécialité
Mécanique

Présenté par
Régis DEBORD

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'université Paris 6

Développement d'une cellule haute pression haute température dans la presse Paris-Edimbourg pour la mesure de propriétés élastiques et de densité : Application sur les oxydes de fer.

Soutenue le 3 décembre 2004

Devant le jury composé de :

A. Polian	Directeur de recherche au C.N.R.S. (Directeur de thèse)
P. Y Hennion	Professeur de l'Université Paris 6 (Examineur)
J. Frelat	Chargé de recherche au C.N.R.S. (Examineur)
A. Revcolevschi	Professeur de l'Université Paris 11 (Examineur)
M. Mezouar	Responsable Scientifique à l'E.S.R.F. (Examineur)
D. Andrault	Maître de conférence de l'Université Paris 6 (Rapporteur)
D. Martinez	Professeur de l'Université de Valence, Espagne (Rapporteur)

Thèse de Doctorat de L'université Paris 6

Spécialité
Mécanique

Présenté par
Régis DEBORD

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'université Paris 6

Développement d'une cellule haute pression haute température dans la presse Paris-Edimbourg pour la mesure de propriétés élastiques et de densité : Application sur les oxydes de fer.

Soutenue le 3 décembre 2004

Devant le jury composé de :

A. Polian	Directeur de recherche au C.N.R.S. (Directeur de thèse)
P.Y Hennion	Professeur de l'Université Paris 6 (Examineur)
J. Frelat	Chargé de recherche au C.N.R.S. (Examineur)
A. Revcolevschi	Professeur de l'Université Paris 11 (Examineur)
M. Mezouar	Responsable Scientifique à l'E.S.R.F. (Examineur)
D. Andrault	Maître de conférence de l'Université Paris 6 (Rapporteur)
D. Martinez	Professeur de l'Université de Valence, Espagne (Rapporteur)

Sommaire

	Pages
<u>Introduction</u>	15
<u>Chapitre I : Dispositifs expérimentaux</u>	21
Introduction	23
<u>I.1 Dispositifs de mesures ultrasonores sous Haute Pression.</u>	24
I.1.1 La cellule à enclume de diamant.	24
I.1.1.1 Adaptation aux mesures ultrasonores.	26
I.1.2 Les cellules multi-enclumes.	28
I.1.2.1 Adaptation aux mesures ultrasonores.	28
I.1.3 La presse Paris-Edimbourg.	29
I.1.3.1 Adaptation aux mesures ultrasonores.	31
I.1.4 Le dispositif ultrasons à basse pression : B18.	32
<u>I.2 Développement d'une cellule haute pression et haute température pour les mesures ultrasonores en presse Paris-Edimbourg</u>	35
Introduction	35
I.2.1 Présentation du code de calcul par éléments finis : MODULEF.	37
I.2.2 Minimisation des gradients thermiques dans le volume expérimental.	42
I.2.3 Résultats et discussion.	50
<i>Références du Chapitre I.</i>	51
<u>Chapitre II : Etat de l'art sur le système FeO.</u>	53
Introduction	55

II.1 <u>La wüstite Fe_(1-x)O.</u>	56
II.1.1 Propriétés structurales sous pression et température.	56
II.1.2 Equations d'état.	60
II.1.3 Elasticité sous Pression.	62
II.1.4 Procédure de synthèse du composé.	64
II.2 <u>La magnétite FeFe₂O₄.</u>	
II.2.1 Propriétés structurales sous pression et température.	66
II.2.2 Equations d'état.	68
II.2.3 Elasticité sous Pression.	69
Conclusion	69
<i>Références du Chapitre II</i>	71
<u>Chapitre III : Mesures des propriétés élastiques des oxydes de fer sous pression et température.</u>	75
Introduction.	77
III.1 <u>Mesures des propriétés élastiques de la magnétite.</u>	78
III.1.1 Mesures ultrasonores à basse pression (0-1GPa)	78
III.1.1.1 La donnée brut: le temps de transit.	79
III.1.1.2 Constantes élastiques effectives du deuxième ordre et équation d'état entre 0 et 1GPa.	81
III.1.2 Mesures ultrasonores sur la magnétite sous haute pression et haute température.	84
III.1.2.1 Echantillons.	84
III.1.2.2 Temps de transit.	85
III.1.2.3 Constantes élastiques effective du deuxième ordre.	90

<u>III.2 Mesures des propriétés élastiques sur la wüstite.</u>	91
III.2.1 Mesures ultrasonores sur la wüstite sous haute pression et haute température.	91
III.2.1.1 Echantillons.	91
III.2.1.2 Temps de transit.	92
III.2.1.3 Module élastique C_{11} sous pression et sur différentes isothermes.	92
III.2.2 Mesures neutronique sur la wüstite sous haute pression.	94
III.2.2.1 Echantillons.	95
III.2.2.2 Courbes de dispersion à conditions ambiante.	95
III.2.2.3 Modules élastiques de cisaillement C_{44} , et $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ sous pression.	96
Conclusion.	102
<i>Références du Chapitre III.</i>	103
<u>Conclusion</u>	105
<u>Annexes I et II: Présentation des grands instruments utilisés.</u>	109
Introduction	111
<u>A.I La diffraction X sous rayonnement synchrotron.</u>	111
<u>A.I.1 Le rayonnement synchrotron.</u>	111
A.I.1.1 Introduction.	111
A.I.1.2 La production du rayonnement synchrotron.	114

<u>A.I.2 La diffraction de rayons X.</u>	116
A.I.2.1 La diffraction X en dispersion d'énergie.	116
A.1.2.1.1 La ligne de lumière DW11.	116
A.1.2.1.2 La ligne de lumière BM29.	121
<u>A.II Neutrons et matière condensée.</u>	124
<u>A.II.1 Généralités sur les neutrons.</u>	124
A.II.1.1 Propriétés du neutron.	124
<u>A.II.2 La production de faisceaux de neutrons.</u>	126
A.II.2.1 La production de neutrons.	126
A.II.2.2 La modération des neutrons.	126
A.II.2.3 L'extraction des faisceaux de neutrons.	127
A.II.2.4 La détection des neutrons.	127
<u>A.II.3 Les phénomènes de bases.</u>	128
<u>A.II.4 Présentation de la spectrométrie 3 axes.</u>	131
<i>Références des annexes I et II.</i>	135
<u>Annexes III: Bases théoriques.</u>	137
Introduction.	139
<u>A.III.1 Rappel de thermodynamique des solides.</u>	139
A.III.1.1 Introduction.	139
A.III.1.2 Equation d'état.	143
A.III.1.2.1 Equation d'état de Murnaghan.	144
A.III.1.2.2 Equation d'état de Birch-Murnaghan.	145
A.III.1.2.3 Equation d'état de Vinet.	146

<u>A.III.2 Propagation d'ondes acoustiques dans les solides.</u>	148
A.III.2.1 Rappels d'acoustique non linéaire.	149
A.III.2.2 Comportement linéaire d'un solide élastique.	151
<u>A.III.3 Méthodes de calcul des constantes élastiques.</u>	156
A.III.3.1 Méthode de Brugger et Thurston.	156
A.III.3.2 Méthode de l'équation d'état.	157
A.III.3.3 Méthode auto cohérente.	158
<i>Références de l'annexe III.</i>	160
<u>Annexe IV : Etude ultrasonore et de diffusion inélastique de neutrons sur le semi-conducteur AgGaSe₂.</u>	161
<i>Références de l'annexe IV.</i>	168

Introduction

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux sous conditions extrêmes est d'une très grande importance non seulement pour les géophysiciens mais aussi pour les chimistes et les physiciens de la matière condensée. Pour les premiers, il est connu que la mesure des vitesses de propagation d'onde acoustique dans la Terre (à partir d'impulsion naturelle comme les tremblements de terre, ou artificielle, comme une puissante explosion) leur permet de déterminer la structure interne de la Terre. La caractérisation en laboratoire des propriétés élastiques des matériaux présents en profondeur dans la Terre (i.e. sous haute température et haute pression) est donc cruciale pour la géophysique. Pour les physiciens et les chimistes de la matière condensée, l'application de variables thermodynamiques comme la pression et la température, permet d'induire des changements dans la structure cristalline, électronique ou magnétique du système étudié et ainsi de mieux comprendre ce dernier. Or ces transformations sont souvent accompagnées ou précédées d'une modification des vitesses de propagations d'ondes acoustiques.

La mesure de propriétés élastiques sous conditions extrêmes des matériaux permet de déterminer les constantes élastiques et le module d'incompressibilité ainsi que leurs variations en pression et en température. Celles-ci peuvent être réalisées par diffusion Brillouin ou par mesure de temps de propagation ultrasonore. Les mesures élastiques par propagations d'onde ultrasonore sont plus précises sur la détermination des constantes élastiques (1%) que celles par diffusion Brillouin (5%). Jusqu'à une époque récente les techniques développées pour ce type de mesure étaient principalement limitées aux hautes pressions à température ambiante. Plus récemment certains systèmes de générations de pression (cellule à enclume de diamants, presses multi-enclumes) ont été couplés à des systèmes sophistiqués de chauffage. Le présent travail de doctorat s'inscrit dans cet effort et vise le développement d'une nouvelle cellule dans la presse Paris Edimbourg permettant de réaliser des mesures de propagation d'ondes ultrasonores sous haute pression et haute température.

Le développement de cette nouvelle technique présenté dans ce volume a par la suite été appliqué aux oxydes de fer : FeO et Fe₃O₄. Ces deux composés d'intérêt géophysique majeur, largement étudiés à basse température et sous pression, n'ont été que peu étudiés sous haute pression et haute température. Les phases structurales et magnétiques de ces composés sont stables dans la gamme de pression et de température explorée avec l'appareillage développé ici (6 GPa, 200°C). Il s'agissait surtout de vérifier la validité des mesures de propagation ultrasonore sous haute pression et haute température obtenues par le montage original conçu et réalisé dans le présent travail.

Ce manuscrit décrivant le « développement d'une cellule Haute-Pression Haute-Température dans la presse Paris-Edimbourg pour la mesure de propriétés

élastiques et de densité : Application sur les oxydes de fer », se décompose en trois chapitres et quatre annexes organisés comme suit:

Le premier chapitre présente le développement technologique par lui-même ; une modélisation numérique de l'environnement de l'échantillon a été réalisée par un calcul utilisant la méthode des éléments finis avec le logiciel Modulef. Cette simulation avait pour but de réduire les gradients thermiques au sein du volume expérimental. Ce chapitre présente aussi l'appareillage basse pression B18, utilisé pour les mesures ultrasonores sous pression hydrostatique, avec une gamme de pression (0-1GPa) est trois fois supérieure à l'appareillage utilisé jusqu'à ce travail de thèse.

Le deuxième chapitre présente l'état des connaissances sur le système FeO. Nous avons étudié la wüstite $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, et la magnétite, Fe_3O_4 . Par contre l'Hématite Fe_2O_3 n'a pas été considérée au cours de cette thèse, mais constitue clairement une perspective d'étude par l'appareillage développé ici. Cette partie bibliographique présente, pour les deux composés étudiés, la diagramme de phase connu ainsi que les différentes études d'élasticité (par des mesures de neutrons, et ultrasonores notamment) nous permettant de nécessaires points de comparaisons pour la partie 'discussion' de nos données expérimentales. Un court paragraphe présente le procédé de synthèse des échantillons de wüstite utilisés dans la présente étude.

Le troisième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux, obtenues sur des monocristaux de wüstite de synthèse et de magnétite naturelle, ainsi qu'une discussion sur ces résultats et d'une partie établissant une perspective dégagée par ce travail.

- Pour la partie magnétite, nous avons mesuré les trois modules élastiques, sous basse pression hydrostatique (1 GPa) et sous haute pression (6 GPa) et haute température (de température ambiante à 200°C), ce qui nous a donné l'évolution en pression de la densité.
- De même sont présentées, pour la wüstite, des mesures ultrasonores sous pression (6 GPa) et température (200°C) du module de compression C_{11} avec la nouvelle configuration HP-HT dans la presse Paris Edimbourg. Les mesures sous pression des modules de cisaillement C' et C_{44} de la wüstite par diffusion inélastique de neutrons sont aussi présentées et leur variations est interprétée comme un phénomène pré-transitionnel.

Les annexes permettent de resituer le champ d'étude dans lequel nous avons évolué. Les deux premières annexes présentent les grands instruments utilisés pendant ce travail de thèse : les sources Synchrotron pour la diffraction de

rayons X, et le réacteur de Neutron pour la diffusion inélastique de neutron sont décrits respectivement dans la première et la deuxième annexe. Le dispositif expérimental ainsi que la théorie, sous-tendant ces techniques, y sont brièvement présentés.

La troisième annexe présente les bases théoriques de thermodynamique et d'acoustique dans les solides nécessaires à la compréhension de l'analyse des résultats présentés notamment dans le chapitre des mesures expérimentales.

La quatrième annexe présente une étude d'élasticité, que nous avons menée en marge des objectifs de ce travail de doctorat, sur un semi-conducteur AgGaSe₂. Cependant il nous est paru essentiel de le présenter dans ce volume puisque des mesures ultrasonores et neutroniques sous pression sont présentées, ce qui permet de montrer la complémentarité de ces deux techniques expérimentales.

Chapitre I :

Dispositifs expérimentaux

Introduction

L'un des objectifs de ce travail de thèse était de développer un dispositif expérimental permettant une détermination précise des propriétés élastiques, par mesures ultrasonores et de diffraction X, de matériaux soumis à des conditions extrêmes de pression et de température. La mesure de la dépendance en pression de la vitesse du son et de la densité permet de déduire les modules élastiques et les équations d'état. L'élargissement au paramètre température des dispositifs expérimentaux existants est un point crucial pour la détermination des propriétés élastiques de la matière, par exemple en ce qui concerne l'analyse *in situ* des matériaux dans les conditions de leur utilisation (comme par exemple des semi-conducteurs pour les dispositifs électroniques en conditions extrêmes), ou dans l'état (P,T) où elles existent, par exemple les minéraux du manteau terrestre. Ce chapitre présentera en l'insérant dans un cadre plus général les principes et les résultats de ce développement.

Nous présenterons dans un premier temps les principaux systèmes permettant des mesures ultrasonores sous hautes pressions. Nous nous attarderons plus spécifiquement sur la presse Paris-Edimbourg sur laquelle nous avons principalement travaillé au cours de ce travail de thèse, du fait de la maîtrise technologique que possède le laboratoire de Physique des Milieux Condensés sur ce dispositif ainsi que de son récent développement aux mesures ultrasonores.

Puis, seront présentés les développements réalisés sur la presse Paris-Edimbourg pour les mesures ultrasonores à haute température sous pression, à l'aide d'un code de calcul par éléments finis. Nous verrons en quoi cette modélisation thermique a permis d'établir une géométrie optimale visant à obtenir une température homogène au sein du volume expérimental, condition indispensable à des mesures significatives de modules élastiques dans ces conditions thermodynamiques extrêmes.

I.1 Dispositifs de mesures ultrasonores sous Haute Pression.

La première partie de ce chapitre, présentera une vue générale des diverses techniques permettant les mesures ultrasonores sous hautes pressions avec éventuellement leurs extensions aux hautes températures.

Deux grandes familles de dispositifs générateurs de pression se dégagent d'emblée : la cellule à enclume de diamant qui permet l'étude jusqu'à des pressions considérables (plusieurs centaines de GPa, autrement dit des pressions de l'ordre de celle régnant au centre de la Terre) d'échantillons de taille micrométrique, et les presses dites 'gros volume' qui pressurisent des échantillons de quelques mm^3 à quelques cm^3 , mais ne permettent d'atteindre au mieux "que" des pressions de quelques dizaines de GPa. Ces deux types d'appareillages diffèrent donc principalement par la gamme de pression et le volume expérimental, mais aussi par le milieu transmetteur de pression utilisé : essentiellement solide pour les presses gros volume, ce qui implique généralement des contraintes uni-axiales dont il faut tenir compte lors de l'analyse des données [25]. A l'inverse le milieu transmetteur de pression dans les cellules à enclume de diamant est souvent liquide, du moins à pression modérée, ce qui permet une compression hydrostatique de l'échantillon. Cette hydrostaticité disparaît cependant à haute pression lors de la transition liquide-solide du milieu transmetteur (la solidification du mélange éthanol-méthanol autour de 10 GPa à température ambiante en est l'exemple classique).

I.1.1 La cellule à enclume de diamant.

La cellule à enclume de diamant (CED) est le dispositif le plus utilisé pour atteindre de très hautes pressions (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de GPa). Initialement conçue par Weir et al [1], ce dispositif est composé de deux diamants épointés en vis à vis. L'un des diamants est fixé au bâti de la cellule, l'autre subit, sur le piston, une force appliquée par diverses méthodes à partir d'une membrane déformée par une pression de gaz dans le cas des cellules conçues au laboratoire. Un joint métallique percé en son centre est placé entre les deux diamants. Le volume expérimental formé par ce trou et la face de compression des diamants permet le positionnement de l'échantillon, d'une jauge de pression et du milieu transmetteur de pression. Celui-ci est généralement gazeux (gaz rares) ou liquide (mélange éthanol-méthanol, huile siliconée) à l'ambiante. La pression dans le volume expérimental est mesurée à l'aide de billes de rubis placées au plus près de l'échantillon. L'évolution d'une raie de fluorescence du rubis est bien connue sous pression [14] et constitue un

standard permettant la mesure de la pression avec une précision de l'ordre de quelques pourcents à 30 GPa. La gamme de pression accessible avec une CED dépend du volume expérimental et de la taille des diamants utilisés (ainsi que de leur géométrie). Si la gamme de pression courante d'une CED est de 100 GPa, de nombreux développements techniques ont permis d'atteindre 400 GPa.

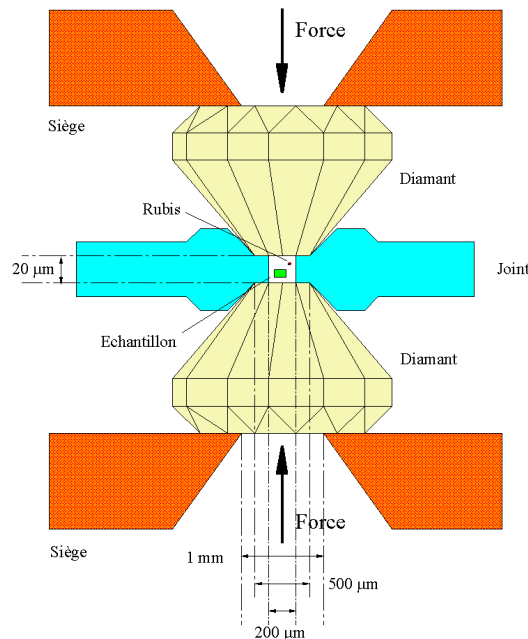


Figure I.1: Principe de fonctionnement de la cellule à enclumes de diamant.

L'un des avantages de la CED est de pouvoir réaliser de très nombreux types d'expériences, allant de la diffusion de la lumière (Infrarouge, Raman, Brillouin) à l'absorption optique, la diffraction X, l'absorption X, le Mössbauer et à des mesures de conductibilité électrique grâce à la transparence des diamants de l'infrarouge aux rayons X. La limitation vient surtout de la taille micrométrique de l'échantillon. Il faut aussi noter qu'un des atouts, et non des moindres, de ce type de dispositifs est son faible encombrement et sa légèreté (< 1 kg).

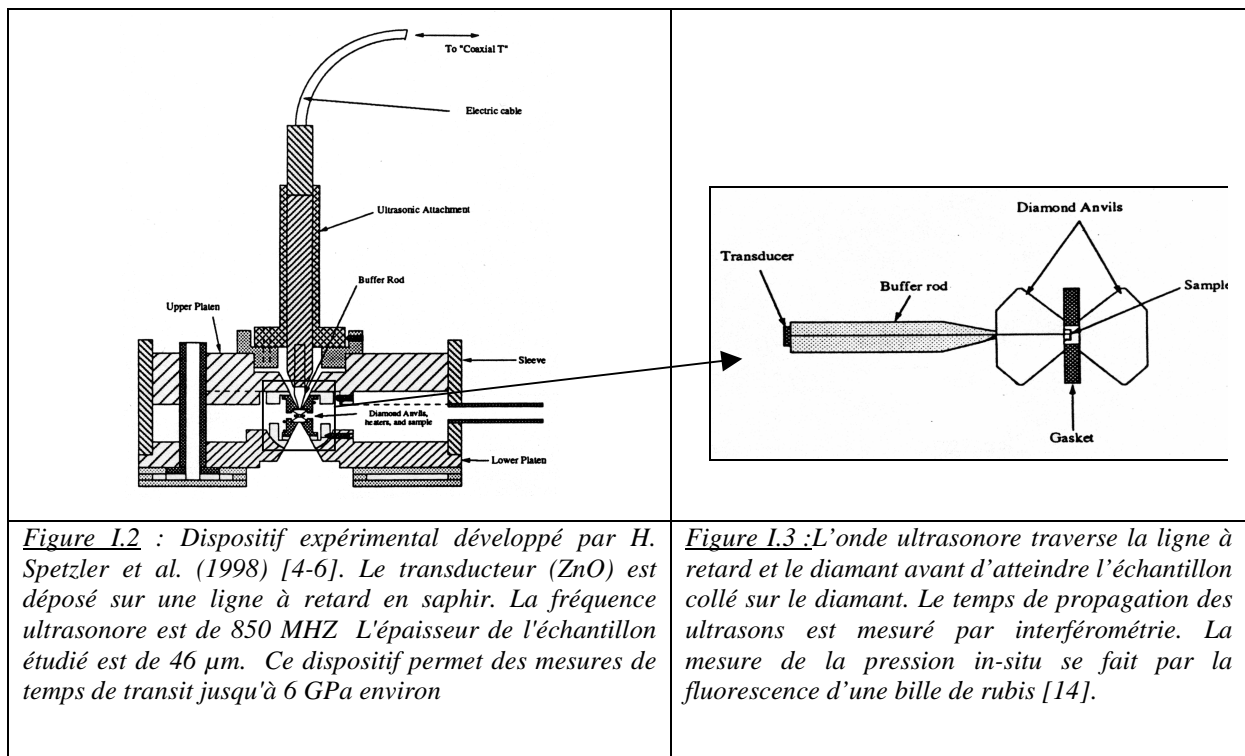
De plus, il est possible d'effectuer des mesures à hautes températures avec une CED :

- Soit par chauffage par effet joule avec un chauffage externe $T < 700^{\circ}\text{C}$ (au delà de cette température la résistance mécanique des supports des diamants ne permet pas un rendement en compression suffisant).
- Soit par chauffage laser ($T < 6000$ K), cependant les gradients thermiques sont alors énormes. La région isotherme est très faible, environ $5\mu\text{m}$ de rayon. [3]

Malgré les nombreux avantages de cette technique, elle présente aussi quelques inconvénients. Ainsi les gradients de pression sont souvent très élevés. La pression n'est souvent homogène qu'au centre de l'échantillon [2]. La plus grande limitation de cette technique est cependant la taille des échantillons qui ne permet pas jusqu'à aujourd'hui certains types d'expériences comme la diffusion de neutrons.

I.1.1.1 Adaptation aux mesures ultrasonores.

L'adaptation des CED aux mesures ultrasonores à température ambiante est relativement récente [4- 6]. Le principe est le suivant : les ondes ultrasonores sont générées par un transducteur (ZnO) placé hors du volume de compression, sur une ligne à retard en saphir, en contact avec la face arrière du diamant sur lequel est collé l'échantillon. Les schémas de principe sont présentés figures I.2 et I.3. Ces premiers développements sur la CED ont permis la mesure de temps de transit sous pression jusqu'à 6 GPa. Il faut également signaler que cette technique était limitée il y a peu aux seules ondes longitudinales. Mais des développements plus récents effectués par la même équipe d'expérimentateurs ont permis d'élargir cette technique aux ondes de cisaillement d'une part [7] et aux hautes températures d'autre part [8].



En effet, afin de réaliser des mesures sur des volumes micrométriques, il est nécessaire de travailler à une fréquence proche du GigaHertz. La fréquence

de résonance d'un cristal piézoélectrique est fonction de l'inverse de son épaisseur :

$$f = \frac{V}{2e} \quad \text{E.1.1}$$

où f est la fréquence fondamentale de résonance, V la vitesse du son dans la direction cristallographique considérée, et e l'épaisseur de la lame du cristal piézoélectrique. La difficulté technique liée à la découpe d'une lame de cristal (ZnO, LiNbO₃, ...) de quelques microns pour la réalisation de transducteur transverse a été contournée en utilisant la propriété de conversion d'une onde élastique dans un solide entre une onde longitudinale et une onde transverse [7].

Les ondes de cisaillement sont donc générées par un transducteur longitudinal à travers une ligne à retard en MgO. L'onde est réfléchiée sur une facette inclinée à 45° qui convertit l'onde longitudinale en onde transverse selon la loi de Snell. Ce dispositif est présenté schématiquement sur la figure I.4.

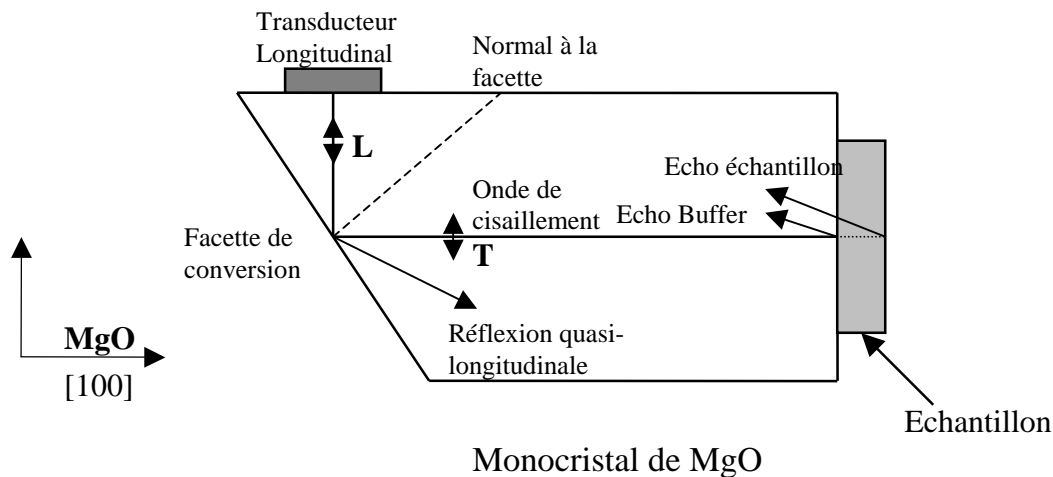


Figure I.4 : L'onde incidente longitudinale est générée par un transducteur en ZnO. La conversion longitudinale - transverse apparaît lors de la réflexion sur la face inclinée de la ligne à retard en MgO. La conversion est totale lorsque $(i + j)$ est égal à 90° , (i : angle d'incidence ; j : angle de réflexion), ce qui implique pour les ondes de cisaillement et de compression un trajet à travers la ligne à retard (MgO, de symétrie cubique) le long de la direction cristallographique [100].

D'autre part, les premières études à haute pression et haute température ont été réalisées sur la magnésio-wüstite (Mg, Fe)O [8], à l'aide d'un four à résistance externe. Les nombreuses difficultés techniques ne permettent jusqu'à présent d'atteindre que 250°C en température et 2.5 GPa en pression.

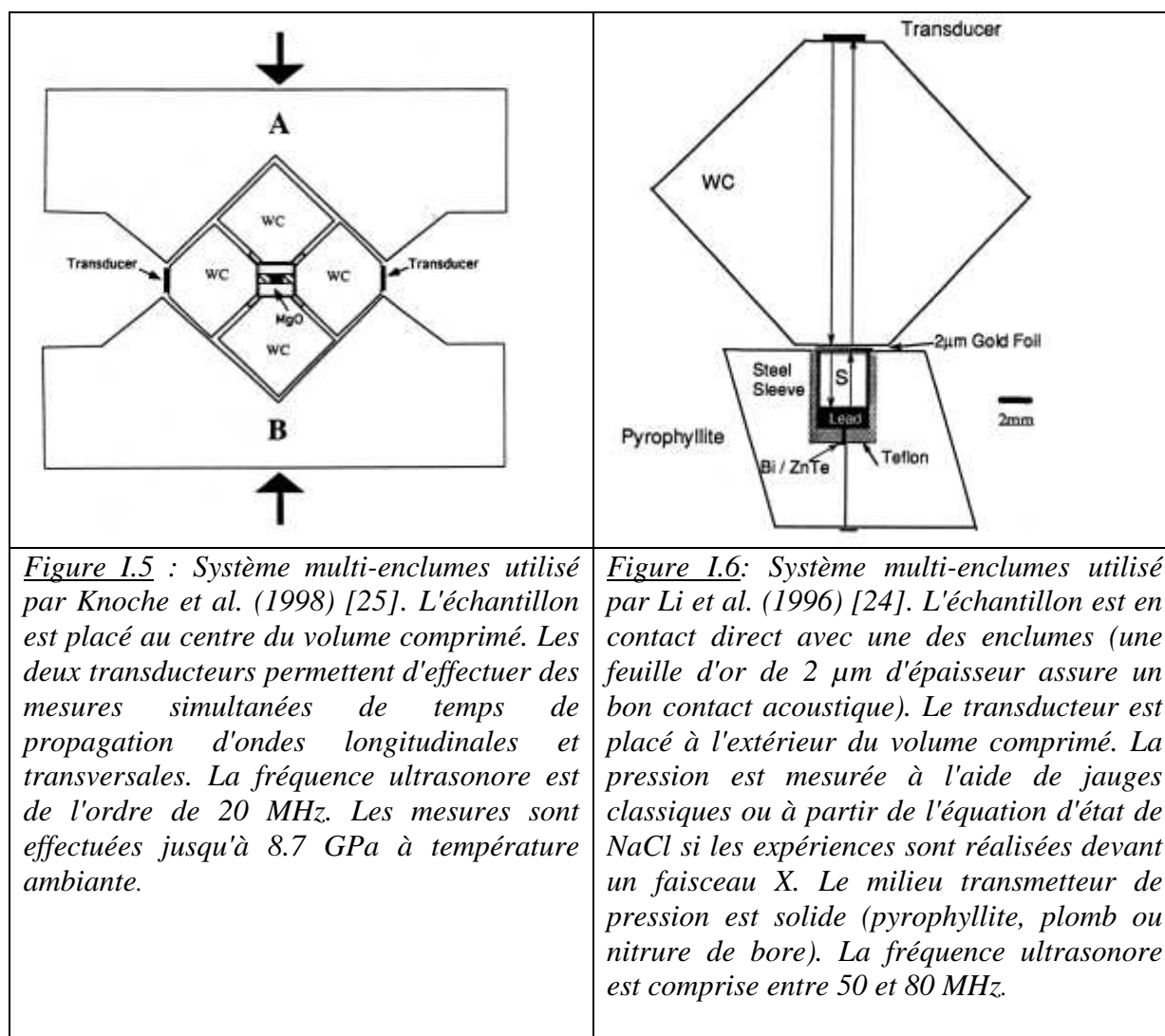
I.1.2 Les cellules multi-enclumes.

Les cellules multi-enclumes ont été développées dans les années cinquante. Dans ces systèmes, la pression est générée par plusieurs enclumes mobiles mues par des vérins comprimant le volume expérimental dans différentes directions. Les milieux transmetteurs de pression sont solides. Le plus souvent l'échantillon est confiné dans un joint en bore ou en pyrophyllite, plus rarement dans une capsule en cuivre – béryllium ou dans du plomb. Le volume expérimental est beaucoup plus grand que dans les CED de l'ordre de quelques mm³. Ce volume autorise la réalisation de montages expérimentaux complexes permettant l'introduction de fours tubulaires internes et de thermocouples, nécessaires à toute étude précise à haute pression et température. Les pressions maximales obtenues avec de telles presses sont de l'ordre de 15 GPa si un thermocouple est utilisé et de 30 GPa si le dispositif n'en possède pas (néanmoins de récents développements ont permis d'atteindre des pressions de l'ordre de 50 GPa). En effet, et nous le verrons plus loin avec la presse Paris-Edimbourg qui comporte plusieurs similitudes avec les presses 'multi-enclumes', l'introduction d'un thermocouple dans le volume expérimental a de nombreuses conséquences sur la tenue mécanique et thermique de l'échantillon et de son environnement.

Les inconvénients majeurs de ce type de dispositif sont le fort encombrement et le poids (plusieurs tonnes) qui ne permettent pas une mise en place rapide et aisée devant une ligne de diffraction X d'un synchrotron. Les presses multi-enclumes sont donc positionnées de façon quasi-permanente sur les lignes de lumière de certains synchrotrons, comme par exemple au Brookhaven Laboratory, N.Y., sur la ligne X17B1 [26].

I.1.2.1 Adaptation aux mesures ultrasonores.

Les mesures ultrasonores sont réalisées à l'aide d'un transducteur (LiNbO₃) placé hors du volume comprimé, de manière à ce qu'il ne subisse pas d'effet piézoélectrique inverse. Des études ultrasonores ont pu être menées sur monocristal et sur poudre [9], [10]. Les dispositifs utilisés sont présentés schématiquement sur les figures I.5 et I.6.



I.1.3 La presse Paris-Edimbourg.

Cette presse a été conçue et développée au Département des Hautes Pression (Paris VI) et au laboratoire de Physique des Milieux Condensés, en collaboration avec l'Université d'Edimbourg (U.K) [11], [12]. Initialement conçue pour la diffraction de neutrons [12], elle a ensuite été adaptée aux mesures de diffraction X sous rayonnement synchrotron [13], [14]. Elle est constituée pour l'essentiel d'acier 35NCD16 (819 AW Aubert et Duval) et ne pèse que 50kg. Ses dimensions sont réduites (200*200*309 mm³, dans sa version classique V1), ce qui en fait un instrument facilement utilisable et transportable, en particulier dans les grands instruments, centres de rayonnement synchrotron ou sources de neutrons. La figure I.7 montre une vue en coupe d'une presse Paris-Edimbourg V3.

Son principe de fonctionnement est le suivant : une pompe à main, d'une capacité de 280 MPa, est reliée par un capillaire haute pression flexible au pot

de la presse qui applique une pression hydraulique à la base du piston. Le piston pousse alors un siège en carbure de tungstène (CW) qui transmet la force à l'enclume inférieure, l'enclume supérieure étant fixée à la culasse et donc au plateau de la cellule. La partie haute pression se trouve entre les deux enclumes. Le rapport des surfaces entre la face arrière du siège en CW et la surface de compression effective de l'enclume est de l'ordre de 100, ce qui impliquerait en l'absence de frottements une pression statique de 10GPa pour une pression de fluide hydraulique de 100 MPa.

Etant donné sa masse, ses dimensions et le volume utile, la gamme de pression accessible avec ce dispositif est tout à fait exceptionnelle. Cette performance est notamment due à l'optimisation du pot de presse réalisée par une modélisation par éléments finis, de manière à minimiser les déformations aux niveaux du joint d'étanchéité et de la bague de centrage.

Cette presse permet l'étude d'échantillons millimétriques comme les presses multi-enclumes (MAX80 et MAX90), mais autorise à la différence de celles-ci une mise en place et un démontage rapide (environ 6 heures), ce qui est, au vue du coût du temps de faisceau sur les grands instruments et de leurs disponibilité, un avantage majeur sur les autres types de presse. Cependant malgré une gamme de pression similaire entre les presses 'multi-enclumes' et la presse 'Paris-Edimbourg', la taille des échantillons est légèrement plus importante dans les presses multi-enclumes et l'accès au volume expérimental y est plus aisé.

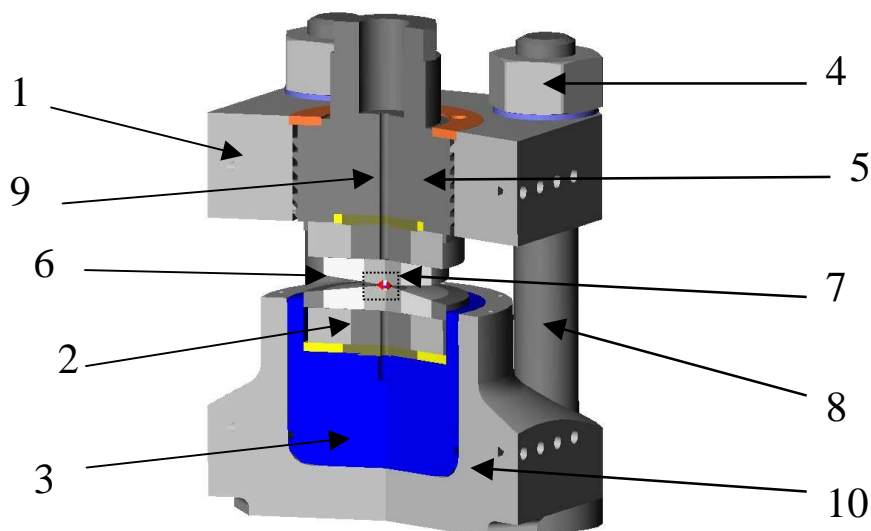


Figure I.7: Vue en coupe de la presse Paris-Edimbourg V3. 1 : plateau. 2 : siège (CW). 3 : piston. 4 : écrou. 5 : culasse. 6 : enclume. 7 : volume comprimé. 8 : colonne. 9 : Trou de la culasse (accès à l'enclume). 10 : Pot de presse.

I.1.3.1 Adaptation aux mesures ultrasonores.

La presse Paris-Edimbourg fournit le volume expérimental adéquat pour des mesures ultrasonores. Certains développements ont cependant été nécessaires en vue de la pose d'un transducteur, et de l'élaboration de l'environnement de l'échantillon. Ainsi dans un précédent travail de thèse réalisé au laboratoire de Physique des Milieux Condensés [15] le trou de la culasse, initialement conçu pour l'accès des neutrons, a été élargi afin de permettre la mise en place d'une sonde ultrasonore. Dans ce cas l'axe vertical de la presse n'est plus disponible pour les photons X et l'on utilise alors le plan perpendiculaire à cet axe de révolution pour réaliser les expériences couplées de diffraction de rayons X et de mesures ultrasonores.

Le positionnement de la sonde est un élément critique en raison des effets de bords et donc d'atténuation du signal ultrasonore. Il faut en effet que la partie active du transducteur soit à la fois parallèle à la face de l'échantillon et centrée sur celui-ci. Le parallélisme est soigneusement assuré entre la face arrière du noyau de l'enclume supérieure (là où est collé le transducteur par un liant solide comme l'indium ou par un gel commercial classique de quelques microns d'épaisseur dont la connectique électrique est accessible par le trou de la culasse) et la partie centrale du fond plat sur la face opposée de cette enclume (qui constitue l'une des deux surfaces de compression du joint expérimental). En ce qui concerne le centrage de la sonde par rapport au centre du joint où se trouve l'échantillon étudié cela est beaucoup plus compliqué : en effet, même si l'ouverture de la culasse est concentrique à celle-ci et donc à la presse, le joint, lui, est parfois imparfait et l'échantillon peut ne pas être totalement centré. Sous pression, ces imperfections de départ sont moins critiques puisque tout se met en place dans le volume expérimental, le joint entre les enclumes, l'échantillon ainsi que les divers éléments se repositionnent dans le joint également. C'est pourquoi les mesures en presse Paris Edimbourg à basse pression (< 1.5 GPa) ne sont pas de bonne qualité et doivent être complétés par des mesures sur un appareillage spécifique aux basses pressions évitant également la non-hydrostaticité de la compression de l'échantillon et un bon signal acoustique. Pour pouvoir diffuser le signal dans l'échantillon correctement il est préférable de travailler avec des sondes de diamètre légèrement inférieur à celui de la culasse (~ 8 mm).

Il faut à ce point signaler qu'au cours de ce travail de doctorat plusieurs types de sondes ont été testés :

- Des sondes 'maison' ont commencé à être réalisées à la fin des années quatre vingt dix, par Mme Jacquet du Laboratoire d'Optique des Solides (L.O.S) et M. Gohier du Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes

(L.M.D.H). Le transducteur en LiNbO_3 était d'abord orienté (la polarisation dépendant de la courbe de lenteur et du couplage électromécanique [15], nous avons pris une coupe à $Y+90^\circ$ pour les ondes de compression et une coupe à $Y+168^\circ$ pour les ondes de cisaillement). Le cristal piézoélectrique était ensuite collé de manière définitive à l'indium sur une enclume en carbure de tungstène puis, la fréquence étant directement fonction de l'épaisseur, aminci afin d'obtenir la fréquence souhaitée. Pour les échantillons millimétriques étudiés lors de nos expériences en presse Paris Edimbourg les fréquences choisies vont de 10 MHz à 20 MHz. Les électrodes (généralement en or ou en platine) étaient ensuite déposées par évaporation sous vide. Une bague de centrage était alors montée de manière concentrique à l'enclume pour guider la sonde dans la culasse. Cette bague permettait aussi la mise en place d'un back-up à base d'araldite afin d'amortir les oscillations arrière. Malheureusement la fabrication de ce type de sonde n'a pu être continuée après le début de ma thèse.

- En conséquence des sondes industrielles ont été utilisées par la suite. Des prototypes ont ainsi été réalisés par l'entreprise Valpey-Fischer selon nos *desiderata*, et sont très semblables aux sondes évoquées plus haut. Ces nouvelles sondes sont en LiNbO_3 découpé selon nos orientations par les soins du L.O.S. Ces sondes industrielles ne sont pas collées de manière définitive sur l'enclume mais positionnées à l'aide d'un couplant acoustique adéquat suivant la polarisation utilisée. Cela permet entre autre d'utiliser la même sonde pour différentes enclumes et donc différents diamètres de fond plat, de joints et d'échantillons. Ces sondes sont tout à fait adaptées à nos types de mesures et sont, de plus, moins fragile que celles collées à l'indium sur les enclumes.

I.1.4 Le dispositif ultrasons à basse pression : B18.

Le dispositif ultrasons à basse pression utilisé au cours de ce travail de thèse permet l'accès à une gamme de pression hydrostatique trois fois supérieure (1GPa) à celle utilisée auparavant dans notre laboratoire [15]. L'échantillon est immergé dans du pentane permettant une compression hydrostatique via une presse de type Basset.

La procédure expérimentale complète pour ces mesures ultrasonores sous basse pression hydrostatique est la suivante. Le porte-échantillon est présenté sur la figure I.8. Une ouverture au niveau de l'échantillon a été pratiquée afin d'assurer l'hydrostaticité de la compression. Ce dispositif comprend une prise électrique BNC alimentant le transducteur et permettant l'émission et la réception du signal ultrasonore. Un transducteur (Valpey-Fischer) de fréquence 20MHz, est collé à chaud (environ 50°C) sur l'échantillon avec du phénylsalicylate ou de la collophane. L'ensemble (transducteur + échantillon)

est ensuite placé dans le porte-échantillon, de manière à mettre en coïncidence le pont chaud du transducteur avec l'alimentation du porte-échantillon.

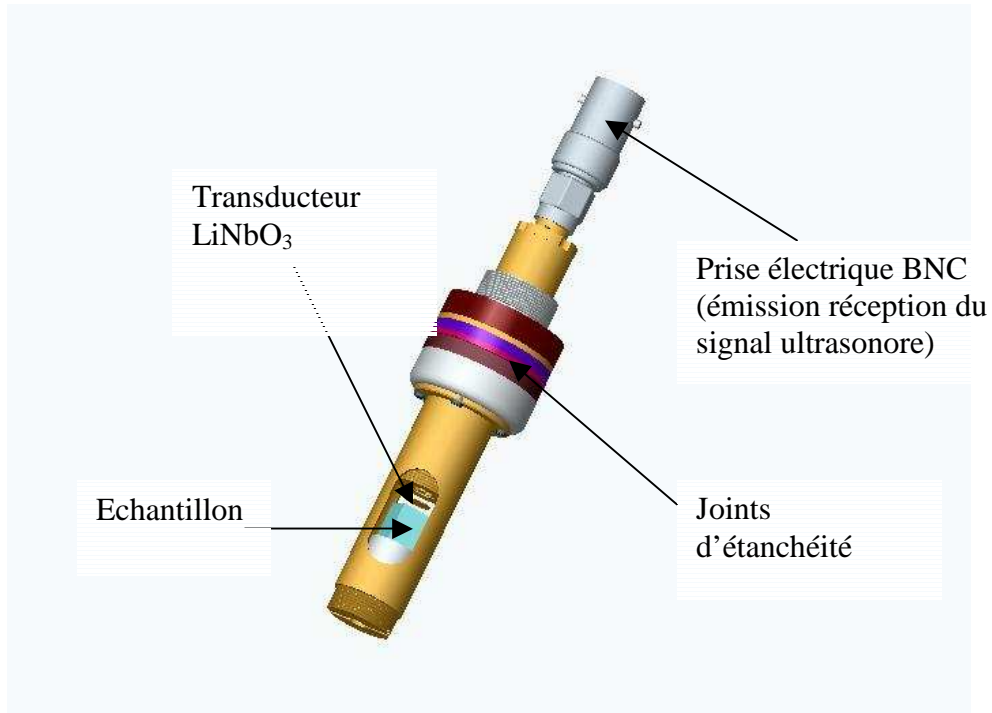


Figure I.8 : Schéma du porte échantillon utilisé dans le dispositif basse pression B18.

Le porte-échantillon est ensuite placé dans une bombe de compression B18 (Figure I.9).

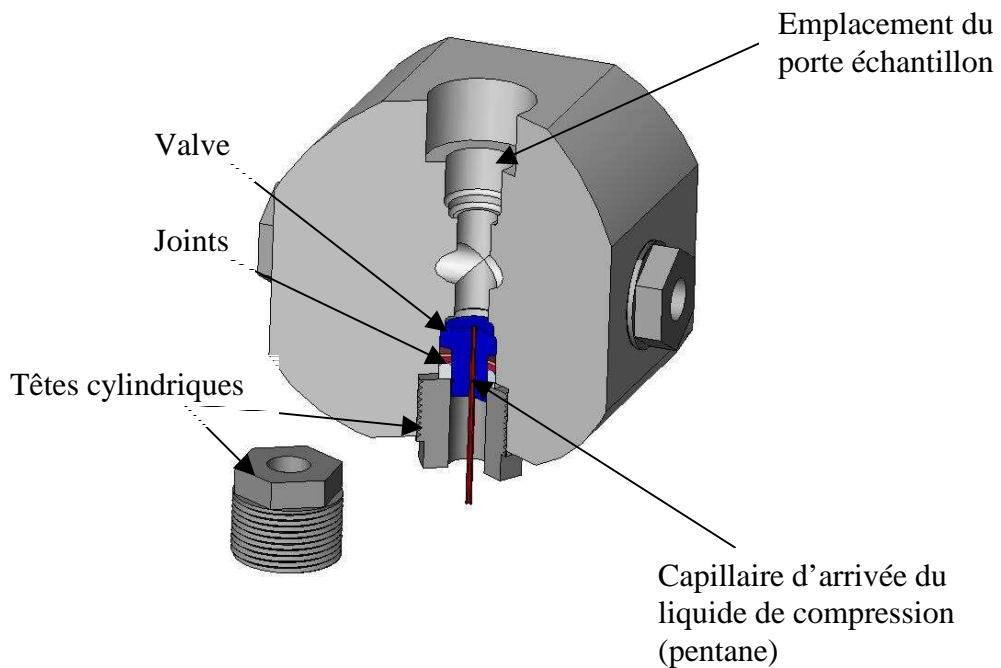


Figure I.9 : Schéma de la bombe de compression B18, pour le dispositif basse pression.

Le pentane est comprimé en amont de cette pompe par une presse de type Basset (compression à huile, cf. figure I.10) avant d'être injecté dans la pompe B18 décrite plus haut. La mesure de la pression dans la pompe se fait au niveau du capillaire d'arrivée de pentane par une résistance en manganine. La variation de la résistance de la manganine en fonction de la pression est formalisée dans l'équation E.I.2:

$$\frac{\Delta P}{\Delta R_{manganine}} = 3.3206 \text{bars} / m\Omega \quad \text{E.I.2}$$

La mesure de la résistance de la manganine se fait par un multimètre classique.



Figure I.10 : Presse (type Basset) utilisée pour la génération de la pression dans la pompe B18 pour la mesure ultrasonore sous basse pression. 1 : Manomètre et vumètre de contrôle de la montée et de la descente de pression. 2 : Multimètre pour la mesure de la résistivité de la jauge de manganine (mesure interne de la pression). 3 : Contre piston pour la compression du pentane dans la pompe B18.

I.2 Développement d'une cellule haute pression et haute température pour les mesures ultrasonores en presse Paris-Edimbourg

Introduction

La mesure des propriétés élastiques sous haute pression et haute température est habituellement réalisée par diffusion Brillouin dans une cellule à enclume de diamants (C.E.D) si le cristal est transparent, ou dans le cas contraire par mesures ultrasonores dans des appareillages ‘gros volume’.

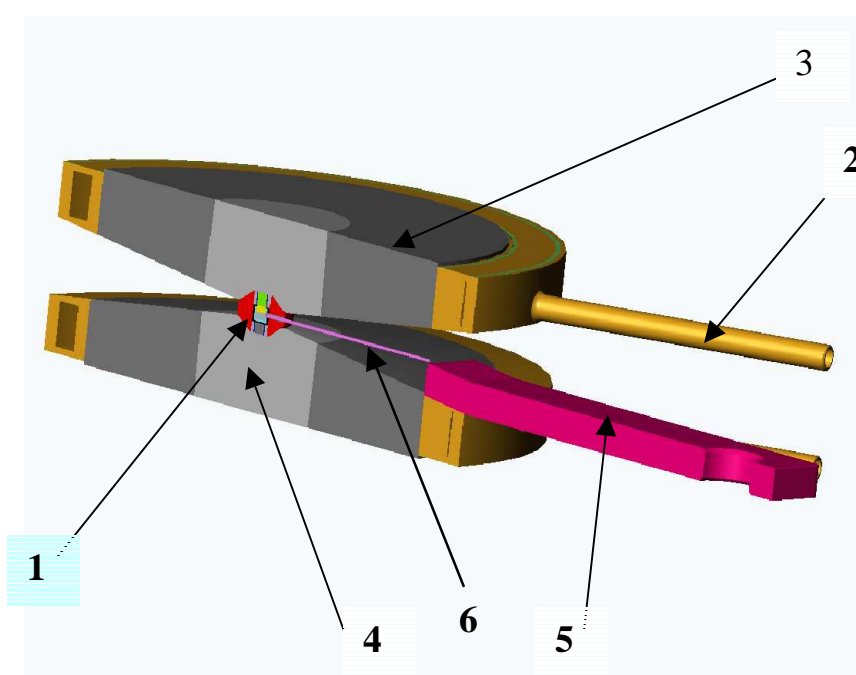


Figure I.11 : Vue d'ensemble de l'assemblage pour les mesures ultrasonores haute pression haute température en presse Paris-Edimbourg 1 : Joint HP-HT, 2 : Circuit de refroidissement, 3 : Frette d'enclume en acier, 4 : Noyau d'enclume en carbure de tungstène, 5 : amenée de courant sur l'enclume inférieure, 6 : thermocouple.

Au cours de ce travail de thèse de doctorat, nous avons développé un nouveau dispositif haute pression haute température pour les mesures ultrasonores en presse Paris Edimbourg. Dans ce système les hautes températures sont générées par effet Joule dans un four en graphite situé autour de l'échantillon. Une tension est appliquée entre les deux enclumes opposées (Figure I.11 et I.12). Les contacts électriques (en acier inoxydable) qui alimentent le four en graphite sont situés de part et d'autre aux extrémités du joint. Ces contacts sont entourés de céramique (MACOR) afin d'assurer une isolation à la fois électrique de ceux-ci (et ainsi de diminuer les pertes de charge

dans le circuit électrique), et thermique du joint (afin de maintenir la chaleur dans le four). Le haut du four est ouvert de manière à ce que le signal ultrasonore pénètre dans la zone haute température. Ainsi le signal acoustique traverse deux lignes à retard, l'enclume supérieure et le cylindre de silice fondue, qui sont à température quasi-ambiante, avant d'atteindre l'échantillon à haute température au centre du volume expérimental. Le bore-époxy, mélange de bore, d'araldite et de durcisseur, comprimé et chauffé suivant une procédure empirique permettant la meilleure tenue mécanique possible du joint lors de son écrasement [3], est utilisé comme volume de confinement du volume expérimental. Le cylindre en NaCl est utilisé comme milieu transmetteur de pression (quasi hydrostatique) pour l'échantillon et comme jauge de pression via l'équation d'état de Decker [16]. Le nitrure de bore, situé entre le four et le sel, est employé comme conducteur thermique afin de diminuer les gradients de température dans le calibrant de pression (NaCl) et dans l'échantillon, et comme isolant électrique pour ne pas diminuer la charge électrique dans le four en graphite. Un thermocouple en Chromel-Alumel (type K, TI, \varnothing 0.5mm), en contact avec le mono cristal et la poudre compactée de NaCl est utilisé pour la mesure de la température dans l'échantillon.

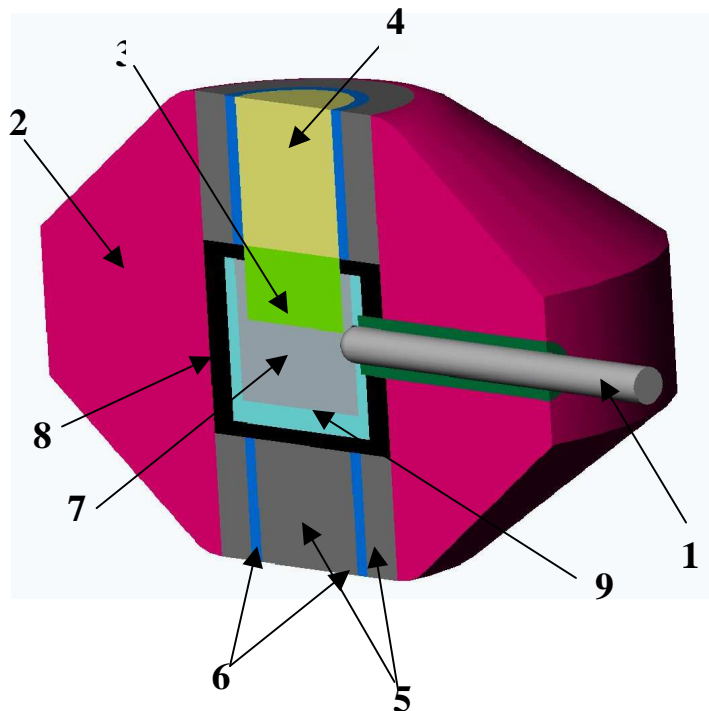


Figure 1.12: Joint haute pression et haute température pour la mesure simultanée de densité et de vitesse d'onde acoustique. 1: thermocouple. 2: Joint en bore-époxy. 3: Echantillon. 4: ligne à retard (silice fondue). 5: Céramique isolante (MACOR) 6: Contacts électriques. 7: Poudre de NaCl. 8: Four tubulaire en graphite. 9 : Nitrure de bore.

I.2.1 Présentation du code de calcul par éléments finis : MODULEF.

Afin de déterminer la meilleure géométrie possible en terme minimum de gradients thermiques minimum dans l'échantillon, nous avons entrepris de modéliser par éléments finis le comportement thermique du montage expérimental que nous venons de décrire. Les variations en fonction de la température et de la pression, généralement non linéaires, des propriétés thermiques et électriques des matériaux utilisés dans ce montage, conduisent à une variation elle aussi non linéaire de l'homogénéité en température du volume expérimental et donc du monocristal étudié et du calibrant de pression utilisé. La précision sur la mesure *in-situ* des conditions thermodynamiques varie donc en fonction de notre connaissance de l'homogénéité thermique qui se trouve dans le four.

De manière à clarifier ce problème nous avons mis en œuvre un code de calcul par éléments finis, MODULEF [17]. Il s'agit d'un code très flexible qui permet à l'utilisateur de modifier les différents modules de base qui le composent ou même d'en établir de nouveaux (le langage utilisé par MODULEF est le Fortran). La structure de ce code est présentée en figure I.13. Elle montre une chaîne de traitement en six étapes allant de la modélisation de la géométrie à la visualisation des isothermes dans le volume expérimental.

La première approche du problème, et du cadre de la modélisation par elle-même, implique des hypothèses globales sur la mise en place du calcul. Ainsi la modélisation thermique que nous nous proposons d'effectuer ne prend pas en compte les effets de la température sur les dimensions globales du système, comme la dilatation thermique volumique. La géométrie d'ensemble sera considérée comme statique de ce point de vue. Par ailleurs la variation des dimensions des différents éléments sous l'effet de la pression sera également négligée. Comme nous le verrons par la suite, les conditions aux limites nécessaires aux calculs seront un compromis entre la possibilité calculatoire et la réalité de l'expérience. Les caractéristiques physiques des différents éléments ainsi que leur évolution en température (et en pression dans un deuxième temps) seront injectées dans le calcul au vu des connaissances actuelles et de leur influence sur la modélisation. Dans les lignes qui suivent nous insisterons à chaque étape sur les hypothèses générales et les simplifications nécessaires à notre calcul.

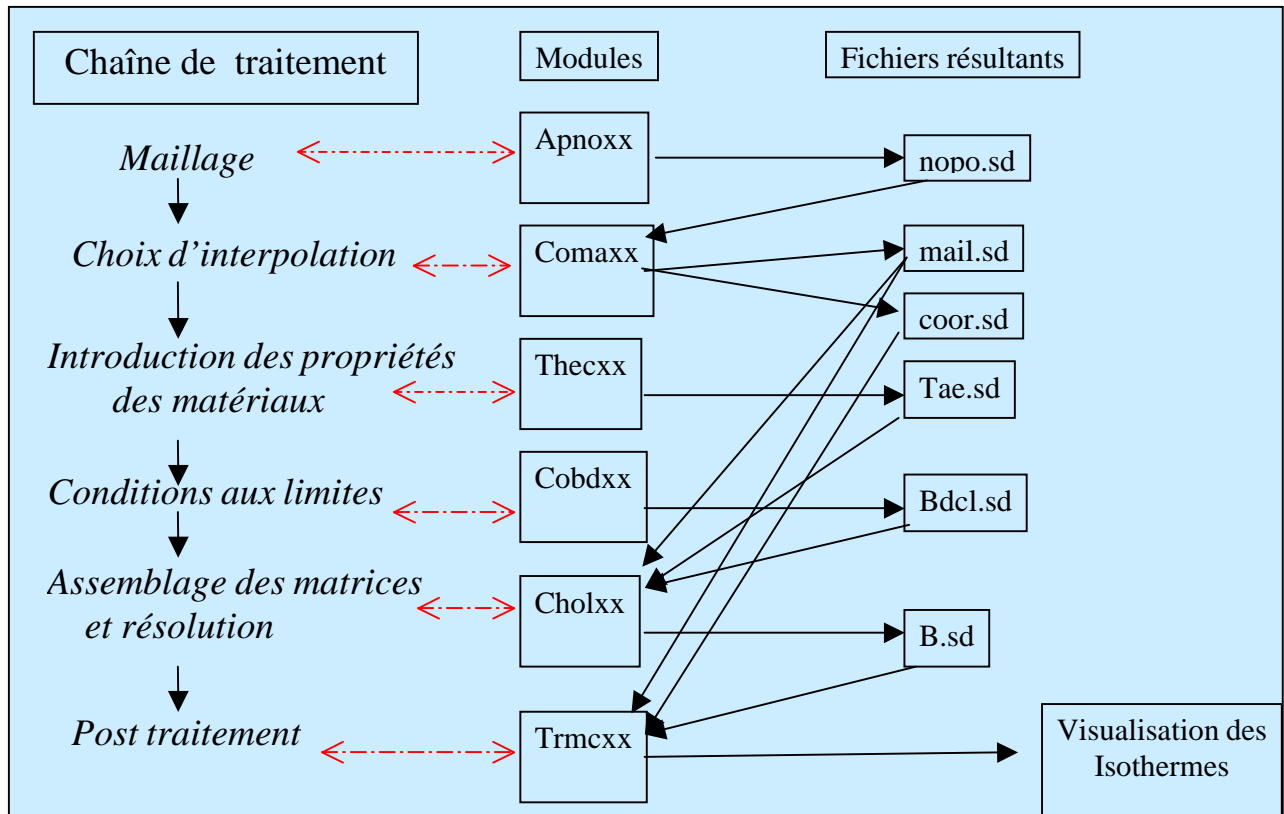


Figure I.13: Schéma de principe de la procédure de mise en œuvre de la modélisation par Modulef.

La première étape de cette procédure est la définition de la géométrie utile. Afin de réduire la taille du problème (et donc le temps de calcul) il est utile de considérer avec soin la géométrie de notre problème, et en particulier sa symétrie. Le système présente une symétrie de révolution et une symétrie plane, l'analyse thermique ne se fera donc en axisymétrique que sur une demi section génératrice du joint et de son environnement direct. La figure I.14 montre la partie suffisante et nécessaire à la modélisation.

Pour un système Ω thermiquement isolé constitué de plusieurs milieux matériels Ω_i continus homogènes, isotropes et immobiles, l'équation de la chaleur s'écrit :

$$\begin{cases} \underline{\text{div}} \underline{q} = f & \text{dans } \Omega \\ \underline{q} \cdot \underline{n} = 0 & \text{sur } \Sigma \\ \varphi = \vartheta_0 & \text{sur } \Sigma \end{cases} \quad \text{E.I.2}$$

Où $\underline{q} = -\lambda \underline{\text{grad}} \varphi$ avec $\lambda = \lambda_i$ étant les conductivités thermiques dans Ω_i respectivement, et f la puissance volumique ; Σ forme le bord du système et

ϑ_0 est la température ambiante (25°C). La formulation variationnelle de l'équation de la chaleur en axisymétrie pour appliquer la méthode des éléments finis dans le cas linéaire (soit lorsque les conductivités thermique et la source de chaleur sont définis comme indépendants de la température) et non linéaire (soit lorsque les conductivités thermique et la source de chaleur dépendent de la température) ont été formulés précédemment [24].

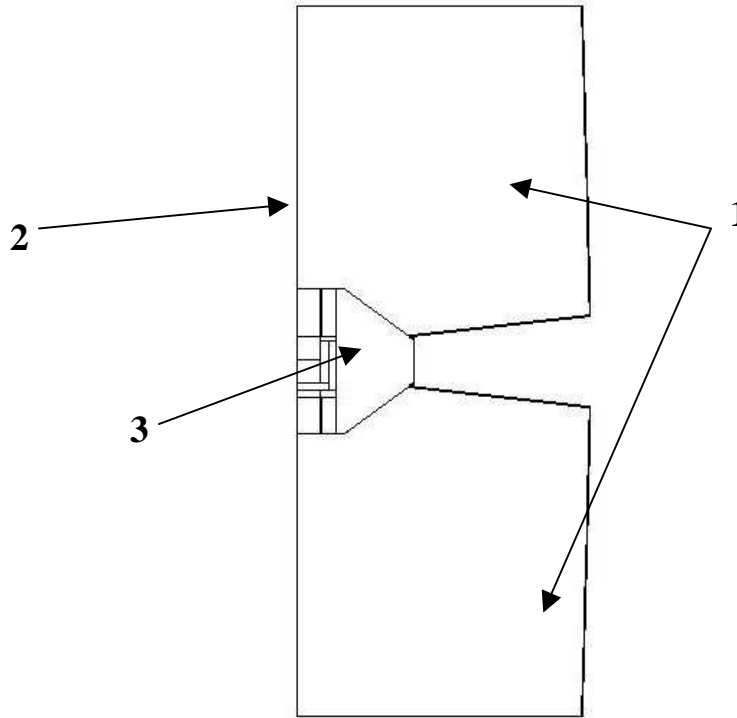


Figure I.14: Vue axisymétrique de la géométrie complète utilisée pour le calcul. 1: Enclume WC. 2: Axe de révolution. 3: Joint

Dans la deuxième étape dite de discrétisation, on 'maille' la surface ou le volume choisi dans l'étape précédente à l'aide d'éléments finis (surface ou volume élémentaire) appropriés, plusieurs types d'éléments finis usuels sont présentés en figure I.15.

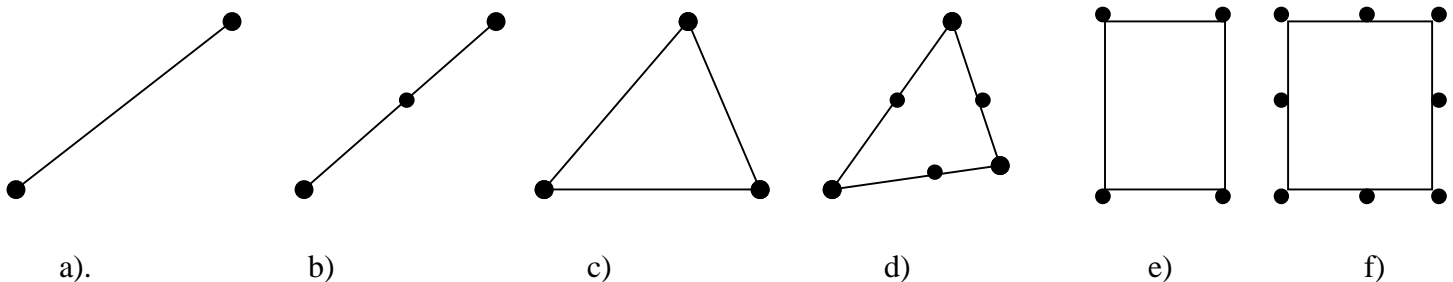


Figure I.15 : Exemples d'éléments finis usuels 1D et 2D. a) éléments finis 1D segment à deux nœuds d'interpolations (appelés Seg2); b) éléments finis 1D segment à trois nœuds d'interpolations (appelés Seg3); c) éléments finis 2D triangle à trois nœuds d'interpolations (appelés Tri3); d) éléments finis 2D triangle à six nœuds d'interpolations (appelés Tri6); e) éléments finis 2D quadrangle à quatre nœuds d'interpolations (appelés Qua4); f) éléments finis 2D quadrangle à huit nœuds d'interpolations (appelés Qua8).

Dans notre cas, qui est à 2 dimensions et à symétrie axiale, nous avons choisi un triangle à 3 nœuds d'interpolation situés sur les sommets du triangle (les interpolations sont réalisées à l'aide d'un polynôme lagrangien du premier degré). Chaque nœud d'interpolation est partagé avec de multiples éléments afin d'avoir un continuum pour les calculs. Le maillage une fois mis en place peut être raffiné par une augmentation de la densité d'éléments finis sur une surface ou un volume particulier afin d'augmenter la précision du calcul. Un compromis doit être trouvé malgré tout entre le nombre d'éléments utilisés et le temps de calcul que cela implique. La figure I.16 montre le compromis au niveau du maillage que nous avons mis en place ; le maillage final comporte dans le four lui-même 7311 éléments finis et 3817 nœuds d'interpolations. On peut noter qu'il n'y a pas de relation directe entre le nombre de nœuds d'un maillage et le nombre d'éléments finis, puisque tous les nœuds ne sont pas également partagés suivant qu'ils sont au milieu du maillage ou sur son bord. Un nœud dans notre cas peut être partagé entre 2 et 6 éléments.

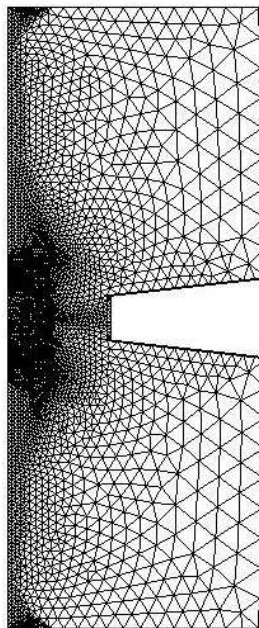


Figure I.16 : Maillage par éléments finis de la géométrie axisymétrique utilisée pour cette modélisation. Des éléments finis triangles à 3 nœuds d'interpolation ont été choisis. Le maillage est, comme on peut le noter, beaucoup plus dense autour et dans le four afin d'améliorer la résolution sur des calculs concernant la température dans l'échantillon et dans son environnement direct.

Afin de résoudre l'équation de la chaleur, les propriétés thermiques et électriques de chaque composé présent sont requises, plusieurs approximations ont dès lors été nécessaires. Nous avons fait en premier lieu l'hypothèse que la seule source de chaleur est le four en graphite lui-même. Cela signifie que la résistivité électrique de tous les matériaux excepté le graphite est prise nulle

(pour les contact électrique en acier inox.) ou infinie (tous les autres matériaux). Cette hypothèse est justifiée par la faible résistivité du graphite et des amenées de courant comparés aux autres matériaux utilisés.

Dans une première approche, les propriétés thermiques et électriques des composés présents sont maintenues constantes et égales à leur valeur à conditions ambiantes de pression et de température. Dans un second temps nous introduisons la variation en fonction de la température de ces propriétés. Il est à noter que la variation en fonction de la température et de la pression de telles propriétés n'est généralement pas connue. Le tableau I.1 donne les conductivités thermiques des composés présents dans le joint à température ambiante. Nous avons utilisé les mesures de conductivité thermique et de résistivité électrique sur des graphites de différentes densités effectuées par Lutcov *et al* [18] qui montrent que la variation relative de la conductivité thermique pour les différentes espèces de graphite étudiées est négative entre la température ambiante et les hautes températures. *A contrario* la variation de la conductivité thermique dans la même gamme de température du bore amorphe est très légèrement positive [18]. Nous avons donc laissé pour nos calculs, au regard de cette faible variation, une conductivité thermique constante pour le bore amorphe.

Matériaux	Conductivités thermiques à 300 K (Watts/m/K)	Références
Céramique (MACOR)	1.5	[Fournisseur]
Acier inox (contact électrique)	13	[Fournisseur]
Graphite	44	[18]
Nitride de Bore	24	[19]
NaCl	9.2	[21]
Bore amorphe	2.65	[19]
Carbure de tungstène (CW)	110	[Fournisseur]
ZnO	60	[22]
SiO ₂	1.34	[20]

Tableau I.1: Valeurs à pression et température ambiantes des conductivités thermiques utilisées dans cette modélisation. Le fournisseur de la céramique MACOR et de l'acier inox est Goodfellow, pour le carbure de tungstène le fournisseur est Pedersen (France).

La conductivité électrique dépend du degré d'ordre cristallin, i.e le graphite par exemple a une résistivité électrique plus faible ($6\mu\Omega.m$ à $20\mu\Omega.m$ pour différentes densités de graphites) que des carbones moins organisés (environ $50\mu\Omega.m$). La dépendance en température de la résistivité électrique du graphite [18] montre un minimum autour de $350^{\circ}C$. Cette caractéristique non linéaire de la source de chaleur implique une réponse complexe et sensible de la carte thermique du volume expérimental.

L'étape suivante concerne les conditions aux limites nécessaires à la résolution du problème. Pour un problème thermique, plusieurs conditions aux limites sont généralement utilisées. Nous pouvons imposer sur les éléments de bord du système soit la température ambiante soit la variation de la température avec l'intensité électrique appliquée au système. Nous faisons l'hypothèse que la température des enclumes au niveau des anneaux de refroidissement est constante et égale à la consigne du refroidisseur ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Sur le reste de la 'peau' du système modélisé qui n'est pas en contact avec le refroidissement, nous avons imposé soit une température fixe soit une température dépendant du courant électrique appliqué. Une autre possibilité dans un tel problème thermique est d'imposer un flux thermique, auquel cas il est nécessaire de définir un coefficient de transfert. Dans le cas présent nous ne pouvons définir ce paramètre global au vu du nombre de composés mis en jeu et de la complexité de la géométrie.

Dans la dernière partie de la modélisation chaque étape présentée plus haut doit être assemblée afin de résoudre le système. Nous avons utilisé le 'solveur' Cholesky [17] pour cette résolution thermique. Un module supplémentaire a dû être ajouté afin de prendre en compte la dépendance en température des propriétés thermique et électriques des éléments du système. Ce module, écrit en FORTRAN permet la résolution du problème par une méthode itérative. La première itération utilise comme paramètres initiaux les propriétés à température ambiante. L'intensité appliquée est une entrée lors de l'initialisation du calcul. De ce premier pas de l'itération il résulte donc une réponse thermique du volume expérimental. La température de chaque élément étant alors connue, les propriétés thermiques des matériaux sont alors réajustées grâce à un tableau de valeurs reprenant les mesures de ces propriétés évoquées plus haut. Au deuxième pas de l'itération les propriétés thermiques et électriques sont réévaluées, la charge électrique étant constante. Une nouvelle carte des températures est calculée, les propriétés thermiques réévaluées et ainsi de suite. La convergence est considérée comme satisfaisante lorsque la variation de température entre deux itérations successives est inférieure à 10^{-4} degré sur chaque élément du système.

I.2.2 Minimisation des gradients thermiques dans le volume expérimental.

Des calculs préliminaires nous ont conduit à isoler deux paramètres significatifs :

- L'épaisseur de toile du four dans sa partie cylindrique implique une variation du rendement puissance/température. Cette variation peut être

aisément contrôlée par une compensation de l'alimentation en puissance. Cette implication au niveau du rendement étant triviale, nous ne nous attarderons pas sur l'amélioration de ce paramètre.

- La variation de la position et de l'épaisseur des contacts électriques conduit à des cartes de température très différentes. Nous nous appliquerons donc dans ce qui suit à comprendre l'impact de ce paramètre, et à l'utiliser afin de minimiser les gradients thermiques dans le volume expérimental.

En préalable, il faut signaler que tous les calculs qui suivent ont été réalisés avec la même charge électrique, soit $P=60$ Watts.

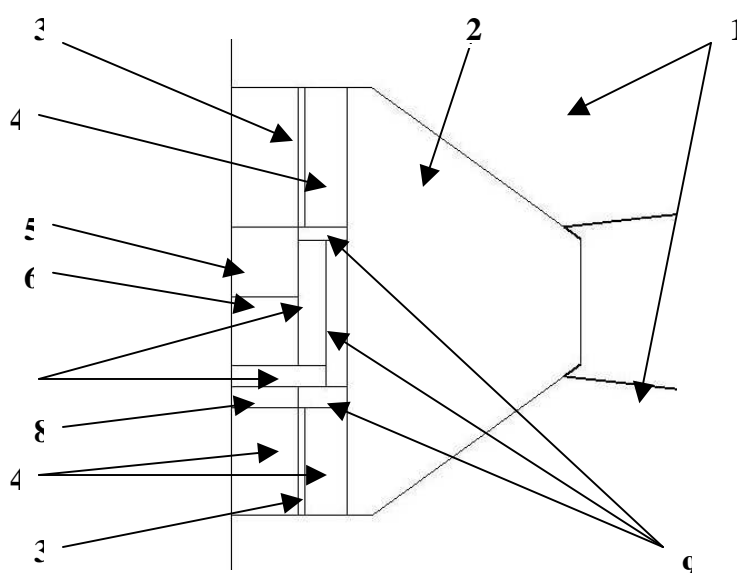


Figure I.17: Vue axisymétrique du volume expérimental utilisée pour nos calculs. 1: Enclumes en WC. 2: Joint en bore époxy. 3: Contact électrique. 4: céramique (MACOR). 5: Echantillon (ZnO). 6: NaCl. 7: Nitrure de bore. 8: graphite, partie non chauffante. 9: Four en graphite.

Les Figures I.18 et I.19 montrent la carte des isothermes correspondant à la configuration expérimentale originelle, c'est-à-dire avec des contacts haut et bas de 0.1 mm d'épaisseur et de diamètre interne 1.9 mm (voir Figure I.12 et I.17). Dans un premier temps, les propriétés des matériaux sont fixées à leurs valeurs à condition ambiante. Le calcul ne nécessite alors qu'une seule itération (Figure I.18). Dans un deuxième temps, la variation en température des propriétés des matériaux est prise en compte et le calcul nécessite alors une trentaine d'itérations avant convergence (Figure I.19). Nous voyons dans un premier temps la différence entre le calcul à propriétés thermiques et électriques

constantes et le calcul avec les propriétés dépendant de la température, le calcul 'constant' surestime en moyenne de 40°C la solution itérative ; de plus la forme des isothermes dans ce dernier cas, tout en restant semblable au premier, montre plus clairement encore la présence d'un point chaud à la sortie de l'amenée de courant. Le maximum de variation de température dans le système (Echantillon + NaCl) dans le deuxième cas est de environ 80°C.

*Remarque : Les gradients thermiques présentés dans chacune des figures suivantes sont ramenés à la dimension de l'ensemble (Echantillon+NaCl), soit (1.9*2 mm²) et sont respectivement utilisés pour la mesure ultrasonore et pour la mesure de la pression.*

Pour la suite de l'optimisation de la géométrie, nous poursuivrons la résolution par éléments finis avec la prise en compte de la dépendance en température des caractéristiques thermiques et électriques de la source.

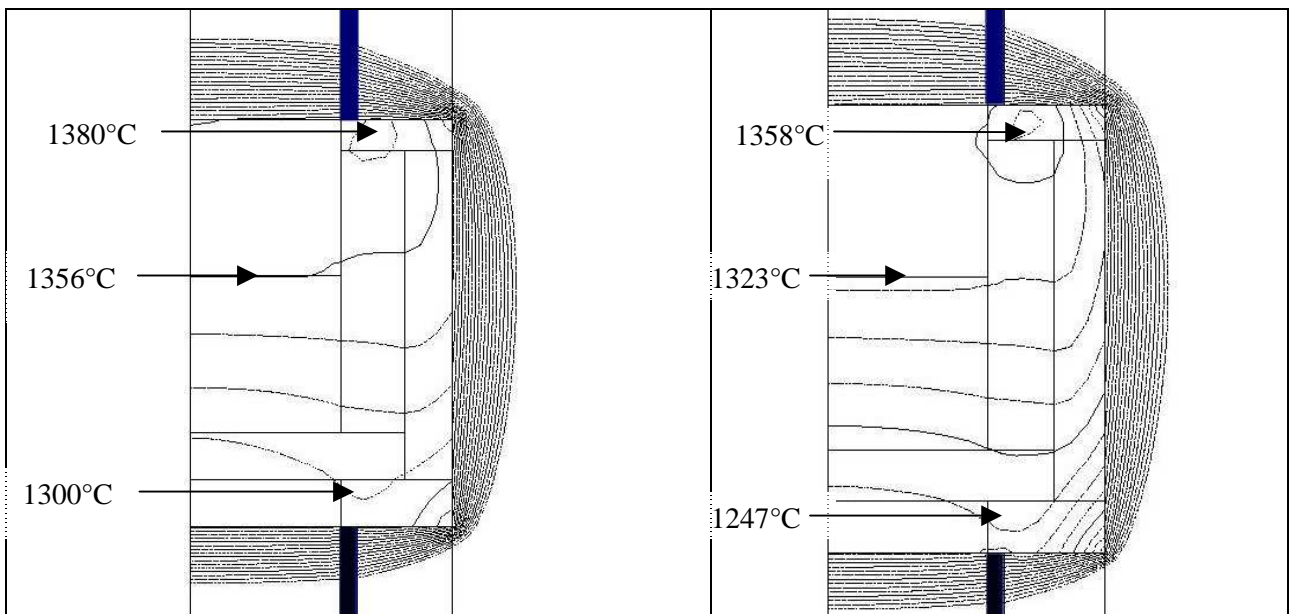


Figure I.18 : Configuration expérimentale d'origine avec les contacts électriques en haut (marqués en bleu) et en bas (marqués en noir) à la même distance de l'axe de révolution et d'épaisseur 0.1 mm. Les propriétés thermique et électrique sont supposées constantes dans ce calcul pour tous les matériaux. Le gradient thermique maximal calculé dans l'ensemble (Echantillon + NaCl) est $\Delta T_{axial} = 60^{\circ}\text{C}$ le long de l'axe, et $\Delta T_{radial} = 10^{\circ}\text{C}$ de manière radiale. Il est à noter qu'ici et dans toutes les autres visualisations les isothermes sont séparées de 20°C.

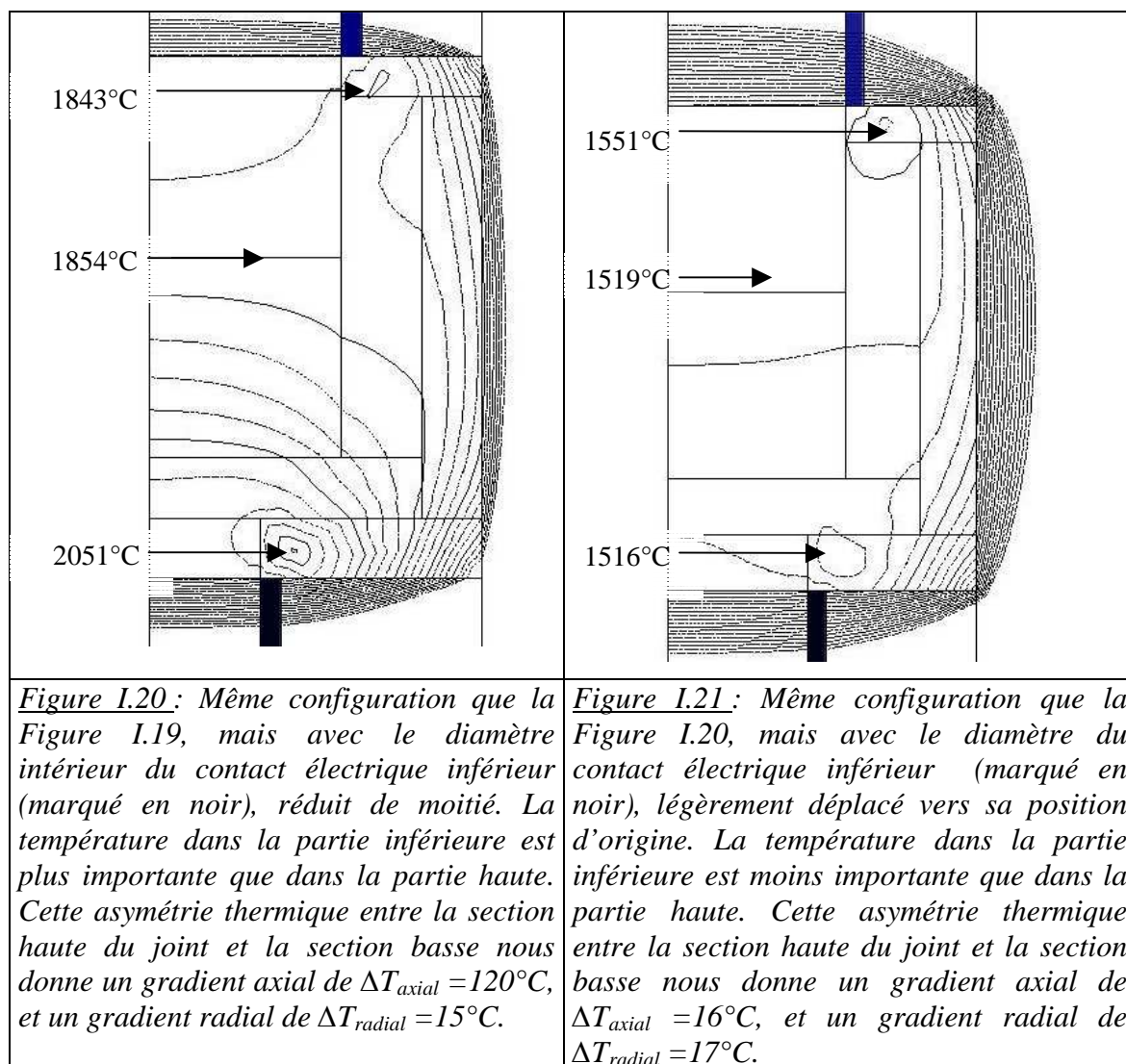
Figure I.19 : Configuration expérimental d'origine comme la Figure I.18, mais en prenant en compte une dépendance en température non linéaire. Le gradient thermique maximal calculé dans l'ensemble (Echantillon + NaCl) est $\Delta T_{axial} = 85^{\circ}\text{C}$ le long de l'axe, et $\Delta T_{radial} = 10^{\circ}\text{C}$ de manière radiale

Afin de minimiser les gradients thermiques au sein du volume expérimental, nous avons essayé d'établir, pour une épaisseur radiale de contact

électrique donnée (soit 0.1 mm), la position optimale relative des amenées de courant haut et bas. L'amenée de courant en haut ne peut être déplacée facilement puisqu'elle entoure le buffer en silice. Nous la garderons fixe à un diamètre interne de 1.9 mm, et nous prendrons comme paramètre d'étude le diamètre externe de l'amenée de courant du bas.

Nous 'balayons' donc les contacts électriques du bas sur la largeur du trou du joint, soit 3.5 mm de diamètre, afin de réduire au maximum les gradients thermiques. Les Figures I.20 et I.21 montrent deux configurations la première avec le diamètre du contact du bas inférieur de moitié à celui d'origine, la seconde avec le diamètre du contact du bas inférieur du quart à celui d'origine.

La Figure I.22 montre la position optimale du contact inférieur pour cette géométrie. L'homogénéité de la température calculée est considérablement améliorée ($\Delta T \cong 5^\circ\text{C}$). Cela peut s'expliquer par la 'symétrisation' des points chauds qui se forme en haut et en bas du volume expérimental.



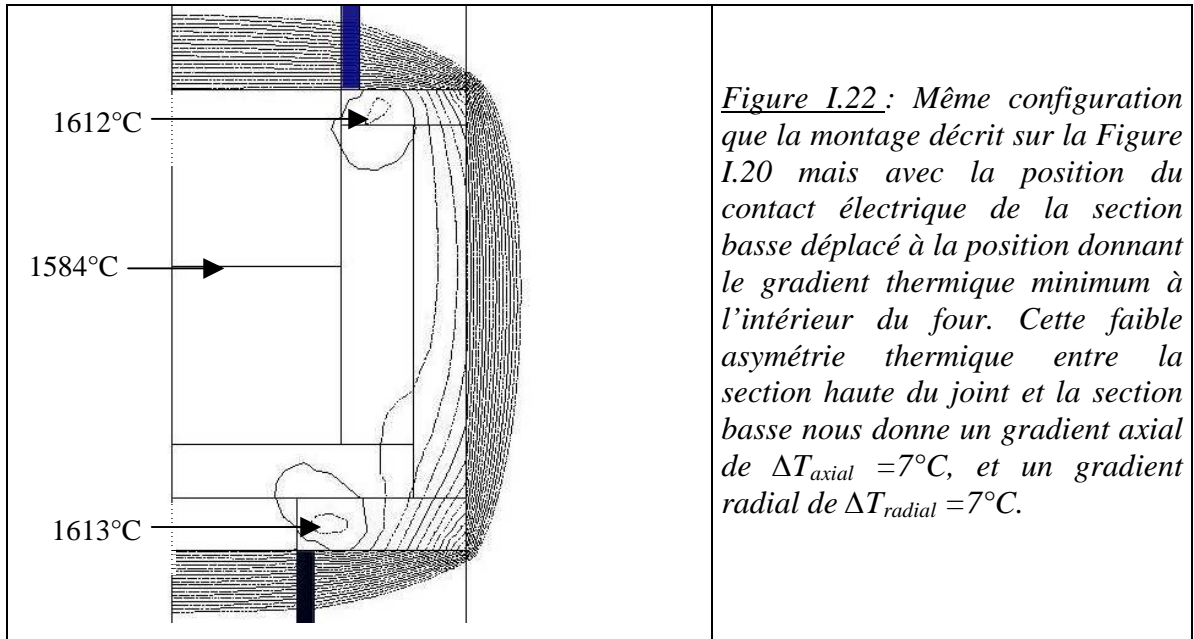


Figure I.22 : Même configuration que la montage décrit sur la Figure I.20 mais avec la position du contact électrique de la section basse déplacé à la position donnant le gradient thermique minimum à l'intérieur du four. Cette faible asymétrie thermique entre la section haute du joint et la section basse nous donne un gradient axial de $\Delta T_{axial} = 7^{\circ}\text{C}$, et un gradient radial de $\Delta T_{radial} = 7^{\circ}\text{C}$.

Nous avons également voulu tester l'influence de l'épaisseur de l'amenée de courant du bas sur la réponse en température. Pour cela nous avons pris la configuration optimale (Figure I.22) et nous avons doublé l'épaisseur de toile du contact électrique de la section basse. Le résultat de cette simulation est montré Figure I.23. La perte de charge thermique par conduction à travers les contacts en acier devient alors assez importante et déséquilibre l'ensemble du joint.

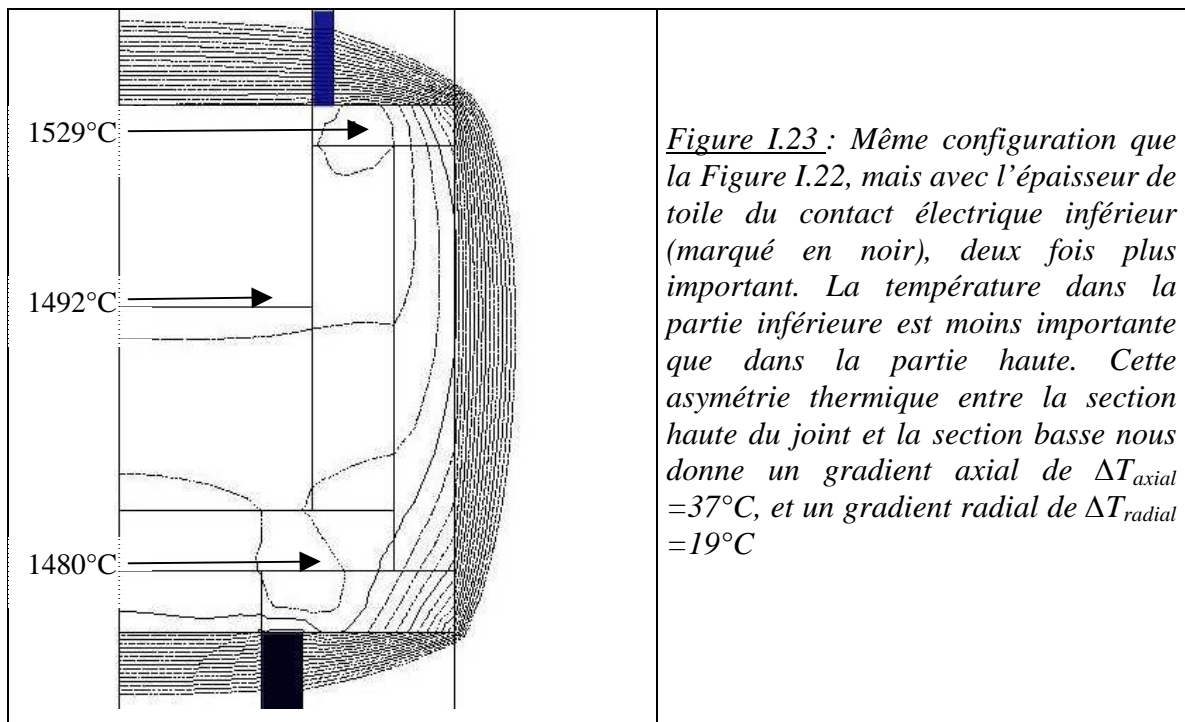
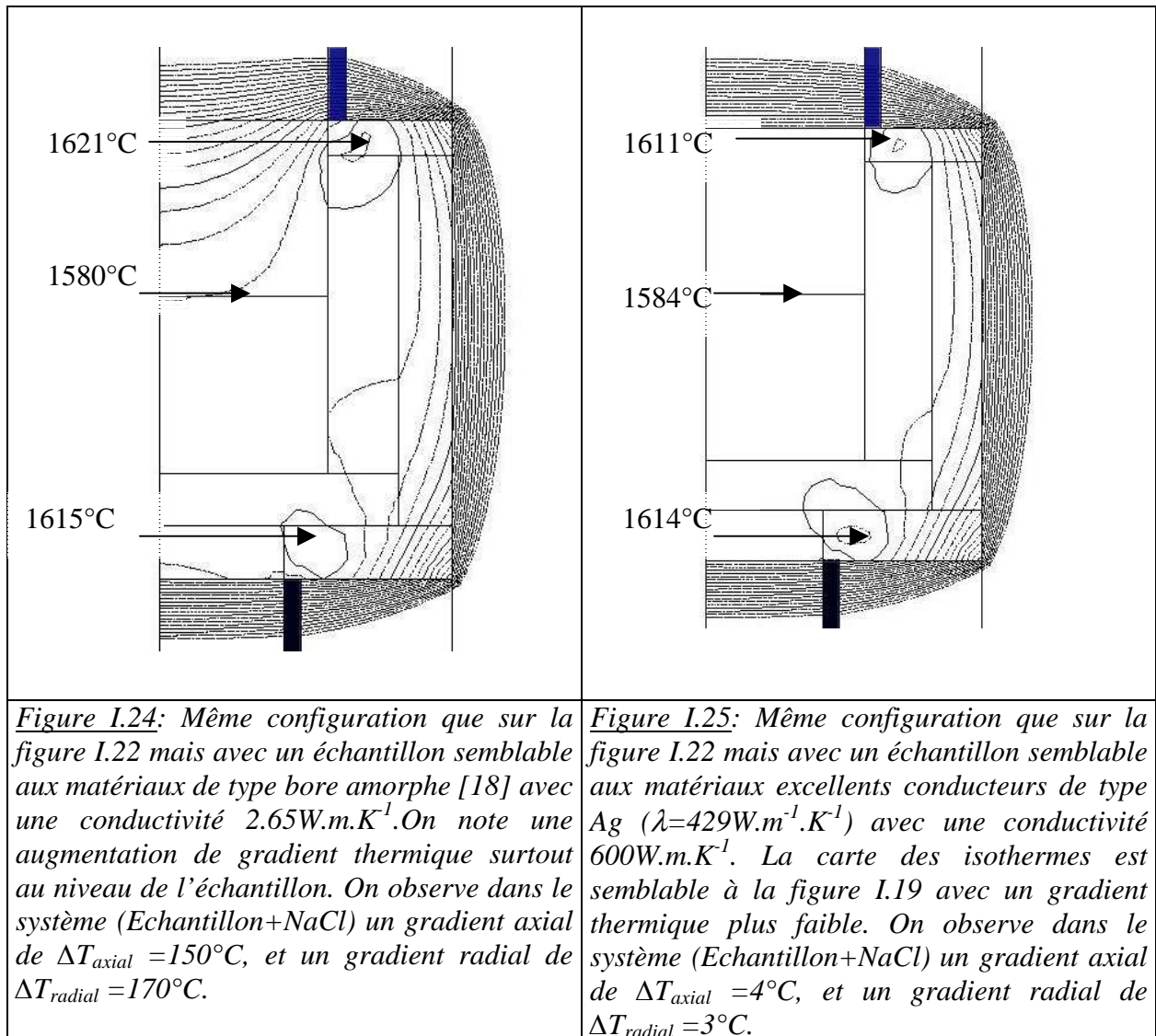


Figure I.23 : Même configuration que la Figure I.22, mais avec l'épaisseur de toile du contact électrique inférieure (marqué en noir), deux fois plus important. La température dans la partie inférieure est moins importante que dans la partie haute. Cette asymétrie thermique entre la section haute du joint et la section basse nous donne un gradient axial de $\Delta T_{axial} = 37^{\circ}\text{C}$, et un gradient radial de $\Delta T_{radial} = 19^{\circ}\text{C}$.

Cette fuite thermique peut être compensée seulement en partie par un nouveau déplacement du contact inférieur vers l'axe de révolution de manière à impliquer plus de graphite dans le chauffage et à compenser les pertes de chaleur. Nous concluons que l'épaisseur de toile des contacts doit être la même en haut et en bas pour équilibrer les pertes, et que pour une épaisseur de toile donnée une position relative des amenées de courant peut être trouvée pour réduire la différence de température entre le haut et le bas du four.

Nous avons jusqu'à présent réalisé les calculs pour un échantillon de ZnO, sur lequel nous faisons l'hypothèse d'une conductivité isotrope indépendante de la pression et de la température ($60\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, [22]). Nous avons voulu tester l'influence de la conductivité de l'échantillon sur la réponse thermique du four. Deux modélisations ont été menées, l'une avec un échantillon de faible conductivité thermique, $\lambda=2.65\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, (Figure I.24) l'autre avec une forte conductivité thermique, $\lambda=600\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, (Figure I.25).



Dans le premier cas il n'est pas possible d'optimiser, comme dans le cas de ZnO, l'homogénéité thermique de l'échantillon en déplaçant les contacts électriques. Seule la partie basse du volume chauffé (soit le cylindre de NaCl) peut être raisonnablement rendue isotherme. Au contraire un échantillon très bon conducteur thermique conduit à un gradient de température très faible d'environ 3K.

Nous comparons maintenant les calculs de la géométrie optimisée avec une courbe de puissance (puissance électrique vs température du thermocouple) expérimentale. Nous prenons une courbe de puissance réalisée avec un échantillon monocristallin de ZnO. Cette comparaison est montrée sur la figure I.26.

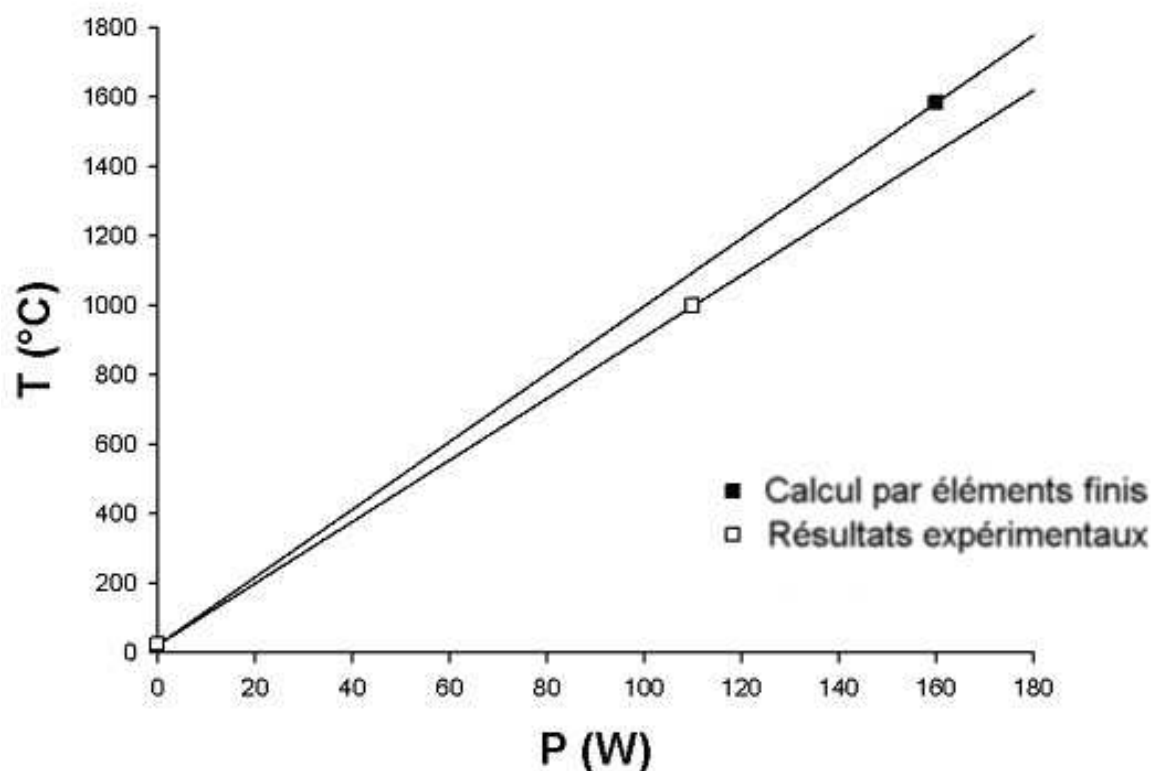


Figure I.26: Courbe de puissance déterminée expérimentalement (à $P = 1$ GPa) utilisant la configuration optimisée incluant un thermocouple, comparée au calcul thermique effectué sur la géométrie optimisée sans thermocouple (Figure I.22).

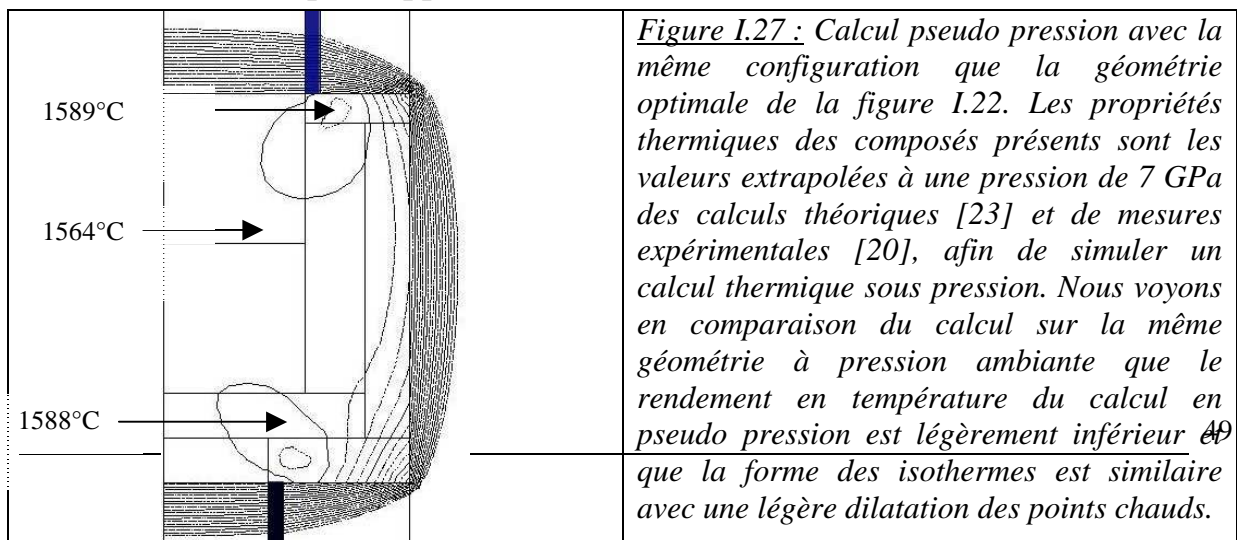
Dans nos modélisations, nous n'avons pas simulé la présence d'un thermocouple dans le système. Dans ce cas en effet une modélisation en deux dimensions ne suffit plus et une modélisation en trois dimensions est nécessaire. Des calculs préliminaires en 3D ont été effectués par Hammi [24] sur un système moins complexe mais géométriquement similaire. Ces calculs montrent que la présence d'un thermocouple de 0.5 mm de diamètre abaisse la température de l'échantillon de 25°C à 500°C. Lors de l'utilisation de

thermocouple pour notre configuration nous utilisons un thermocouple plus épais (0.8 mm de diamètre), et on peut considérer que la chute de température doit alors être approximativement deux fois plus importante à 500°C. L'écart entre les courbes de puissances calculées et mesurées (à faible pression environ 1 GPa) est de moins de 7% à 500°C si nous corrigeons la courbe calculée de 50°C à 500°C pour simuler la présence d'un thermocouple. Cette faible déviation entre modélisation et mesure confirme la justification des nombreuses approximations nécessaires aux calculs.

Nous souhaiterions également ajouter que des calculs similaires réalisés sur une géométrie tout à fait semblable ont été validés récemment (avec la correspondance entre les courbes de puissance mesurées et calculées) grâce à une méthode originale de mesure de la température (par absorption neutronique) qui permet de s'affranchir de la mesure par thermocouple et qui offre donc une comparaison plus justifiée entre expériences et calculs [27].

I.2.3 Résultat et discussion.

Afin de compléter cette modélisation, nous avons voulu simuler la dépendance en pression des propriétés thermiques (tous les matériaux) et électriques (source en graphite). La variation de la résistivité électrique sous pression et température n'est pas réellement critique pour le calcul de la distribution des températures puisque cela n'influe que sur l'efficacité du four et peut être réajusté par l'alimentation en puissance. Peu d'informations sont disponibles sur la variation de la conductivité thermique avec la pression. D'après des conditions générales de thermodynamiques, une augmentation de la conductivité thermique, k , est attendue pour les solides 'normaux'. Poirier [23] suggère que $\partial \ln k / \partial \ln \rho = 2\gamma + 5/3$ où ρ est la densité et γ le paramètre de Grüneisen. Généralement $\gamma \sim 1$, on s'attend donc à une augmentation de 20% entre 0 et 7 GPa. La conductivité de la silice amorphe montre une anormale dépendance en pression négative [20]. L'extrapolation de ces valeurs à 7GPa conduit à une diminution de sa conductivité thermique de 20%. Nous avons alors réalisé un calcul comprenant les valeurs supposées des conductivités thermiques à une pression de 7GPa sur la cellule optimisée. La conductivité thermique de tous les matériaux augmente de 20%, sauf celle de la silice qui diminue de 20% par rapport à sa valeur à l'ambiante. Le résultat de cette



simulation est présenté sur la Figure I.27.

La forme des isothermes est similaire à celle présentée à pression ambiante avec les points chauds en haut et en bas un peu plus dilaté, et avec un rendement équivalent. On peut en conclure que le paramètre pression a peu d'influence sur la carte des températures de notre configuration conçue pour la mesure simultanée de diffraction de rayon X et de mesure ultrasonore sous hautes pressions et hautes températures.

Références au Chapitre I.

- [1] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. Valkenburg et E. N. Butting, *J. of Research, National Bureau of Standards*, **63A**, 55 (1959).
- [2] A. Ruoff, *High Pressure Research*, **1**, 3 (1988).
- [3] Y. LeGodec, Thèse de l'université Paris VII (1999).
- [4] H. J. Reichmann, R. J. Angel, H. Spetzler et W. A. Bassett, *American Mineralogist*, **83**, 1357 (1998).
- [5] A. H. Shen, H. J. Reichmann, G. Chen, R. J. Angel, W. A. Bassett et H. Spetzler, Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature, Geophysical Monograph 101, *American Geophysical Union*, 71 (1998).
- [6] W. A. Bassett, H. J. Reichmann, R. J. Angel, H. Spetzler et J. R. Smyth, *American Mineralogist*, **85**, 283 (2000).
- [7] S. D. Jacobsen, H. Spetzler, H. J. Reichmann, J. R. Smyth, S. J. Maxwell, R. J. Angel, W. A. Bassett, *Journal of Physics Condensed Matter*, **14**, 11525 (2002).
- [8] S. D. Jacobsen, H. J. Reichmann, H. Spetzler, S. J. Maxwell, J. R. Smyth, R. J. Angel, C. A. McCammon, *Journal of Geophysical Research*, **107**, B2, ECV 4.1-4.14, (2002).
- [9] B. Li, G. Chen, G. D. Gwanmesia et R. C. Liebermann, Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature, Geophysical Monograph 101, *American Geophysical Union*, pp. 41-61 (1998).
- [10] R. Knoche, S. L. Webb et D. C. Rubie, Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature, Geophysical Monograph 101, *American Geophysical Union*, pp. 119-128 (1998).
- [11] Brevet européen N° 0509928, J.M. Besson, G. Hamel et G. Weill
- [12] P. Grima, A. Polian, M. Gauthier, J.P. Itié, M. Mezouar, G. Weill et J.M. Besson, *Journal of Chemicals Solids*. **56**, 525 (1995).

-
- [13] M. Mezouar, J.M. Besson, G. Syfosse, J.P. Itié, D. Häussermann et M. Hanfland, *Phys. Status Solids (B)*, **198**, 403, (1996).
- [14] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, and R. A. Fonnar, *Journal Applied Physics*, **46**, 2774 (1975).
- [15] D. Lheureux, Thèse de l'université Paris VI (2000).
- [16] D. L., Decker, *Journal Appl.Phys.*, **36**, 157 (1957)
- [17] MODULEF, une bibliothèque modulaire d'éléments finis, *Ed. INRIA, Rocquencourt. MODULEF* (1985).
- [18] A. I. Lutcov, V. I. Volga, and B. K. Dymov, Thermal conductivity, Electric resistivity and specific heat of dense graphite, *Carbon*, **8**, 753 (1970).
- [19] D. G. Cahill, H. E. Fischer, S. K. Watson, and R. O. Pohl, Thermal properties of boron and borides, *Physical Review B*, **40**, 3254 (1989).
- [20] S. Andersson, L. Dzahavadov, Thermal conductivity and heat capacity of amorphous SiO₂: pressure and volume dependence, *Journal of Physics Condensed Matter*, **4**, 6209 (1992).
- [21] B. Hakansson, et P. Andersson, *J. Phys. Chem. Solids*, **47(4)**, 355 (1986).
- [22] T. Olorunyolemi, et al., Thermal conductivity of ZnO, *Journal of the American Ceramic Society*, **85(5)** 1249 (2002).
- [23] Jean-Paul Poirier, *Earth's Interior*, 2nd edition, Cambridge University Press, (2000).
- [24] Y. Hammi, Calculs par éléments finis de l'équilibre thermique d'un four à résistance de graphite. Rapport de stage de DEA de mécanique UPMC-ParisVI, (1995).
- [25] A.K. Singh, G.C. Kennedy, *Journal of Applied Physics*, **45**, 4686, (1974).
- [26] <http://www.nsls.bnl.gov>, site Internet du Brookhaven Laboratory.
- [27] Y. LeGodec, R. Debord, poster session, AIRAPT-EHPRG, 2003.

Chapitre II :

Etat de l'art sur le système FeO.

Introduction :

L'étude des propriétés thermo-élastique de l'oxyde de fer wüstite ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$) ainsi que celle des autres oxydes, à savoir la magnétite (Fe_3O_4) et l'hématite (Fe_2O_3) sont d'un grand intérêt pour la géophysique ainsi que pour la physique des matériaux. En effet l'abondance de magnésio-wüstite ($\text{Mg, Fe}_{(1-x)}\text{O}$) dans le manteau inférieur de la terre, et la présence possible d'une quantité substantielle d'oxygène dans le noyau liquide de la terre (principalement composé de fer) ont suscité une attention particulière pour l'étude du diagramme de phase de la wüstite et notamment à sa structure sous pression. Ainsi l'étude des transitions de phase, de l'oxydoréduction, et de la métallisation des oxydes de fer est essentielle à la compréhension de la formation du noyau, de l'interaction noyau-manteau, ou encore de la solidification du noyau interne.

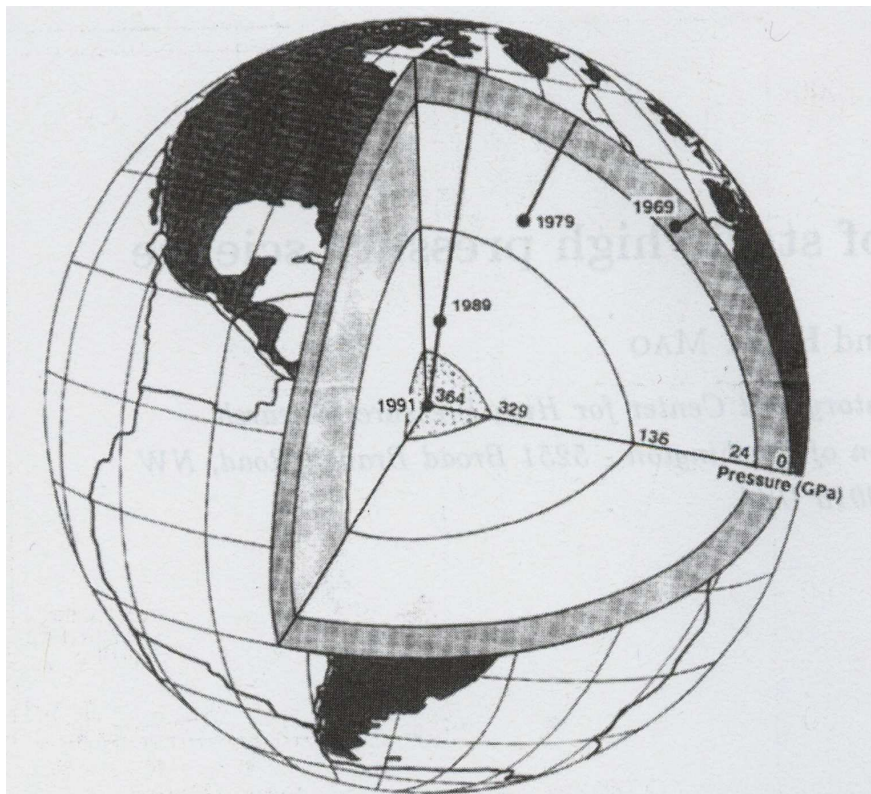


Figure II.1 : Coupe de la terre reliant la profondeur à la pression et à l'avancée des techniques de générations des hautes pressions en laboratoire au fil des ans.

II.1 La wüstite $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$.

II.1.1 Propriétés structurales sous pression et température:

La formulation chimique de ce composé s'écrit $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, où (1-X) peut varier de 0.833 à 0.957. La non stœchiométrie de ce composé est généralement expliquée par la variabilité de valence des ions métallique de la wüstite. Une relation empirique qui se trouve être linéaire a été établie entre le paramètre de maille et le degré de défaut (1-X) par Jette et Foote [1]. Cette grande non stœchiométrie implique pour certains auteurs [2], de grandes variations sur le module d'incompressibilité B, et les propriétés élastiques. Cependant les nombreuses mesures de B [3], [4], [5], et des constantes élastiques [6], [7], [8], [9], [10] [11] ne montrent pas de relation évidente entre le ratio Fe/O et ces grandeurs physique.

En conditions ambiantes de pression et de température, la wüstite cristallise dans la structure cubique NaCl (B1), avec une structure lacunaire (Figure II.2).

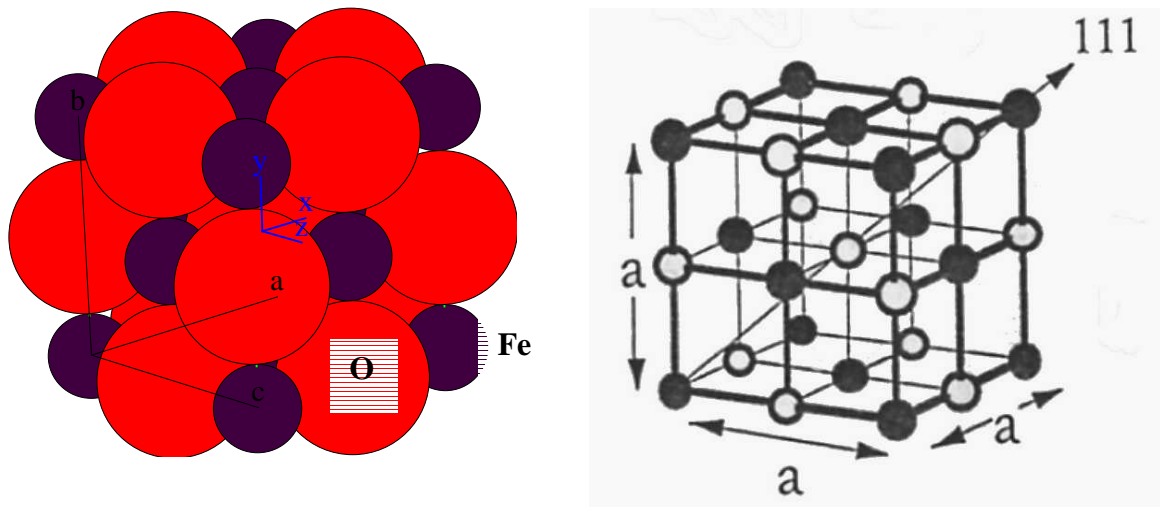


Figure II.2 : Schéma de la structure de la wüstite à conditions ambiantes, structure cubique fcc, type NaCl (B1). La structure compacte de cet arrangement est mise en évidence sur la figure de gauche ; sur la figure de droite est noté le paramètre de maille (a) et l'un des axes cristallographiques [111], soit la diagonale du cube.

Le diagramme de phase de FeO est largement dépendant du diagramme de phase du fer. La wüstite dite stœchiométrique se trouve dans la partie magnétite et fer du diagramme de phase [13]. La variation du degré de défaut en fonction de la pression et de la température a été mesurée expérimentalement et est présentée sur la figure II.3.

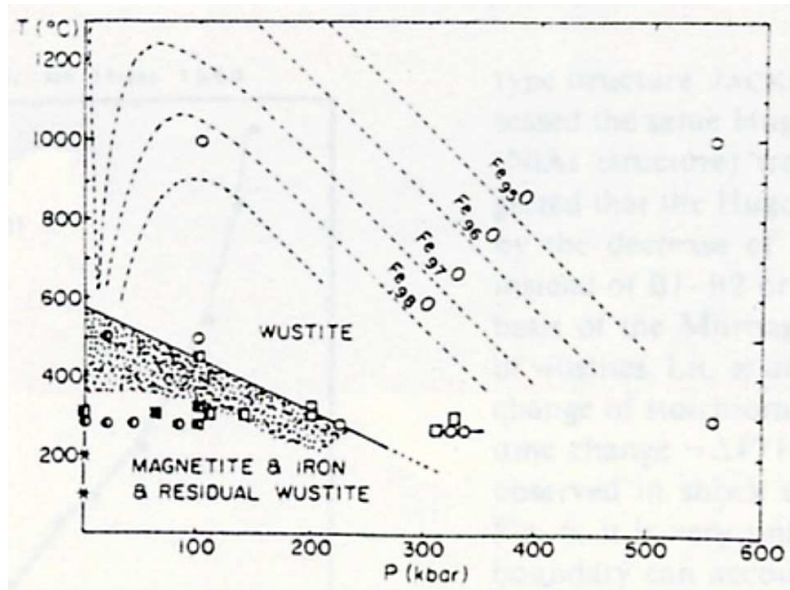


Figure II.3 : Diagramme de phase P-T de la wüstite montrant la variation du degré de défaut de composé en fonction de ces variables thermodynamique [13]. La partie ombrée représente la wüstite non stœchiométrique présente avec du fer et de la magnétite. En dessous de ces conditions la wüstite est stœchiométrique. On note l'accroissement du degré de défaut vers les hautes pressions et les hautes températures conjointement.

La stœchiométrie peut être déterminée expérimentalement par la correspondance entre le paramètre de maille de la wüstite de synthèse et la ratio en composition O/Fe [1], figure II.4.

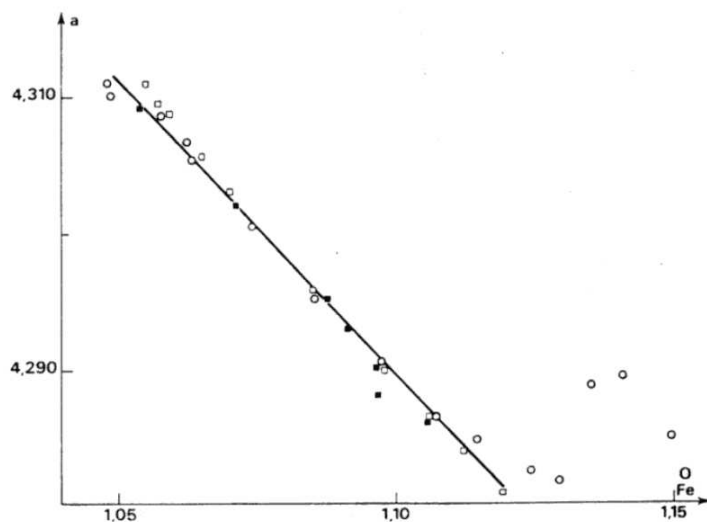


Figure II.4 : Variation du paramètre de maille (a en Angström) en fonction du degré de défaut (O/Fe) [1].

Une compilation de plusieurs résultats expérimentaux [33] dont celle notée plus haut [1] donne la dépendance du paramètre cristallin (a) avec $(1-X)$ explicite suivante à pression et température ambiante:

$$a(\text{\AA}) = 3.856 + 0.478X \quad \text{E.II.1}$$

A température ambiante, la wüstite transite à une pression de 16 GPa vers une phase rhomboédrique, correspondant à une distorsion de la phase cubique à face centrée, suivant une elongation de la diagonale du cube [111], [5].

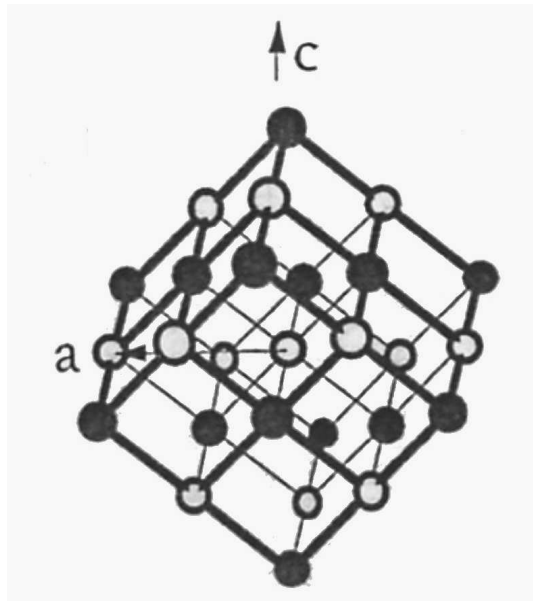


Figure II.5 : Schéma de la phase haute pression de la wüstite $Fe_{1-x}O$, type rhomboédrique ; cette phase est stable au dessus de 17 GPa.

Cette transition est précédée d'un amollissement du module de cisaillement C_{44} à partir de 10 GPa, favorisant l'elongation de l'axe cristallographique [111], [8].

Cette transition vers la phase rhomboédrique à 16 GPa et à température ambiante est liée à la température de Néel. En effet une étude d'élasticité sur différents oxydes [6], et notamment sur un monocristal de $Fe_{0.92}O$, menée à pression ambiante et à basse température jusqu'à la température de Néel ($T_N=198$ K), montre une transition magnétique qui provoque une légère elongation de l'axe [111] (de l'ordre de 1%) abaissant la symétrie de la phase NaCl (paramagnétique) vers une phase rhomboédrique antiferromagnétique, (figure II.6). De plus une étude de Okamoto *et al* [41] jusqu'à une pression de 0.5 GPa montre une dépendance positive en pression de la température de Néel soit : $dT_N/dP = 0.65$ K / kbar. Ainsi à 16 GPa la température de Néel est de 302 K, soit la température ambiante, ce qui confirme l'apparition d'ordre antiferromagnétique sous pression et explique la transition vers la phase rhomboédrique à 16 GPa et température ambiante. Une expérience de diffraction

de neutron (Stefan Klotz, communication privée, non-publié) confirme effectivement l'apparition de cet ordre magnétique avec la présence de pics magnétiques à 16 GPa et 300 K.

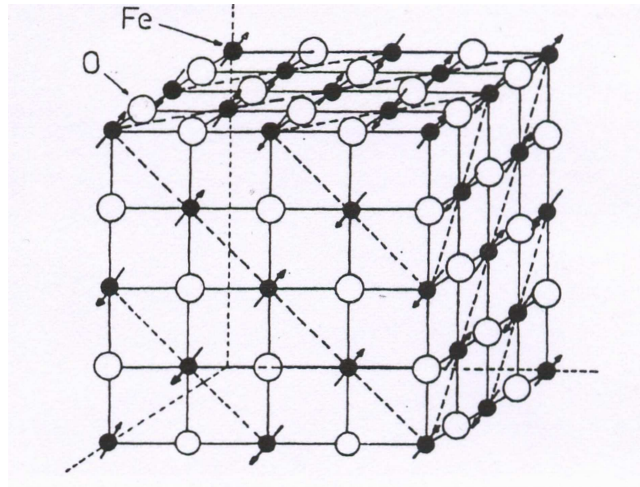


Figure II.6 : Structure cristalline antiferromagnétique de FeO, [11] ; présente en dessous de la température de Néel ($T_N=198\text{K}$, à pression ambiante). Les moments magnétiques sont représentés par les flèches sur les atomes de fer présent sur les plans (111) et sont perpendiculaires à ceux-ci, et ce de manière alternée entre chaque plan successif.

La température de Néel varie sous pression avec un maximum vers 50 GPa, et tendrait vers 0 pour de plus hautes pressions (environ 130 GPa) [35]. De plus cette transition magnétique serait aussi fonction de la stoechiométrie du composé [34]. Ces deux tendances sont présentées sur la figure suivante.

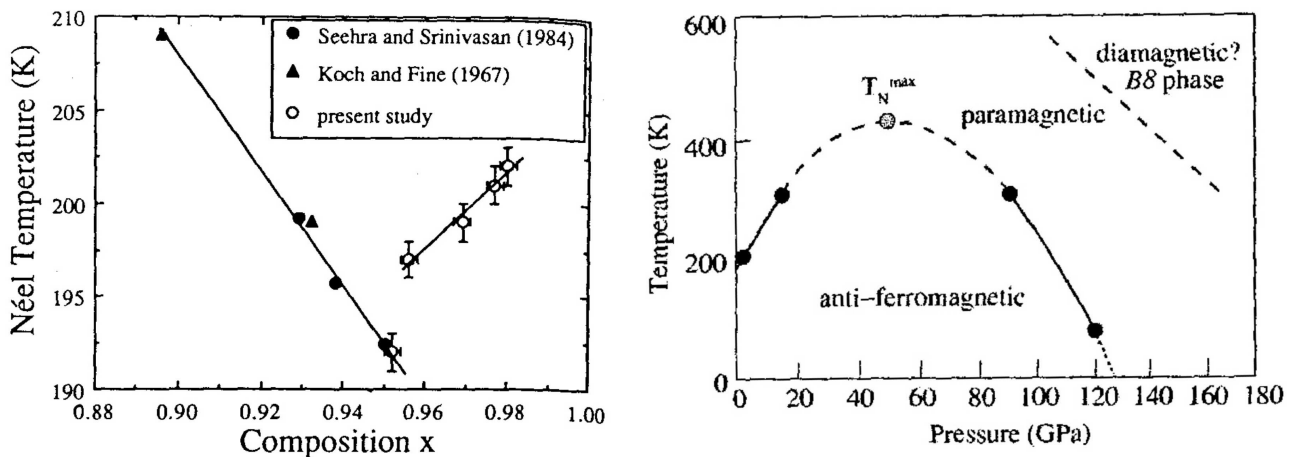


Figure II.7 : Variation de la température de Néel de la wüstite Fe_xO en fonction du degré de défaut (x), sur la figure de gauche [34], la température de Néel décroît pour X compris entre 0.90 et 0.95 et croît entre 0.95 et 0.98, avec une discontinuité pour $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ où $192 < T_N < 197\text{K}$. Sur la figure de droite est représentée la variation en fonction de la pression de T_N (sur poudre $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$) on peut ainsi voir la ligne de transition para - anti-ferromagnétique de la wüstite [35], estimée (traits pointillés) ou déduite des expériences (traits continus).

Cette transition du premier ordre est accompagnée d'un comportement anormal du module de cisaillement C_{44} en température. En effet dans cette gamme de température ($-94^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$) il a été constaté [6] que la variation de ce module en fonction de la température est positive, avec une inflexion très marquée autour de la température de Néel, figure II.8.

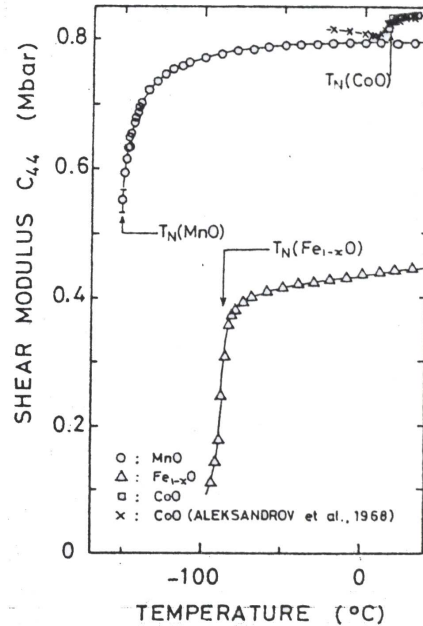


Figure II.8 : Variation du module élastique de cisaillement C_{44} en fonction de la température à pression ambiante [6]. Le comportement de celui-ci subit une discontinuité autour de la température de Néel.

II.1.2 Equation d'état :

L'équation d'état P-V de la wüstite a été largement étudiée par différentes techniques ; des études de diffraction de rayon X sous pression hydrostatique ou quasi-hydrostatique ont été menées sur des échantillons polycristallins (Mao *et al*, [29] ; Jeanloz et Sato-Sorensen, [3]).

Des mesures ultrasonores ont aussi permis d'obtenir, via la mesure sous pression de l'évolution des trois modules élastique indépendants, l'équation d'état du composé ([8], à température ambiante et pour $P < 3$ GPa ; [6], à pression ambiante et basse température $T_{\text{Néel}} = -150^{\circ}\text{C} < T < 30^{\circ}\text{C}$; [7], à pression et température ambiante et pour différentes stœchiométries) ; des mesures dynamique par ondes de chocs ont aussi permis ce type de résultats sur une gamme de pression allant jusqu'à 230 GPa, [5].

Ainsi compilant toutes les données résultantes de ces travaux, le module d'incompressibilité à pression nulle B_0 , varie entre 142 et 182 GPa (cf. Tableau II.1).

Référence	Technique	Paramètre de maille (Å)	Composition (1-x)	Module de volume B_0 (GPa)
[30]	DRX, poudre	4.304	0.94	154(10)
[29]	DRX, poudre	4.289	0.90	142(10)
[31]	DRX, poudre	4.299	0.92	154(5)
[23]	DRX, monocristal	4.290	0.91	152(2)
[23]	DRX, monocristal	4.302	0.94	153(2)
[23]	DRX, monocristal	4.308	0.96	154(2)
[11]	Diffusion inélastique de neutron	-	0.93	223
[32]	Théorique (ultrasons sur poly cristal)	-	1.00	182(5)
[6]	Ultrasons (monocristal)	4.28	0.89	178
[5]	Onde de choc	4.308	0.95	185(8)
[9]	Ultrasons (monocristal)	4.310	0.95	150
[7]	Ultrasons (poly cristal)	4.306	0.94	142(4)

Tableau II.1 : Module d'incompressibilité de la wüstite déterminé par diverse technique statique et dynamique [14]. La détermination du module de volume par Jackson et al [32], de la wüstite stoechiométrique a été réalisé par extrapolation de données ultrasonores sur des polycristaux de MgO et de FeO non stoechiométriques. On peut aussi noter que la valeur la plus haute du module de volume est issue d'une étude de diffusion inélastique de neutron [11] qui n'est pas l'outil le plus précis pour mesurer les constantes élastiques d'une façon absolue.

Ces écarts peuvent être expliqués par une différence de source des échantillons, et par la différence intrinsèque des expériences réalisées, mais aussi par une possible corrélation entre la non stœchiométrie de la wüstite étudiée et le module d'incompressibilité associé. Cette corrélation est encore en débat aujourd'hui. Une étude de Zangh [40] indique une forte discontinuité sur B_0 pour une wüstite stoechiométrique (Cf. Figure II.9). On peut cependant noter qu'aucune équation d'état n'a été publiée à haute température, en raison du manque de précision sur la mesure de la densité par diffraction de rayon X, Mao et al [12].

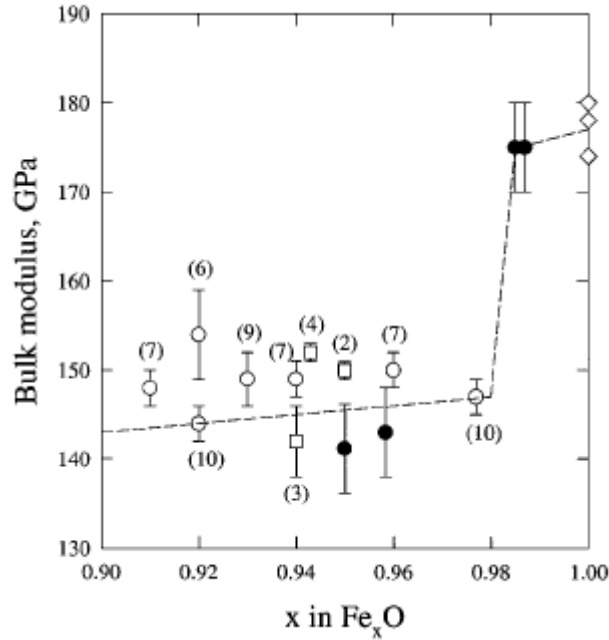


Figure II.9 : Variation du module d'incompressibilité isotherme de la wüstite en fonction de la stoechiométrie (d'après [40]). Toutes les données de compression ont été déterminées en fixant la dérivée en pression du module de volume à '4'. Les points présents à $x=1$ (FeO stoechiométrique) ont été obtenus par une modélisation dite de crystal-field. L'auteur montre ici une large discontinuité de la compressibilité en approchant de la wüstite stoechiométrique.

II.1.3 Elasticité

Une étude neutronique, [11], à pression et température ambiante a permis la mesure des courbes de dispersions suivant les trois directions de plus hautes symétries, [100], [110] et [111]. L'évaluation des constantes élastiques par cette méthode est en accord avec d'autres études faites dans les mêmes conditions thermodynamiques, et notamment ultrasonores, [9]. Cette étude [9] à l'ambiante, sur deux échantillons de stoechiométrie différentes, Fe_{0.927}O et Fe_{0.95}O ne montre pas de sensibilité des mesures d'élasticité à la composition, contrairement aux études sur polycristaux [7] et par ondes de chocs [14].

Une étude ultrasonore, [8], a montré à température ambiante et sous pression ($P < 3$ GPa) que la wüstite possède un très faible module de cisaillement C_{44} (=45.5GPa) comparé aux autres modules élastiques ($C_{12} = 123$ GPa ; $C_{11} = 218.4$ GPa), et l'écart s'accroît si l'on regarde le comportement en pression (cf. figure II.10 et les variations sous pression des modules élastiques E.II.2) :

$$\begin{cases} \frac{dC_{44}}{dP} = -1.07 \\ \frac{dC_{12}}{dP} = 2.77 \\ \frac{dC_{11}}{dP} = 9.02 \end{cases} \quad \text{E.II.2}$$

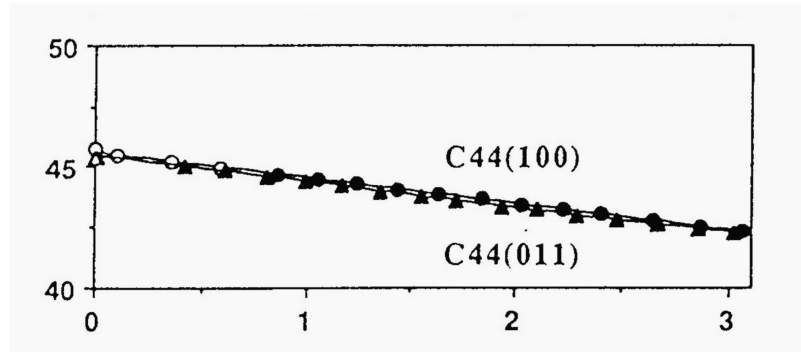


Figure II.10 : Variation en pression du module de cisaillement C_{44} de la wüstite d'après Jackson et al [8].

Les valeurs relatives de C_{12} et de C_{44} donnent des informations précieuses sur la nature des forces inter-atomique (Weidner et Price, 1988). Ainsi lorsque ces forces sont exclusivement centrales (i.e directement parallèle à la position relative du vecteur reliant chaque paire d'atomes), les modules élastiques doivent satisfaire l'identité connue sous le nom de relation de Cauchy :

$$C_{12}(P) - C_{44}(P) = 2P \quad \text{E.II.1}$$

Où P est la pression imposée.

Pour la plupart des halides hautement ioniques qui cristallisent dans la phase NaCl, la condition de Cauchy est à peu de chose près satisfaite. Cependant pour les oxydes tels que MgO et MnO on observe une large déviation à ce critère. La wüstite montre également, d'après [8], une violation de cette condition à pression ambiante: $C_{12}-C_{44} = 77.5$ GPa ; et sous pression :

$$\frac{d(C_{12} - C_{44})}{dP} - 2 = 1.8$$

Le comportement anormal en température du module C_{44} , à basse température a été noté auparavant [6], avec $\frac{dC_{44}}{dT} > 0$.

De nombreuses questions persistent quant à l'influence de la stœchiométrie sur les propriétés physiques mesurées, et sur différentes frontières de transitions dans le diagramme de phase. La connaissance complète de l'élasticité de la wüstite (dans sa phase basse et haute pression) n'est pas encore établi, particulièrement à haute température.

II.1.4 Synthèse.

Les monocristaux d'oxydes de fer wüstite, n'existent pas à l'état naturel du fait de leur décomposition en magnétite, en hématite et en fer. Seules des procédures de cristallogenèse permettent d'obtenir ces cristaux. La croissance de protoxyde de fer a déjà été réalisée par des méthodes de sputtering (déposition de vapeur) ou par extraction de fusion. Cependant un phénomène de contamination ne donnait pas d'échantillons de bonnes qualités tant d'un point de vue chimique que cristallographique. Pour éviter ce problème une méthode dite de zone flottante (floating zone technique) a été développée [15]. Ce système utilise un four constitué de deux miroirs elliptiques se fermant l'un sur l'autre pour créer une cavité étanche. Deux lampes Xénon de capacité 6.5kW sont utilisées à 2kW du fait de la grande absorption optique du protoxyde de fer et de son point de fusion bas (1400°C). La croissance est initiée en établissant au point le plus chaud du four (centre de symétrie des deux miroirs elliptiques) une zone liquide entre une graine orientée (suivant l'axe cristallographique désiré pour la croissance) et une baguette polycristalline. Cette baguette polycristalline est obtenue par frittage d'un mélange de fer et d'hématite de haute pureté, à 1100°C pendant 24 heures sous une atmosphère d'azote purifié. La graine orientée et la baguette polycristalline sont écartées l'une de l'autre à une vitesse de 1cm/h qui correspond à la vitesse de croissance. L'expérience de croissance est réalisée sous un flux d'argon de haute pureté pour que la proportion d'oxygène soit assez faible pour ne pas avoir d'influence sur la stœchiométrie. Les stœchiométries de croissance fluctuent entre $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ et $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$.

Cependant on constate par cette méthode une légère précipitation de magnétite confirmée par un léger magnétisme sur le bord de l'échantillon. Afin d'éviter ce type de problème, la méthode utilisée par [15] est de réaliser la croissance décrite plus haut à une stœchiométrie fixe ($\text{Fe}_{0.95}\text{O}$) donnant la meilleure qualité cristallographique (soit un taux d'argon fixe pendant la croissance) et d'équilibrer la stœchiométrie par la suite dans un autre appareil grâce à une pression partielle de CO/CO₂. Une pression partielle de CO/CO₂ de $10^{-12.6}$ et $10^{-13.6}$ correspond aux stœchiométries limites de synthèse de la wüstite évoquées plus haut (entre $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$ et $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$). L'équilibrage en composition de l'échantillon se réalise à 1075°C pendant environ 60 heures.

Les cristaux utilisés dans nos expériences ont été synthétisés par Guy Dhalenne (Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide – Université Paris Sud) selon cette technique. Ils sont de bonne qualité, quoique fragile, mais ils ne clivent pas comme c'est le cas avec des composés comme NiO ou CoO obtenues par des procédés de croissances similaires. La synthèse a été réalisée selon les 3 principaux axes cristallographiques [100], [110] et [111] ; la taille maximale des échantillons obtenue par cette méthode de synthèse est de 60 mm de long pour un diamètre de 12 mm.

Un diagramme de Laüe effectué sur les échantillons de synthèse permet à la fois de contrôler la mosaïcité le long du barreau ainsi que son orientation. La mesure du paramètre de maille est réalisée par diffraction de rayon X sur une poudre de wüstite et permet ainsi de remonter au degré de défaut (1-X).

II.2. La magnétite FeFe_2O_4 .

La magnétite (Fe_3O_4) est sans doute l'un des plus intéressants minerais naturels. A l'ambiante, c'est un métal ferromagnétique qui est abondamment présent dans la Terre aussi bien que sur Mars et d'autres planètes [42]. La magnétite surnommée, lodestone, a été utilisée par les premiers navigateurs pour localiser le pôle Nord, et est synthétisée naturellement dans des organismes vivants comme les poissons et les oiseaux qui l'utilisent comme récepteur magnétique [43-44]. Ce composé est aussi d'un grand intérêt pour les nanotechnologies depuis qu'il est utilisé pour la formation de nano composites métallique/magnétique [45-46]. Au vu de l'intérêt de nombreux domaines scientifiques pour ce composé, les études de ses propriétés structurales, électroniques et magnétiques ont été nombreuses pendant des décennies.

II.2.1 Propriétés structurales sous pression et température.

La magnétite adopte en conditions ambiantes de pression et de température la structure spinelle inverse (Figure II.11), structure cubique de groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Les sites tétraédriques, occupés par les ions Fe^{3+} , sont situés à $(1/8 \ 1/8 \ 1/8)$ et les sites octaédriques, occupés également par Fe^{2+} et Fe^{3+} , sont situés à $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$. Les atomes d'oxygènes quant à eux se situent en $(x \ x \ x)$ où $x=0.2549$ d'après [17]. On peut noter que les sites octaédriques sont deux fois plus abondants que les sites tétraédriques.

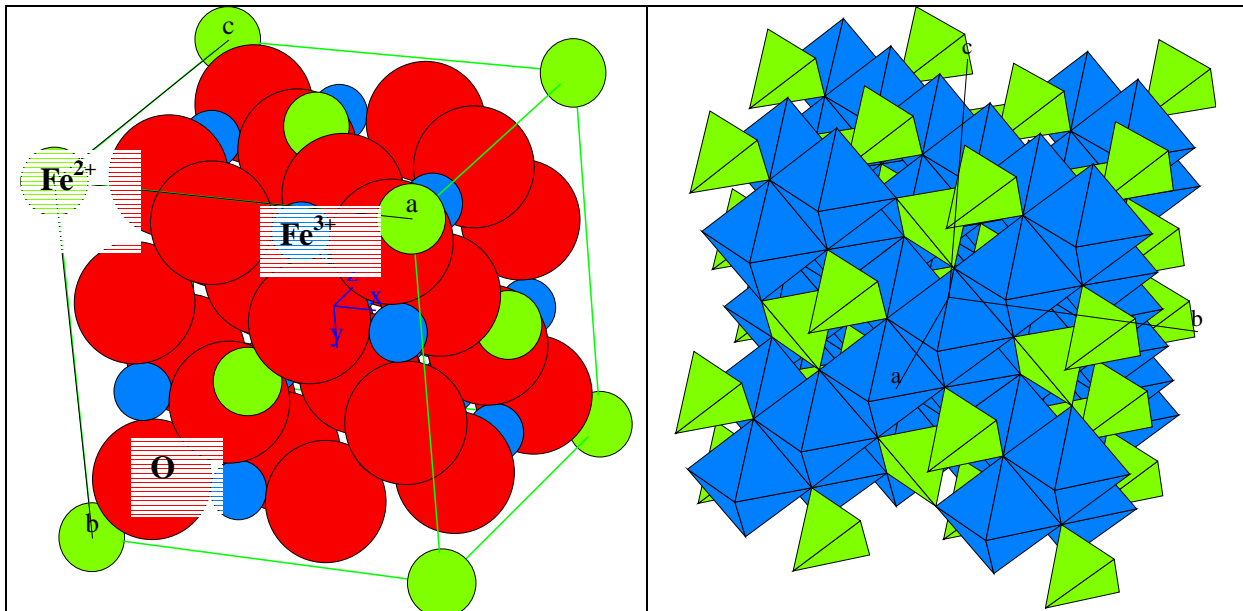


Figure II.11 : Schéma de la structure en conditions ambiantes de la magnétite Fe_3O_4 , type inverse spinel. La figure de droite représente les sites octaédriques et les sites tétraédriques présent dans la magnétite.

Verwey a découvert sur la magnétite [47] une transition métal–isolant en refroidissant en dessous d'une température à laquelle il a donné son nom $T_V = 122$ K. Le mécanisme de cette transition métal-isolant est une localisation de charge dans les sites octaédriques en dessous de la température de Verwey avec des ions de valences différentes Fe^{2+} et Fe^{3+} et une délocalisation au dessus de cette température avec des ions de valence équivalentes ($Fe^{2.5+} Fe^{2.5+}$). A pression ambiante une transition structurale du premier ordre apparaît à une température très proche de celle de Verwey. Cette transition de phase conduit la phase cubique vers une structure monoclinique [48]. La figure II.12 montre la dépendance en pression de la température de Verwey et de la température de transition structurale [49].

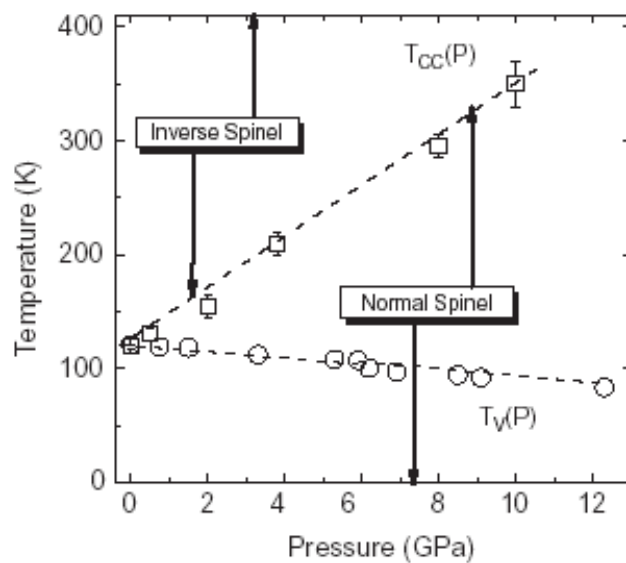


Figure II.12 : Variation en pression de la température de Verwey et de la température de transition spinelle inverse – direct [49]. T_V délimite la partie isolante ($T < T_V$) et métallique ($T > T_V$), alors que T_{CC} délimite la phase spinelle direct ($T < T_{CC}$) et spinelle inverse ($T > T_{CC}$). La dépendance en pression de ces deux températures de transition est linéaire, on constate que la T_V décroît sous pression alors que T_{CC} croît sous pression.

Comme nous l'avons vu sur le diagramme de phase de la wüstite, la phase haute pression de la magnétite est assez mal connue. Les frontières thermodynamiques de la phase haute pression de la magnétite sont aujourd'hui encore sujettes à expériences et à simulations [12]. La transition de la magnétite de sa phase basse pression vers sa phase haute pression (hFe_3O_4) présente un large hystérésis entre la compression et la décompression [28], (cf. figure II.13).

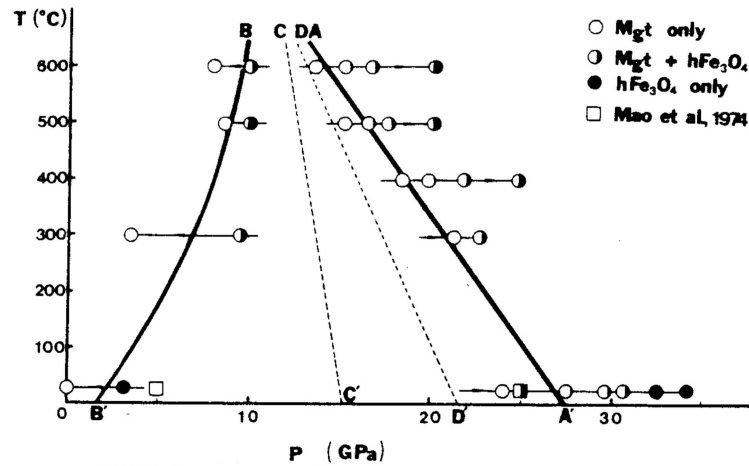


Figure II.13 : Diagramme de phase P-T de la magnétite présentant la transition vers sa phase haute pression [28]. Les flèches présentent le chemin thermodynamique suivi sur chaque isotherme. Cette étude montre le large hystérésis de transition entre la montée et la descente en pression.

II.2.2 Equations d'état.

Les données de volume et de pression sur la phase basse pression de la magnétite donne lieu à de larges différences sur la détermination du module d'incompressibilité isotherme et de sa dérivée en pression (même si le plus souvent elle est fixée à 4 pour l'ajustement d'une équation d'état de type Birch-Murnaghan, sur les données de compression, cette hypothèse est notée dans le tableau par le 4 entre côtes '4'). Le tableau suivant issue de [16] tente de montrer la disparité des résultats pouvant venir à la fois des méthodes d'investigations et de la nature des échantillons.

Référence	Technique	P_{\max} (GPa)	B_{T0}	B'_{T0}
[18]	Ultrasons, Monocristal	2.9	139	'4'
[19]	Ultrasons, Monocristal naturel	1.2	162	'4'
[20]	IR, Poudre synthétique	2.9	177	'4'
[21]	DRX, Poudre	20	209(9)	4
[22]	DRX, Poudre	6.5	155(12)	4
[23]	DRX, Monocristal	4.5	189(14)	4
[24]	DRX, Monocristal	4.5	186(5)	4(0.4)
[25]	DRX, Monocristal	4.5	181(2)	5.5 (15)
[26]	DRX, Poudre	5.5	200(20)	'4'
[27]	DRX, Poudre	25	215(25)	7.5 (40)
[16]	DRX, Poudre	27	222(8)	4.1 (0.9)

Tableau II.2 : Module d'incompressibilité de la magnétite déterminé par diverses techniques statiques [16].

II.2.3 Elasticité sous pression.

Peu d'études directes d'élasticité (par mesures ultrasonores) ont été réalisés sur ce composé. La phase basse pression présente des caractéristiques élastiques suivantes à pression et température ambiante d'après [39] :

$$\begin{cases} C_{11} = 270 \text{ GPa} \\ C_{12} = 108 \text{ GPa} ; \\ C_{44} = 98.7 \text{ GPa} \end{cases} \quad \text{avec } \rho = 5.206 \text{ kg.m}^{-3}$$

Plusieurs mesures ultrasonores ont été réalisées à pression ambiante [36-37] en fonction d'un champ magnétique afin d'établir la dépendance des modules élastiques avec la transition magnétique à basse température. Ainsi sans l'application d'un champ magnétique, les vitesses du son transverse (liée à C_{44}) et longitudinale (liée à C_{11}) subissent deux discontinuités, l'une autour de la transition cubique – orthorhombique, à $T = 119 \text{ K}$, et l'autre autour de $T_N = 130 \text{ K}$, où la direction des moments magnétique passe de l'axe [111] à [100]. Un champ magnétique de 6 kOersted le long de l'axe [111] provoque selon [37] la disparition de la discontinuité de la vitesse longitudinale autour de la transition magnétique de la magnétite, ce qui ne semble pas être le cas pour le module de cisaillement.

Une étude plus récente [38] utilisant une cellule à enclume de diamant pour des mesures ultrasonores à une fréquence proche du gigahertz montre une dépendance en pression ($P < 8.3 \text{ GPa}$), du module de compression C_{11} :

$$\frac{dC_{11}}{dP} = 5.5(3) .$$

Conclusion.

Pour résumer le diagramme de phase actuellement connu du système FeO est représenté par la figure II.14. Les progrès techniques futures, tant sur la génération de très hautes pressions et températures que sur l'amélioration de la métrologie mise en œuvre, devraient permettre de préciser les chemins de transition délimitants chaque phase cristalline et fluide de ce système. Particulièrement la ligne de transition entre la phase basse et haute pression de la magnétite.

De plus la disparité des résultats concernant l'élasticité (sous pression et/ou à basse température) tant pour la wüstite que pour la magnétite, et de l'absence de mesures à haute température des modules élastiques de ces

composés, montre la nécessité de mettre en place l'appareillage décrit plus haut pour réaliser des mesures directe d'élasticité à haute pression et haute température.

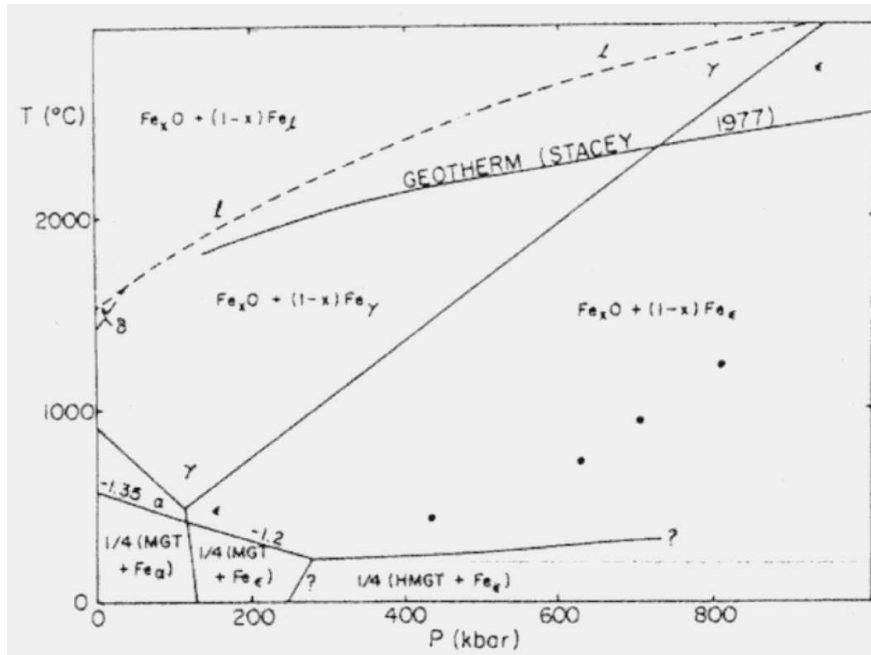


Figure II.14. Diagramme de phase P-T de la wüstite et des protoxydes de fer [13]. Ce diagramme de phase présente quelques incertitudes sur la frontière de transition entre la magnétite basse pression et sa phase haute pression (toutes deux en présence de fer haute pression Fe_ϵ) ; ainsi qu'entre la phase haute pression de la magnétite et la wüstite.

Références du Chapitre II

- [1] R. Jette, F. Foote, *Journal of Chemical Physics*, **1**, 29 (1933)
- [2] C. McCammon, Effect of pressure on the composition of the lower mantle end member Fe_xO , *Science*, **259**, 66 (1993)
- [3] R. Jeanloz, Y. Sato-Sorensen, Hydrostatic compression of Fe_{1-x}O wüstite, *Journal of Geophysical Research*, **91**, B, 4665 (1986)
- [4] T. Yagi, T. Suzuki, S. Akimoto, Static compression of wüstite ($\text{Fe}_{0.98}\text{O}$) to 120 Gpa. *Journal of Geophysical Research*, **90**, 8784 (1985)
- [5] R. Jeanloz and T. Ahrens, Equations of state of FeO and CaO, *Geophys. J. R. Astr. Soc*, **62**, 505 (1980)
- [6] Y. Sumino, M. Kumazawa, O. Nishizawa, W. Plushkell, The elastic constants of single crystal Fe_{1-x}O , MnO and CoO and the elasticity of stoichiometric magnesiowüstite, *J. Physical Earth*, **28**, 475 (1980)
- [7] L. J. Bonczar and E. K. Graham, The pressure and temperature dependence of the elastic properties of polycrystal magnesiowüstite, *Journal of Geophysical Research*, **87**, 1061 (1982)
- [8] I. Jackson, S. K. Khanna, A. Revcolevschi, J. Berthon, Elasticity, shear mode softening and high pressure polymorphism of wüstite Fe_{1-x}O , *Journal of Geophysical Research*, **95**, B, 21671 (1990)
- [9] J. Berger, J. Berthon, A. Revcolevschi, E. Jolles, Elastic constants of $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ single crystals, *Journal of the American Ceramic Society*, **64** (1981)
- [10] A. 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, *Physical Review Letters*, **80**, (1998)
- [11] G. Kugel, C. Carabatos, B. Hennion, B. Prevot, A. Revcolevschi, D. Tochetti, Lattice Dynamics of Wüstite (FeO), *Physical Review B*, **16**, 378 (1977)
- [12] H. K. Mao, J. Shu, Y. Fei, J. Hu, R. J. Hemley, The Wüstite Enigma, *Phys. Earth. Planet*, **96**, 135 (2003)

- [13] P. Shen, W. A. Bassett, L. Liu, Experimental determination of the effects of pressure and temperature on the stoichiometry and phase relations of wüstite, *Geochimica et cosmochimica Acta*, **47**, 773 (1983)
- [14] R.M. Hazen, R. Jeanloz, Wüstite (Fe_{1-x}O) : A review of its defect structure and Physical properties, *Review of Geophysics and space Physics*, **22**, 37 (1984)
- [15] G. Berger, A. Revcolevschi, Growth of Wüstite (Fe_{1-x}O) crystals of various stoichiometry, *Journal of Crystal Growth*, **47**, 736 (1979)
- [16] C. Haavik, S. Stolen, H. Fjellvag et al, Equation of state of magnetite and its high pressure modification: thermodynamics of the Fe-O system at high pressure, *American Mineralogist*, **85**, 514 (2000)
- [17] M.E. Fleet, The structure of Magnetite, *Acta Crystallographica*, **B37**, 917 (1981)
- [18] G. Simmons and A.W. England, Universal equation of state for oxides and silicates, *Physics and chemistry of Earth and Planetary Interiors*, **2**, 69 (1969)
- [19] M.S. Doraiswami, Elastic constants of magnetite, pyrite and chromite, *Proceedings of the Indian Academy of Science*, **section A25**, 413 (1947)
- [20] R.D. Waldron, Infrared spectra of ferrites, *Physical Review*, **99**, pp1727-1735 (1955)
- [21] H.K. Mao, T. Takahashi, T. Basset et al, Isothermal compression of magnetite to 320 kbars and pressure induced phase transformation, *Journal of Geophysical Research*, **79**, 1165 (1974)
- [22] D.R Wilburn, W.A. Basset, Isothermal compression of magnetite (Fe_3O_4) up to 70 kbars under hydrostatic conditions, *High Temperature High Pressure*, **9**, 35 (1977)
- [23] R.M. Hazen, L.W. Finger, R.L. Ralph, Iron oxides at high pressure: a re-evaluation of the polyhedral bulk modulus-volume relationship, *EOS*, **62**, 416 (1981)

- [24] L.W. Finger, R.M. Hazen, A.M. Hofmeister, High pressure crystal chemistry of spinel (MgAl_2O_4) and magnetite (Fe_3O_4): comparisons with silicates spinel, *Physics and Chemistry of Minerals*, **13**, 215 (1986)
- [25] N. Nakagiri, M.H. Manghnani, L.C. Ming et S. Kimura, Crystal structure of magnetite under pressure, *Physics and Chemistry of Minerals*, **13**, 238 (1986)
- [26] J. Staun-Olsen, L. Gerward, E. Hinze et J. Kremmler, High pressure High temperature study of magnetite using synchrotron radiation, *Materials Science forum*, 166 (1994)
- [27] L. Gerward, J. Staun-Olsen, High pressure studies of magnetite and magnesio-ferrite using synchrotron radiation, *Applied radiation Isotopes*, **46**, 553 (1995)
- [28] E. Huang et W.A. Bassett, Rapid determination of Fe_3O_4 , Phase diagram by synchrotron radiation, *Journal of Geophysical Research*, **91-5**, 4697 (1986)
- [29] H.K. Mao, T. Takahashi, W.A. Bassett et al, Effect of pressure and temperature on the molar volume of wüstite and of three $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ spinel solid solutions, *Journal of Geophysical Research*, **74**, 1061 (1969)
- [30] R.L Clendenen et H.G. Drickamer, Lattice parameter of nine oxides and sulfides as a function of pressure, *Journal of Chemical Physics*, **44**, 4223 (1966)
- [31] G. Will, E. Hinze, W. Nuding, The compressibility of FeO measured by energy dispersive X-ray diffraction in a diamond anvil squeezer up to 200 kbars, *Phys. Chem. Miner.*, **6**, 157 (1980)
- [32] I. Jackson, R.C. Liebermann, A.E. Ringwood, The elastic properties of $(\text{Mg, Fe}_{1-x})\text{O}$ solid solutions, *Phys. Chem. Miner*, **3**, 11 (1978)
- [33] C.A. McCammon, Lin-gun Liu, The effect of pressure and temperature on non-stoichiometric wüstite, Fe_xO :The iron-rich Phase Boundary, *Phys. Chem. Miner*, **10**, 106 (1984)
- [34] C.A. McCammon, Magnetic properties of Fe_xO ($x > 0.95$): Variation of Néel temperature, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **104-107**, 1937 (1992)

-
- [35] J. Badro, V.V. Struzhkin, J. Shu et al, Magnetism in FeO at Megabar Pressures from X-ray Emission Spectroscopy, *Physical review letters*, **83**, 4101 (1999)
- [36] T.J. Moran, B. Lüthi, Elastic and magnetoelastic effects in Magnetite, *Physical Review*, **187**, 710 (1969)
- [37] T.P. Sorokina, A.M. Kapitonov, O.P. Kvashnina, Characteristics of elastic behaviour of a magnetite single crystal, *Sov. Phys. Solid State*, **30**, 863 (1988)
- [38] H.J. Reichmann, S.D. Jacobsen, T.F. Boffa-Ballaran, Structure and elasticity of natural magnetite, *American Geophysical Union*, abstract MR61A-1024, 2002.
- [39] R.F.S Hearmon, The elastic constants of crystals and other anisotropic materials, *Landolt Börnstein Tables*, **III/18**, 154 (1984)
- [40] J. Zhang, Effects of defects on the elastic properties of wüstite, *Physical Review Letters*, **84**, 507 (2000)
- [41] T. Okamoto, H. Fujii, Y. Hidaka, E. Tatsumoto, *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 1174 (1967)
- [42] P.R. Buseck, R.E. Dunin-Borkowski, B. Devouard et al, *PNAS*, **98**, 13490 (2001)
- [43] M.E. Deutschlander, S.C. Borland, J.B. Philips, *Nature*, **400**, 324 (1999)
- [44] W. Wiltschko, U. Munro, R. Wiltschko et al, *J. Exp. Biol.*, **205**, 3031 (2002)
- [45] P. Poddar, T. Fried, G. Markowich, *Phys. Rev. B*, **65**, 172405 (2002)
- [46] L. Tacacs, *Nanostruct. Mater.*, **2**, 241 (1993)
- [47] E.J. Verwey, *Nature*, **144**, 327 (1939)
- [48] E.J. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeijan, *Journal Chem. Phys.*, **15**, 181 (1947)
- [49] M.P. Pasternak, W.M. Xu, G.Kh. Rozenberg, *Journal Magnetism Magnetic Mater.*, **265**, 107 (2003)

Chapitre III :

Mesures des propriétés élastiques des oxydes de fer sous pression et température.

Introduction

Le développement du montage haute pression et haute température pour les mesures ultrasonores dans la presse Paris Edimbourg a été réalisé et décrit dans le chapitre I. Nous l'avons utilisé pour mesurer les propriétés élastiques des oxydes de fer wüstite et magnétite.

Les mesures des propriétés élastiques de la magnétite étaient quasiment inexistantes, et nous les avons donc mesuré dans tout le domaine de pression accessible avec notre équipement. Par contre, celles de la wüstite avaient déjà été mesurées plusieurs fois [1, 2] sur les mêmes échantillons que ceux que nous avons utilisé [3], et nous n'avons fait les mesures que dans le domaine des hautes pressions.

Les mesures sous haute pression et haute température, réalisées avec le montage conçu au cours de ce travail de thèse, nous ont permis d'une part d'explorer le comportement du module élastique de compression C_{11} pour la wüstite jusqu'à 6 GPa et 100°C, et d'autre part de mesurer l'ensemble des modules élastiques de la magnétite sur la même gamme de pression et de température. De plus des mesures de diffusion inélastiques de neutrons sur la wüstite jusqu'à 8 GPa et à température ambiante ont permis de décrire précisément le module de cisaillement C_{44} , et ainsi de compléter la description des propriétés élastiques de ce composé sous conditions extrêmes.

III.1 Mesures des propriétés élastiques sur la magnétite.

III.1.1 Mesures ultrasonore à basse pression : 0-1 GPa

Les mesures à basse pression ont été réalisées dans la B18 décrite dans le chapitre I. Ce montage permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 1 GPa. Nous avons utilisé un monocristal naturel de magnétite (fournisseur : Neyco ; provenance : Afrique du Sud) de 1 cm^3 . La valeur de la densité à l'ambiante est de $5,21 \text{ g/cm}^3$ (donnée par le fournisseur).

Nous avons fait découper l'échantillon par Mme Jacquet du L.O.S afin d'avoir les trois axes cristallographiques de plus hautes symétries [100], [110] et [111] disponibles sur le même monocristal (Figure III.1).

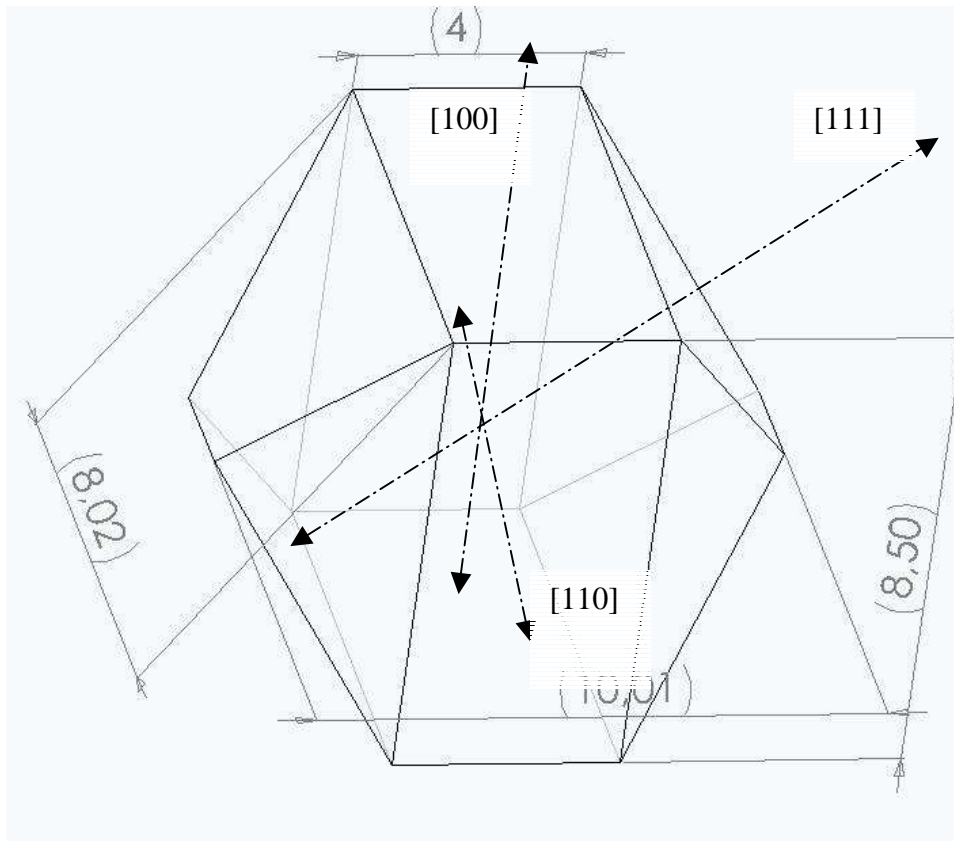


Figure III.1 : Schéma de découpe du monocristal de magnétite naturelle pour les mesures basses pressions dans la B18. Les mesures peuvent être réalisées dans les trois directions de plus hautes symétries, ce qui permet la détermination des trois modules élastiques de Fe_3O_4 . Les dimensions sont exprimées en millimètres.

A conditions ambiantes la longueur de l'échantillon selon l'axe [100] est de $(8,492 \pm 0,001) \text{ mm}$, selon l'axe [110] elle est de $(8,016 \pm 0,001) \text{ mm}$, et selon l'axe [111] de $(8,332 \pm 0,001) \text{ mm}$.

Pour ces expériences à basse pression, les ondes ultrasonores sont générées par des transducteurs commerciaux plats (Valpey-Fischer) utilisés à

leur fréquence de résonance de 10 GHz. Ces transducteurs sont collés sur l'une des faces du volume d'une manière non permanente avec de la colophane qui permet un bon couplage acoustique et une bonne tenue dans le milieu transmetteur de pression (pentane) utilisé dans la bombe B18.

III.1.1.1 La donnée brut: le temps de transit.

Dans une expérience, on envoie une impulsion ultrasonore, et on mesure les échos provenant de l'échantillon. La corrélation de deux échos successifs nous permet de quantifier la variation relative du temps de transit pour chaque point de pression (Figure III.2). Des mesures en conditions ambiantes ont été réalisées conjointement afin de réajuster les mesures relatives effectuées sous pression.

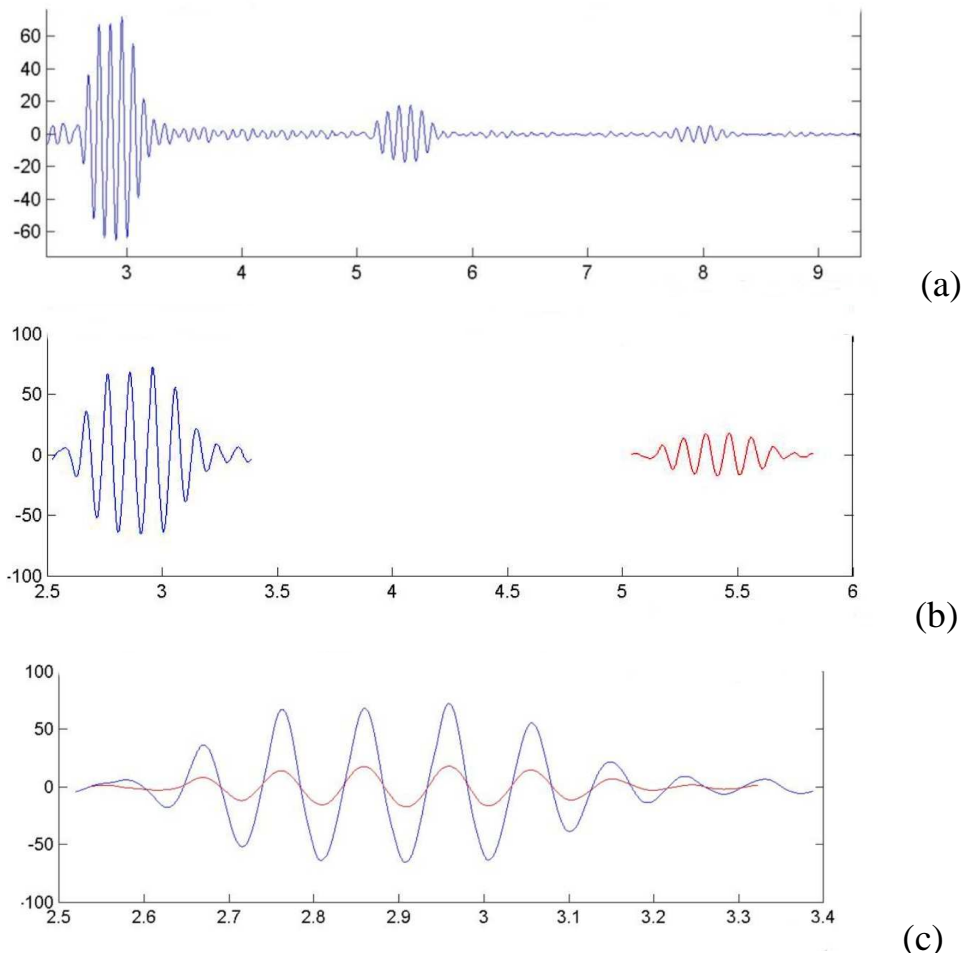


Figure III.2 : Echos ultrasonores enregistrés lors d'une des expériences basse pression sur la magnétite (Longitudinal le long de [100]) ; (a) : visualisation directe des multiples échos de l'échantillons ; (b) : découpage de deux échos successifs ; (c) : corrélation en temps permettant de déterminer le temps de transit, et donc la vitesse à chaque pas de pression.

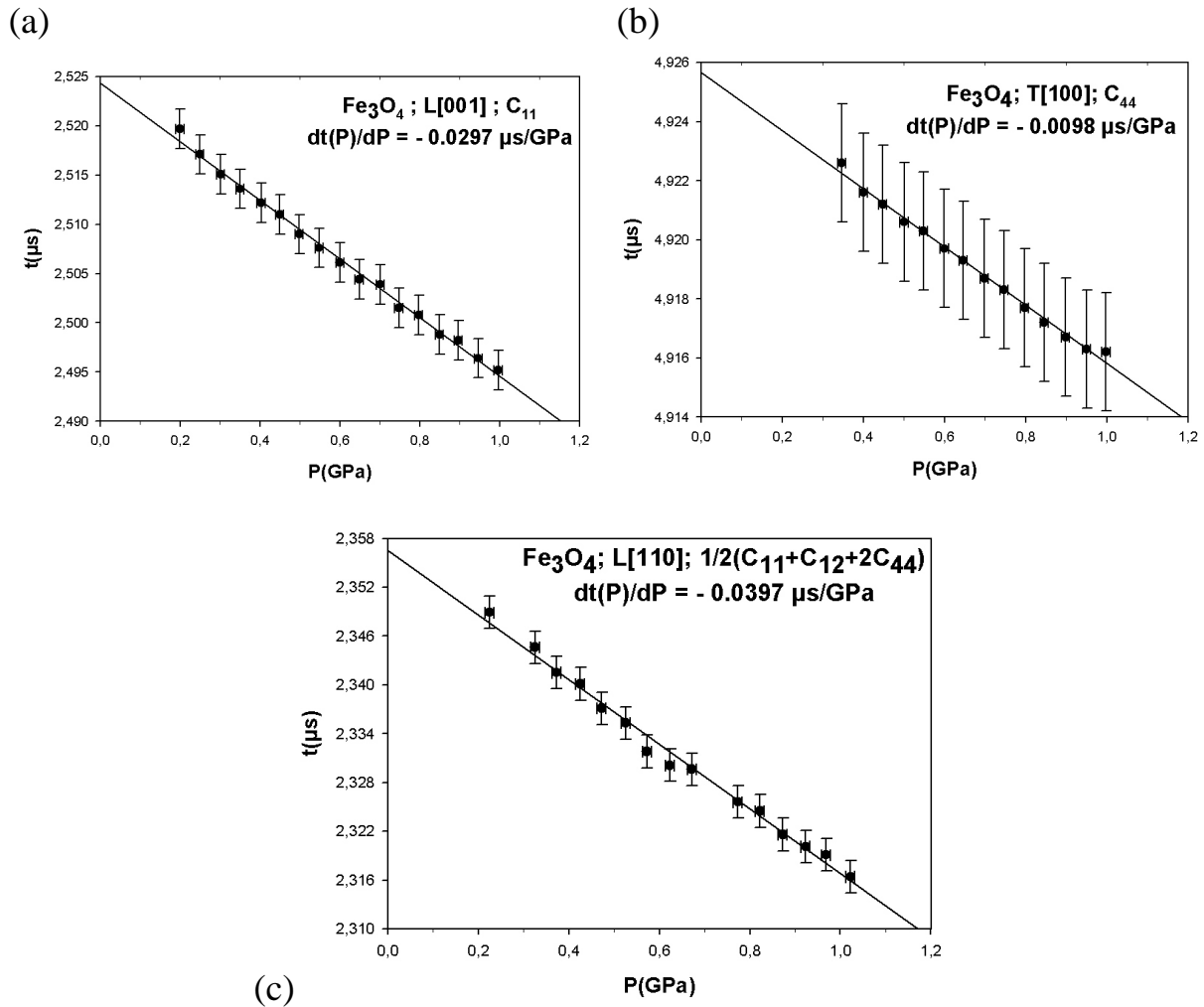


Figure III.3 : Variation du temps de transit en fonction de la pression dans la magnétite dans les directions cristallographiques [100] et [110]. (a) : onde polarisée longitudinale le long de [100], relié au module élastique C_{11} ; (b) : onde polarisée transversale le long de [100], relié au module élastique C_{44} ; (c) onde longitudinale suivant la direction [110], relié à la combinaison de modules élastiques: $1/2(C_{11}+C_{12}+2C_{44})$.

La figure III.3 présente le résultat de la corrélation de trois expériences à basse pression (L[100], T[100], et L[110]). L'erreur sur la mesure du temps (corrélation des ondes ultrasonores) et de la pression (mesure de la résistance sur la jauge de manganine) est de ± 2 ns et ± 0.01 GPa respectivement. On constate la quasi-linéarité des dépendances négatives en pression de ces trois expériences indépendantes.

Les points à pression ambiante sur chaque direction ont été mesurés en dehors de la bombe B18 à l'air libre avec une sonde commercial (Valpey-Fischer) utilisée à sa fréquence de résonance de 10 GHz. Les mesures de temps de transit à l'ambiante et sous basse pression sont résumées dans le tableau III.1.

Direction de propagation	Polarisation de l'onde acoustique	t (μs) P = 0 GPa	dt(P)/dP(μs/GPa) (0-1 GPa)
[100]	Longitudinale	2.340 ±0.002	-0.030 ±0.001
[100]	Transversale	3.982 ±0.002	-0.010 ±0.001
[110]	Longitudinale	2.171 ±0.002	-0.040 ±0.001

Tableau III.1 : Résumé des temps de transit à l'ambiante et des valeurs des pentes dt(P)/dP issues des mesures expérimentales à basse pression. L'erreur estimée sur la pente correspond à l'erreur mathématique lors du calcul de la régression linéaire.

III.1.1.2 Constantes élastiques effectives du deuxième ordre et équation d'état entre 0 et 1 GPa.

La détermination des constantes élastiques dans cette gamme de pression a été réalisée par le programme auto cohérent mise en place au laboratoire par Michel Gauthier et Christophe Hubert (P.M.C). Cette méthode décrite en Annexe III, permet, à partir de la donnée brute des expériences ultrasonores (soit le temps de transit de l'onde dans l'échantillon), de décrire l'évolution sous pression à la fois des constantes élastiques effectives du deuxième ordre (C_{11} , C_{12} , C_{44}) et de celle du volume (Figure III.4).

Les constantes élastiques à pression ambiante ont été calculées et valent $C_{11} = 275 \pm 1$ GPa, $C_{12} = 104 \pm 1$ GPa, $C_{44} = 95 \pm 1$ GPa. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues dans la littérature : $C_{11} = 270$ GPa ; $C_{12} = 108$ GPa ; $C_{44} = 98,7$ GPa d'après [14]. Le tableau III.2 résume les résultats des expériences à température ambiante et à basse pression ainsi qu'un résultat à conditions ambiantes issu de la littérature [14].

Remarque : Le calcul des erreurs sur la mesure des constantes élastiques résulte des incertitudes suivantes : $\Delta l_0 = 0,001$ mm ; $\Delta(dt(P)/dP) = 10^{-3}$ μs/GPa ; $\Delta C_{ij}(P=0) = 1$ GPa, l'incertitude sur la densité à l'ambiante est négligée.

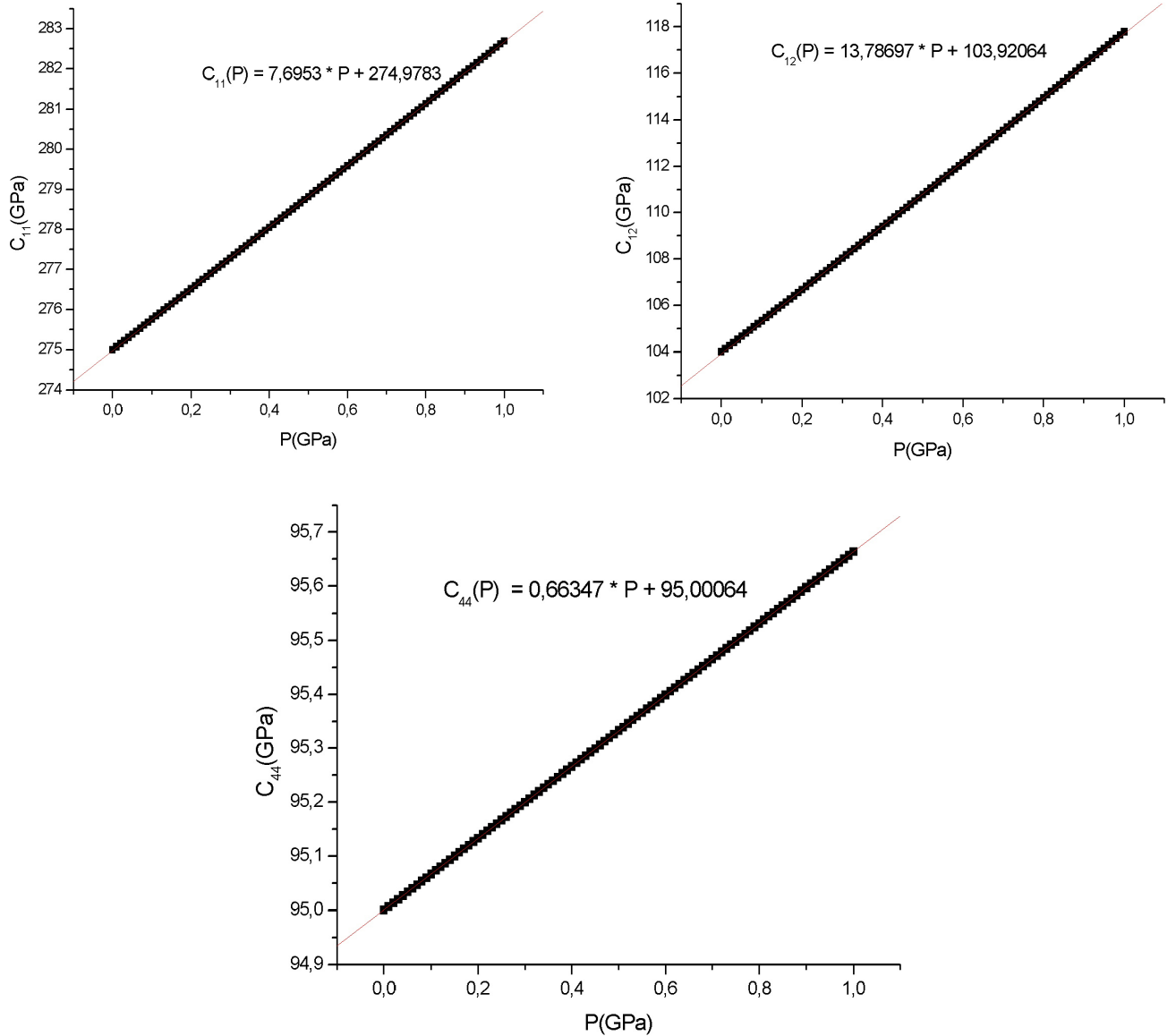


Figure III.4 : Variations des constantes élastiques de la magnétite, obtenue par la méthode auto cohérente, sous pression et à température ambiante (figure en haut à gauche, C_{11} ; en haut à droite C_{12} ; en bas C_{44}). L'erreur sur la pression est de ± 0.01 GPa.

Module élastique C_{ij}	C_{ij} (GPa) (nos résultats)	C_{ij} (GPa) [14]	$\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ (nos résultats)
C_{11}	275 ± 1	270	7.70
C_{44}	95 ± 1	98.7	0.66
C_{12}	104 ± 1	108	13.79

Tableau III.2 : Résultats obtenus à pression ambiante et à basse pression sur la magnétite en utilisant la méthode auto cohérente comparés aux résultats de la référence [14].

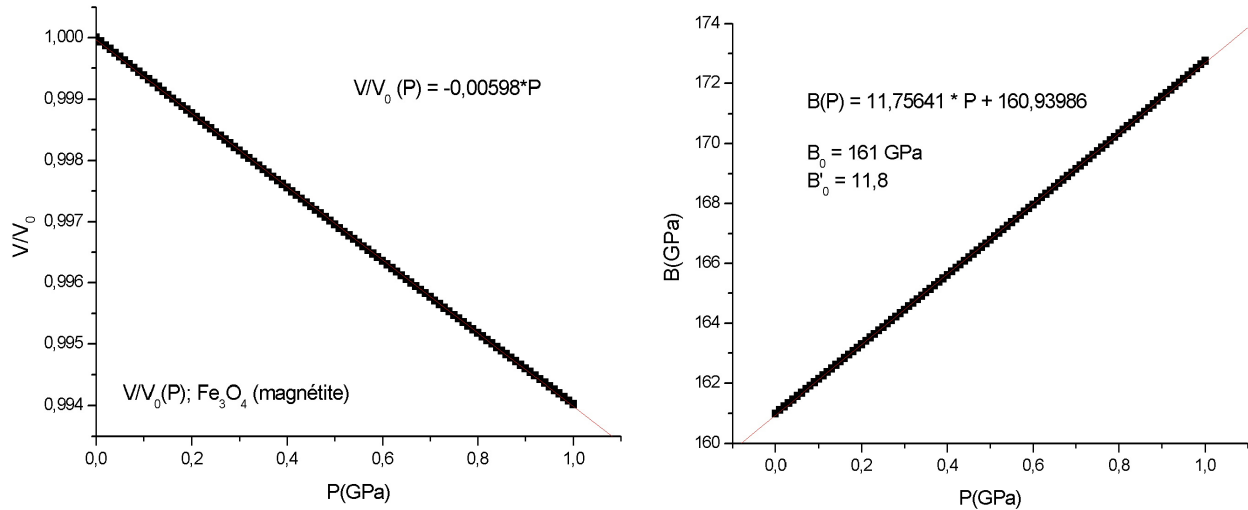


Figure III.5 : Equation d'état et variation du module d'incompressibilité de la magnétite sous pression entre 0 et 1 GPa. La précision sur la mesure de B et B' est de ± 2 GPa et ± 0.5 respectivement.

Le module d'incompressibilité et sa dérivée en pression ont été calculé par la formulation suivante valable dans le cas d'un cristal cubique : $B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$

$$\text{et } B' = \frac{\frac{\partial C_{11}}{\partial P} + 2\frac{\partial C_{12}}{\partial P}}{3}.$$

Comme on peut le voir sur le tableau III.3 nos mesures de B_0 sont dans la fourchette basse dans la littérature des mesures de compressibilité obtenues suivant différentes techniques statiques et sur différents types d'échantillons.

Nous n'avons pas fixé la dérivée en pression du module d'incompressibilité B' à 4 comme c'est le cas dans de nombreuses références (notée '4' dans le tableau III.3, lorsque cette valeur est fixée pour permettre l'ajustement de B_0). Les valeurs du module d'incompressibilité sous pression présentées dans la figure III.5, résultent du calcul par rapport aux constantes élastiques calculés par le programme auto cohérent.

Si on ajuste V/V_0 par une équation de Murnaghan (cf. Annexe III), en fixant $B'=4$ (ce qui revient à utiliser l'équation de Birch-Murnaghan au premier ordre) on obtient : $B_0=164$ GPa. Ce qui est en bon accord avec l'ensemble de la littérature (particulièrement avec une expérience de mesure ultrasonore effectué comme ici avec un monocristal de magnétite naturel [5]). D'autre part la différence d'origine d'échantillon (et donc d'impuretés) pour ceux travaillant comme nous avec des cristaux naturels peut aussi expliquer la légère différence avec nos résultats. Les erreurs sur les mesures de volume de la littérature sont indiquées lorsqu'elles ont été publiées.

Méthode	Echantillon	P_{\max} (GPa)	B_{T0} (GPa)	B'_{T0}	Référence
Compression statique	Monocristal naturel	1.2	185(1)	'4'	[4]
Ultrasons	Monocristal naturel	1.2	162	'4'	[5]
XRD	Poudre	20	209 (9)	4	[6]
XRD	Poudre	6.5	155 (12)	4	[7]
XRD	Monocristal	4.5	189 (14)	4	[8]
XRD	Monocristal	4.5	186 (5)	4 (0.4)	[9]
XRD	Monocristal	4.5	181 (2)	5.5 (15)	[10]
XRD	Poudre	5.5	200 (20)	'4'	[11]
Ultrasons (nos mesures)	Monocristal naturel	1.0	163.8 (0.1) 161 (2)	'4' 11.8 (0.5)	[présent travail, fit par Murnaghan ; B' fixé] [B' libre]

Tableau III.3 : Comparaison des mesures de compressibilité de la magnétite à température ambiante suivant diverses techniques statiques et différents types d'échantillon avec les mesures effectués dans le présent travail de thèse.

III.1.2 Mesures ultrasonores sur la magnétite sous haute pression et haute température.

III.1.2.1 Echantillons.

Les mesures sous haute pression dans la presse Paris Edimbourg ont été réalisées après les mesures à basse pression. Il nous fallait en effet découper des échantillons adaptés à la presse Paris-Edimbourg. Le volume le plus adéquat à ces mesures est un volume cylindrique de diamètre 1.9 mm et de hauteur 1 mm.

La découpe des échantillons a été réalisée suivant plusieurs méthodes :

- La première consiste en une découpe mécanique à l'aide d'un foret diamanté d'un diamètre interne de 1.95 mm. Une plaquette de magnétite de 1 mm d'épaisseur était préalablement coupée et orientée au L.O.S (défaut de parallélisme $< 1^\circ$) et collée (par une colle polymérisant sous ultraviolet) sur un support métallique entre deux lames de verre afin de la maintenir et de la protéger. La découpe était ensuite réalisée à l'atelier de mécanique du laboratoire à l'aide d'une fraiseuse et d'un étau spécifique nous assurant de la bonne concentricité des 'carottes' de magnétite.

- Une autre méthode alternative a été utilisée par la suite, du fait de l'usure très rapide des forets ainsi que du mauvais état de surfaces obtenues sur certains échantillons. Cette méthode [17] a été développée à Besançon au L.C.E.P (Laboratoire de Chronométrie Electronique et Piézoélectricité) et permet de minimiser les déchets. En effet cette découpe par ultrasons utilise un gabarit de découpe dont l'épaisseur radiale est moindre que celle d'un foret diamanté. De plus ce gabarit assure un état de surface de l'échantillon très propre. Les grains abrasifs utilisés sont en outre plus facilement remplaçables qu'un foret diamanté.

Le montage de l'échantillon dans son environnement sur l'enclume inférieure de la presse est présenté sur la figure III.6 avant compression et chauffage d'une part et hors de la presse après expérience d'autre part.

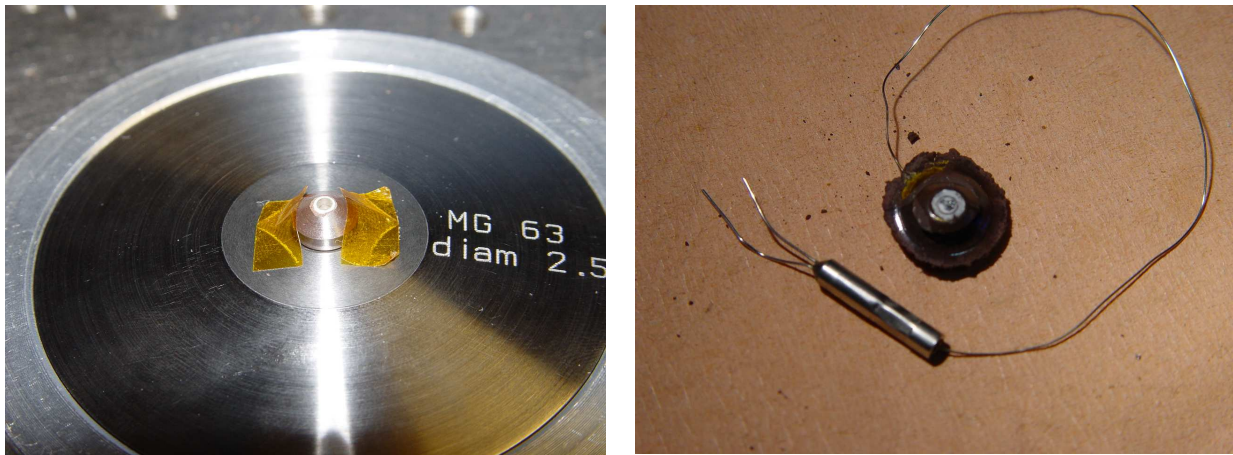


Figure III.6 : Montage expérimental pour les mesures haute pression et haute température. La photographie de gauche montre le joint avant expérience. L'anneau blanc au centre du joint en bore époxy est une céramique qui entoure les contacts électriques et le buffer en silice (le Kapton orange est utilisé comme pièces de maintien). A droite, le joint après expérience. Le thermocouple est toujours en place et fonctionnel. On constate l'extrusion radiale du joint, et la bonne tenue de la partie centrale (volume expérimental et éléments de chauffage) de celui-ci.

III.1.2.2 Temps de transit.

Dans le montage expérimental l'onde ultrasonore traverse deux lignes à retard (soit l'enclume supérieure (fond plat : Ø 1.9 mm) de la presse Paris Edimbourg en carbure de tungstène (CW), et le cylindre en silice fondu SiO_2) avant d'atteindre l'échantillon contraint et chauffé. Le trajet de l'onde est représenté sur la figure III.7.

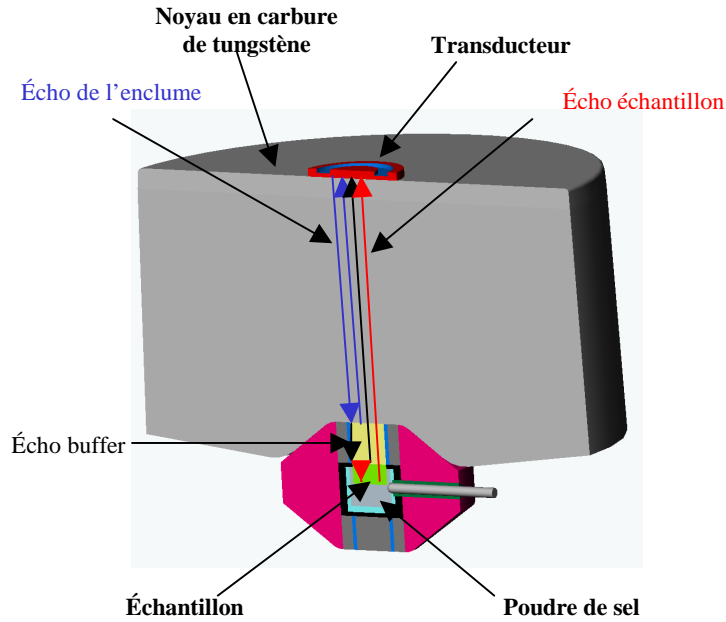


Figure III.7 : Trajet de l'onde ultrasonore à travers les deux lignes à retard et l'échantillon dans le montage pour les mesures d'élasticité à haute pression haute température dans la presse Paris Edimbourg. L'écho de l'enclume (CW) est représenté en bleu, l'écho du buffer (SiO_2) en noir et l'écho de l'échantillon en rouge.

Ainsi nous visualisons trois échos celui de l'enclume (CW), du buffer en silice et enfin de l'échantillon (cf. figure III.8).

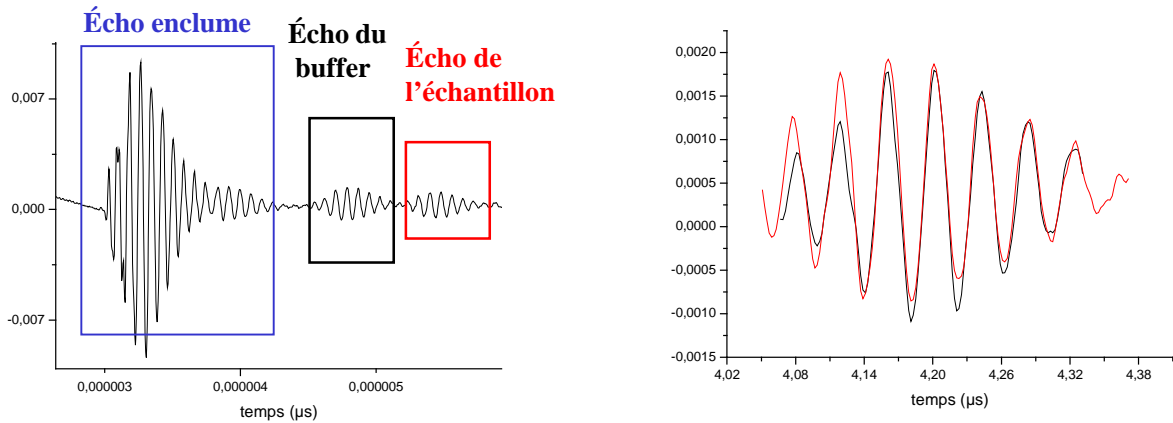


Figure III.8 : Visualisation des échos ultrasonores lors d'une expérience dans le montage haute pression et haute température (figure de gauche)). La figure de droite représente la corrélation de l'écho de l'échantillon avec celui de l'enclume, nous permettant de quantifier le temps de transit relatif de l'onde à travers l'échantillon à chaque point de pression et de température de l'expérience.

Le chemin thermodynamique que l'on s'est proposé de suivre lors de ces expériences était de suivre une isotherme donnée lors de la compression de l'échantillon. Ainsi seront présentés dans cette partie les isothermes à l'ambiante et à 100°C. Le volume expérimental a été chauffé à plus haute température (environ 500°C) avant chaque mesure afin de relaxer les contraintes uniaxiales.

Direction cristallographique	Polarisation de l'onde	Module élastique correspondant
[100]	Longitudinale	C_{11}
[100]	Transversale	C_{44}
[111]	Longitudinale	$\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3}$
[110]	Longitudinale	$\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2}$

Tableau III.4 : Expériences ultrasonores réalisées sur la magnétite à haute pression et haute température.

Plusieurs expériences de propagations d'ondes ultrasonores longitudinales et transversales ont été réalisées sur Fe_3O_4 , suivant différentes orientations cristallographiques (cf. Tableau III.4). Les expériences ont été réalisées principalement au L.U.R.E, avec l'aide de Pascal Munsch et de Jean-Paul Itié sur la ligne de lumière DW11. Une série d'expériences similaire a été réalisée à l'E.S.R.F sur la ligne de lumière BM29 avec l'aide de Simone de Panfilis. Ces deux types de lignes de lumière sont décrites dans l'Annexe I consacrée aux grands instruments utilisés durant ce travail de thèse. La mesure de la pression est faite *in-situ* par diffraction de rayons X sur une poudre de NaCl (cf. Chapitre I).

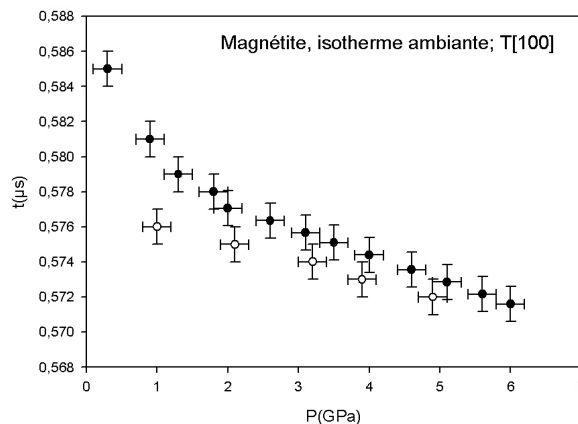


Figure III.9 : Temps de transit de l'onde transverse dans la direction [100], à température ambiante. Les cercles pleins sont les résultats obtenus lors de la compression, les cercles vides lors de la décompression. La précision sur la mesure de la pression par

diffraction de rayons X sur une poudre de NaCl par l'équation de Decker [16] est estimée à $\pm 0.2\text{GPa}$.

La reproductibilité des mesures de temps de transit étant plus grande lors de la compression que de la décompression, nous ne considérerons par la suite que les mesures faites pendant la montée en pression du volume expérimental. Cette hystérésis a déjà été constatée auparavant lors d'expériences similaires à température ambiante [15].

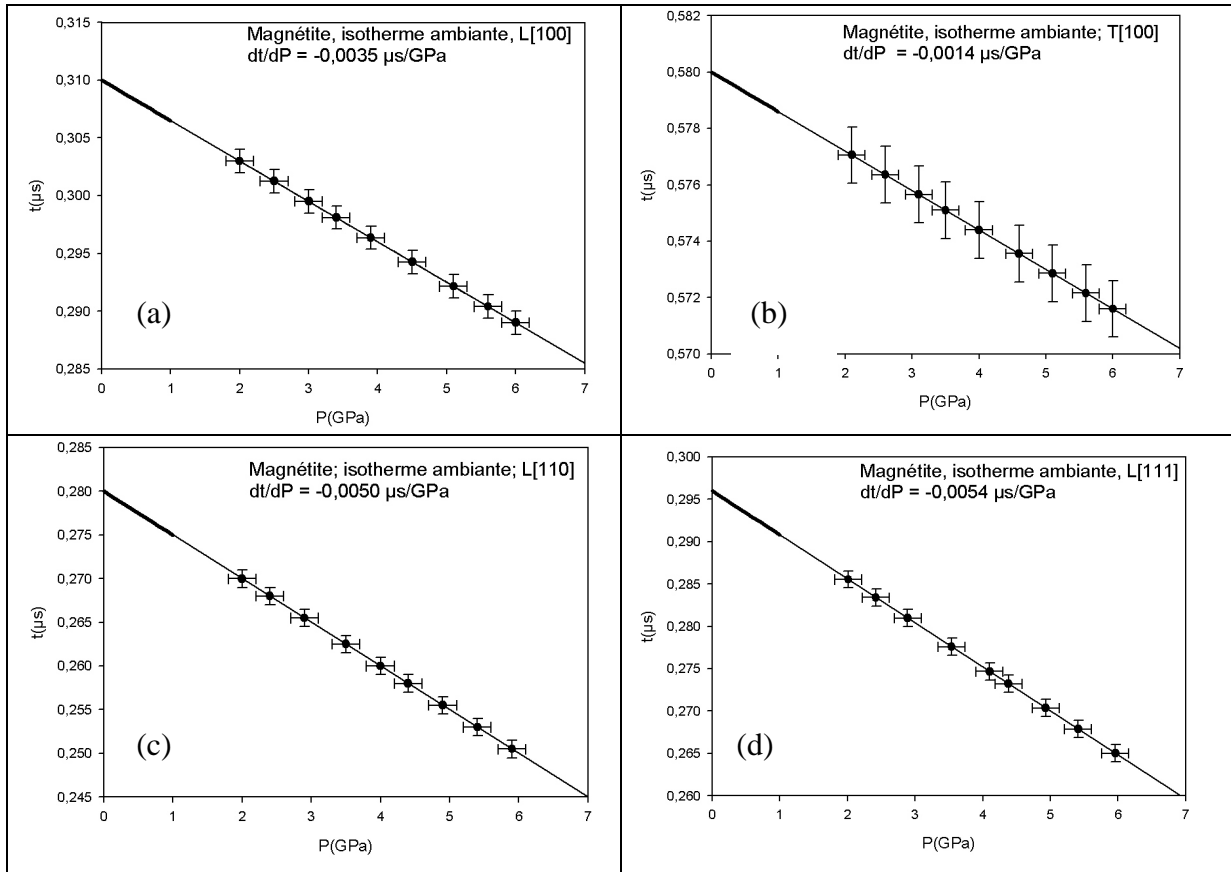


Figure III.10 : temps de transit dans la magnétite à température ambiante sur un échantillon de longueur initiale de 1 mm. Les résultats dans la gamme de pression 0-1 GPa, sont indiqués par un trait épais après avoir été normalisés à une longueur de 1 mm. (a) : onde longitudinale dans la direction [100] (b) : onde transversale dans la direction [100] ; (c) : onde longitudinale dans la direction [110] ; (d) : onde longitudinale dans la direction [111].

Entre 0 et 1.5 GPa, la presse Paris Edimbourg ne permet pas une transmission correcte des ultrasons dans l'échantillon et ne permet pas de mesure. Les mesures à basse pression couvrent une gamme de pression hydrostatique relativement importante (0-1 GPa) qui ne recouvre pas entièrement la gamme de pression inaccessible expérimentalement par le montage ultrasonore en presse Paris Edimbourg.

Les mesures de temps de transit effectuées à haute pression (1.5-6 GPa) et à température ambiante montrent un comportement linéaire avec une dépendance en pression assez faible. Ces mesures à haute pression sont en bon accord avec celles réalisées à basse pression indépendamment.

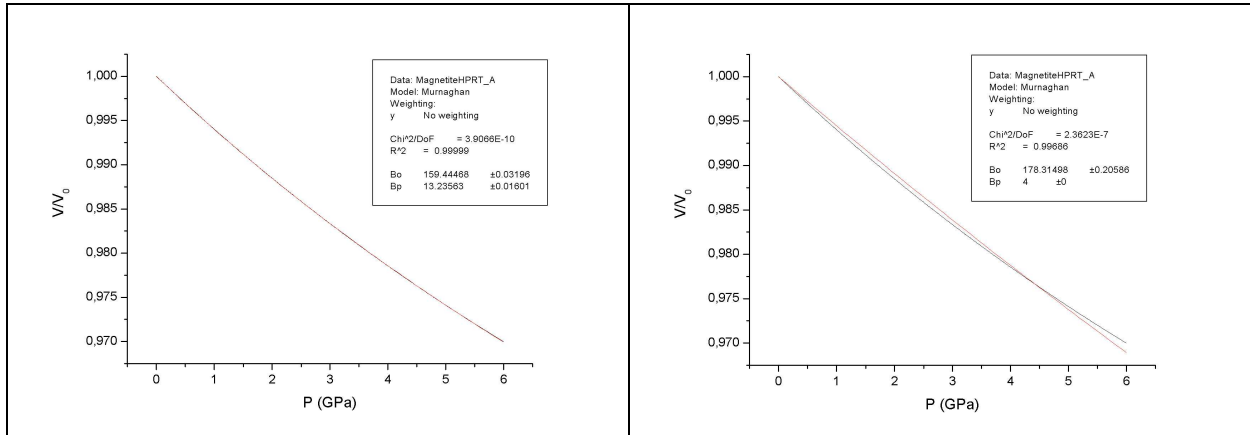


Figure III.11 : Ajustement de la variation sous pression du module d'incompressibilité par une équation de Murnaghan; (à gauche) en ne fixant ni B_0 ni B' , soit $B_0=159.44 \pm 0.03$ GPa, $B'=13.23 \pm 0.02$; (à droite) en fixant $B'=4$, il résulte $B_0=178.3 \pm 0.2$ GPa.

Sur la figure III.11, sont présentés les ajustements de V/V_0 par une équation de Murnaghan en fixant B' à 4 et en le laissant libre d'autre part. Ces ajustements sont en bon accord avec ceux présentés à basse pression ; le module d'incompressibilité calculé en fixant $B'=4$, sur la gamme de pression (1.5-6 GPa), est toutefois supérieur ($B_0=178$ GPa) à celui calculé à basse pression ($B_0=164$ GPa).

Les mesures ultrasonores sur la magnétite effectuées sur l'isotherme 100°C ont été réalisées dans les mêmes directions et polarisations qu'à l'ambiante (L[100], T[100], L[110] et L[111]). Les échos ultrasonores à haute température sont moins définis et intenses qu'à température ambiante. La figure III.12 représente les variations en pression des temps de transit dans l'échantillon de magnétite le long de cette isotherme.

On constate sur les mesures relatives de temps de transit sous pression (1.5-6 GPa) et température (100°C), un comportement linéaire. Les variations en fonction de la pression des temps de transit sont plus faibles à 100°C , qu'à température ambiante. Nous n'avons pas pu faire les mesures à haute température et à basse pression dans un milieu hydrostatique comme précédemment à température ambiante. Les temps de transit à pression nulle, nécessaire à l'ajustement des temps de transit sous pression, ont donc été extrapolés des mesures à haute pression. Il serait utile dans le futur de

développer un système de chauffage pour les mesures hydrostatique sous basse pression.

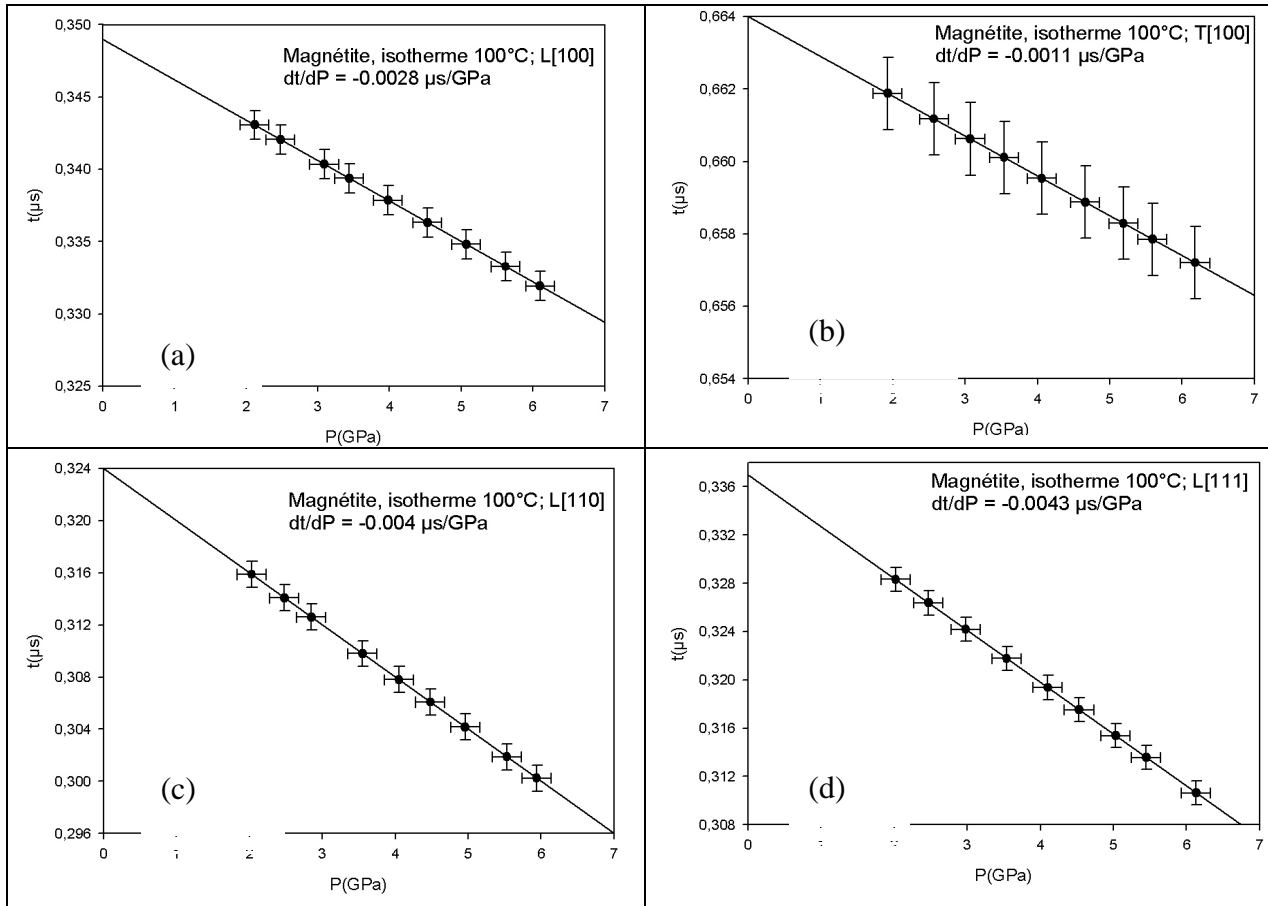


Figure III.12 : temps de transit dans la magnétite sous pression (1.5-6 GPa) et température (100°C) sur un échantillon d'une longueur initiale de 1 mm. (a) : onde longitudinale dans la direction [100] ; (b) : onde transversale dans la direction [100] ; (c) : onde longitudinale dans la direction [110] ; (d) : onde longitudinale dans la direction [111].

III.1.2.3 Constantes élastiques effective du deuxième ordre.

De la même manière que pour les mesures à basse pression, les variations des modules élastiques sous pression et température peuvent être calculées par la méthode auto cohérente (cf. Annexe III). Le tableau III.3 résume les résultats des expériences ultrasonores sur la magnétite.

Les temps de transit à pression nulle et à 100°C n'ont pas pu être mesuré, les mesures de temps de transit sous haute pression n'ont donc pas de validité absolue. Les variations sous pression des temps de transit, et des modules élastiques sont présentées pour l'expérience de mesure de propagation d'ondes ultrasonores sur l'isotherme 100°C.

La variation sous pression de l'ensemble des modules élastiques à 100°C est environ 50% plus faible qu'à température ambiante.

Module élastique C_{ij}	$\frac{\partial t}{\partial P}$ ($\mu s / GPa$) T=20°C	$\frac{\partial t}{\partial P}$ ($\mu s / GPa$) T=100°C	$\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ T=20°C	$\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ T=100°C
C_{11}	-0.0035 ±0.001	-0.0028 ±0.001	8.42 ±0.001	3.37 ±0.002
C_{44}	-0.0014 ±0.001	-0.0011 ±0.001	0.75 ±0.001	0.26 ±0.001
C_{12}	/	/	16.36 ±0.004	8.03 ±0.001
$\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3}$	-0.0054 ±0.001	-0.0043 ±0.001	12.64*	7.00 *
$\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2}$	-0.0050 ±0.001	-0.0040 ±0.001	11,40*	5.96 *

Tableau III.5 : Variations sous pression des temps de propagation ultrasonores et des modules élastiques à température ambiante et à 100°C sur la magnétite ; les modules élastiques ont été obtenus en utilisant la méthode de calcul auto cohérente. Les erreurs sur les $\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ sont issues de l'erreur mathématique lors de la régression linéaire. () : valeurs calculées à partir des variations en pression de C_{11} , C_{12} , et C_{44} , sur l'isotherme correspondante.*

III.2 Mesures des propriétés élastiques de la wüstite.

III.2.1 Mesures ultrasonores sur la wüstite sous haute pression et haute température.

III.2.1.1 Echantillons.

Les échantillons utilisés dans les expériences ultrasonores décrites dans cette partie et de diffusion inélastique de neutrons, dans la partie suivante, sont des monocristaux synthétisés par la méthode décrite dans le Chapitre II. La cristallogénèse a été effectuée par Guy Dhalenne du Laboratoire de Physico-Chimie de l'Etat Solide - Université Paris Sud.

Le volume utilisé dans les expériences de mesures ultrasonores sur la wüstite, est le même que celui décrit précédemment pour la magnétite pour le même type de mesure utilisant le même environnement expérimental (soit un cylindre : Ø1.9*1 mm³). Le paramètre de maille a été mesuré par une diffraction sur poudre, qui nous donne $a = 4.3113 \text{ \AA}$. Les barreaux monocristallins utilisés

dans les expériences ultrasonores et neutroniques ont donc comme stoechiométrie $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ (voir E.II.1, Chapitre II). La densité a été mesurée par immersion dans l'éthanol à $5730 \pm 5 \text{ kg/m}^3$.

III.2.1.2 Temps de transit.

Les mesures ultrasonores effectuées sur un monocristal de wüstite ont été effectuées dans la direction [100] en polarisation longitudinale ce qui permet de déduire C_{11} . Cette expérience a été réalisée sur trois isothermes : à température ambiante, à 100°C et à 200°C .

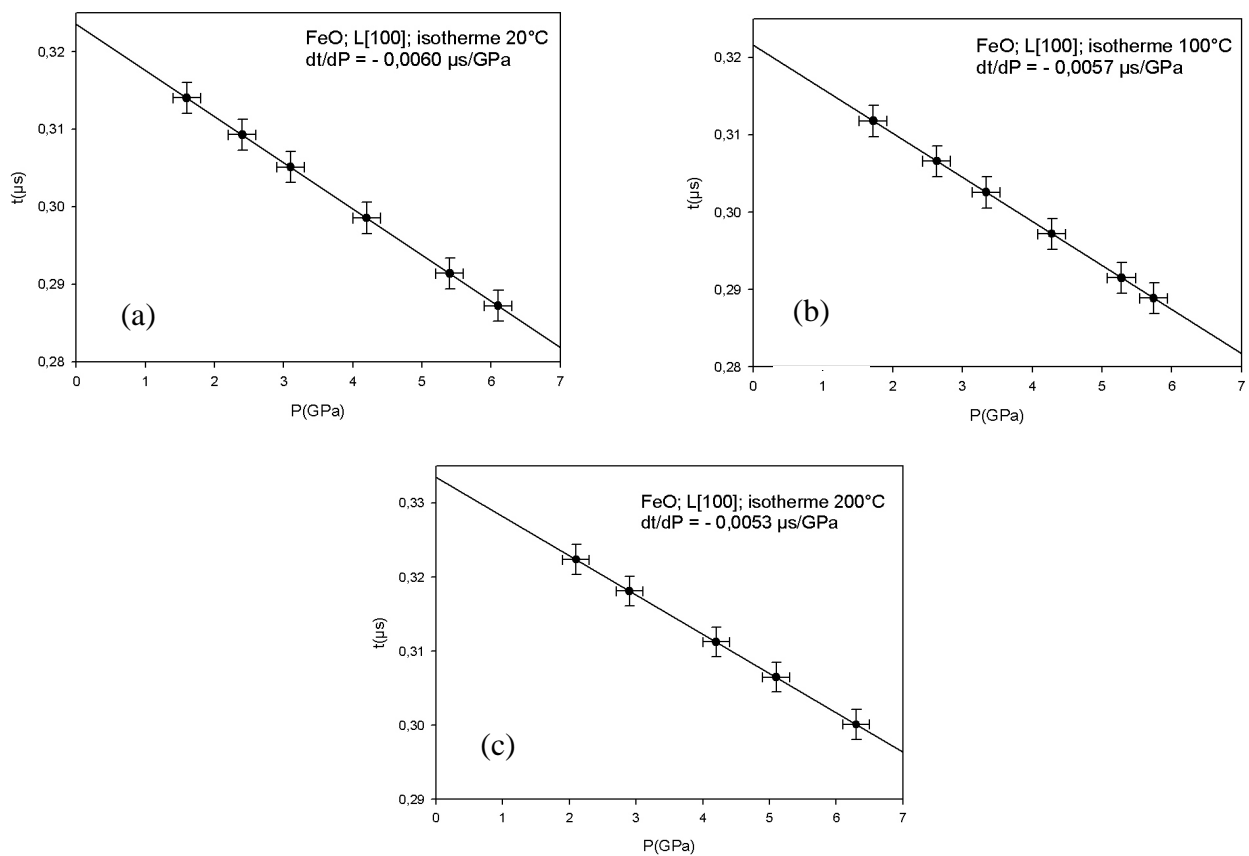


Figure III.13 : Variations sous pression des temps de propagation d'ondes ultrasonores dans la direction [100] et de polarisation longitudinale (lié au module élastique C_{11}) dans la wüstite sur différentes isothermes : (a) : 20°C ; (b) : 100°C ; (c) : 200°C .

La variation sous pression du temps de propagation relié au module élastique C_{11} (onde longitudinal selon [100]), décroît faiblement en température entre l'ambiante et 200°C .

III.2.1.3 Module élastique C_{11} sous pression et sur différentes isothermes.

Le module élastique C_{11} , estimé à partir des mesures de temps de transit ultrasonores, croît avec la pression (2-6 GPa) et une décroît avec la température (20, 100, 200°C). Les mesures de temps de transit sous pression et à température ambiante donnent un bon accord avec des mesures ultrasonores précédentes [2] (cf. figure III.14).

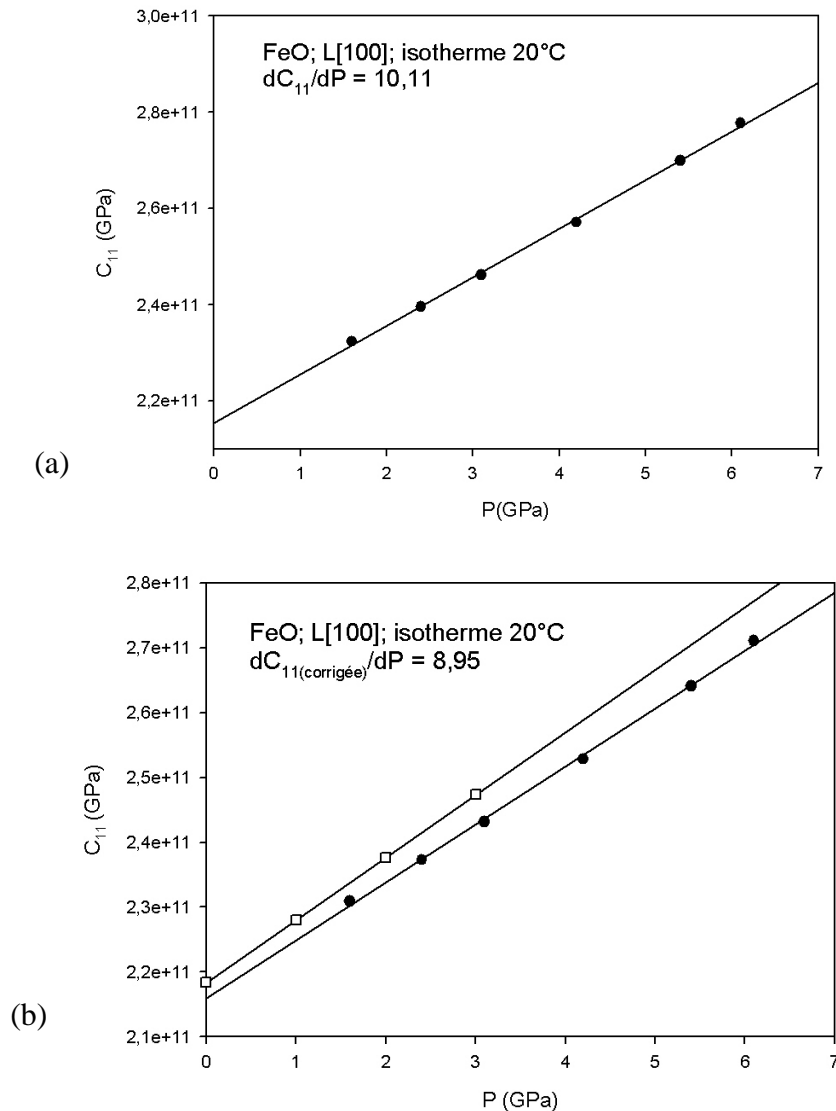


Figure III.14: Variation sous pression du module élastique C_{11} dans la wüstite sur l'isotherme ambiante. (a) : calcul de C_{11} sans prise en compte de la variation de la densité sous pression, (b) : les rond noirs sont nos mesures en prenant en compte l'équation d'état de Jackson et al [2], les carrés blancs sont les mesures issues de [2]. D'après [2] :

$\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 9,65$; nos résultats nous conduisent à : $\frac{\partial C_{11}}{\partial P} = 8,95$ après prise en compte de l'équation d'état de la référence [2].

Module élastique C_{ij}	$\frac{\partial t}{\partial P} (\mu s / GPa)$ T=20°C	$\frac{\partial t}{\partial P} (\mu s / GPa)$ T=100°C	$\frac{\partial t}{\partial P} (\mu s / GPa)$ T=200°C	$\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ T=20°C	$\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ T=100°C	$\frac{\partial C_{ij}}{\partial P}$ T=200°C
C_{11}	-0.0060	-0.0057	-0.0053	10,11	9,7	8,06

Tableau III.6 : Dépendance en pression des temps de propagation ultrasonores et des modules élastiques à température ambiante, à 100°C et à 200°C dans la wüstite ; les modules élastiques présentés ont été calculés sans prise en compte de la variation de la densité sous pression pour chaque isotherme. L'incertitude sur les variations en pression des temps de propagation de l'onde ultrasonore est de $\pm 0.001 \mu s/GPa$.

La détermination de l'ensemble des modules élastiques de la wüstite sur chaque isotherme n'a pu être réalisée, nous ne pouvons donc pas comme avec la magnétite calculer et décrire l'évolution de la densité de ce composé avec la pression et la température. Nous présentons dans le tableau III.6 les variations sous pression des temps de transit et de C_{11} sur chaque isotherme considérée ; le calcul des modules élastiques à haute température (100°C et 200°C) n'a pu être réalisé en prenant en compte la variation de la longueur et de la densité de l'échantillon. On constate une décroissance plus forte de la variation en pression de C_{11} entre 100°C et 200°C qu'entre l'ambiante et 100°C.

III.2.2 Mesures neutronique sur la wüstite sous haute pression.

Des mesures ultrasonores jusqu'à 3 GPa [2] ont permis de montrer pour la wüstite une large déviation à la relation de Cauchy (cf. Chapitre II) et une forte diminution du module élastique de cisaillement C_{44} sous pression. Une estimation des modules élastiques par une mesure de diffraction X à température ambiante [12] a permis de mettre en évidence la forte dépendance négative de C_{44} en pression au-delà de 6 GPa et serait d'après l'auteur annonceur de la transition antiferromagnétique - paramagnétique qui apparaît aux alentours de 12 GPa. Des mesures de diffusion inélastiques de neutrons ont été réalisées avec Stefan Klotz sur la wüstite FeO, pour analyser le comportement des modules de cisaillement sur une plus grande partie de la zone de Brillouin afin de mieux cerner ce phénomène pré transitionnel.

Les mesures ont été réalisées soit au Laboratoire Léon Brillouin (LLB - Orsay) sur le spectromètre 3 axes T1, soit à l'Institut Laue-Langevin (ILL - Grenoble), sur le spectromètre 3 axes IN8. Les mesures au LLB nous ont permis de déterminer la dépendance en pression de la branche TA [100] reliée à C_{44} , tandis qu'à l'ILL, nous avons mesuré le TA [110], relié à $C' = (C_{11} - C_{12})/2$. Dans les deux cas, nous avons fait des "scans" en énergie dits "à Q constant" pour diverses valeurs du vecteur d'onde ξ .

III.2.2.1 Echantillons.

Le volume typique de ces échantillons pour ce type d'expérience dans la presse Paris Edimbourg est de 10 mm^3 . Des mesures de la 'rocking-curve' ont été effectuées sur ces échantillons au L.L.B sur le spectromètre 3 axes 3T1 au L.L.B afin de s'assurer de la faible mosaïcité et de la bonne découpe directionnelle des cristaux.

III.2.2.2 Courbes de dispersion.

Les courbes de dispersion de la wüstite à l'ambiante ont été déterminées par Kugel *et al* [13]. On distingue notamment les branches acoustiques transverses (basse énergie) C_{44} sur l'ensemble de la zone de Brillouin et C' qui est présent sur Σ (seule direction de haute symétrie de la zone de Brillouin où les branches acoustiques transverses ne sont pas dégénérées).

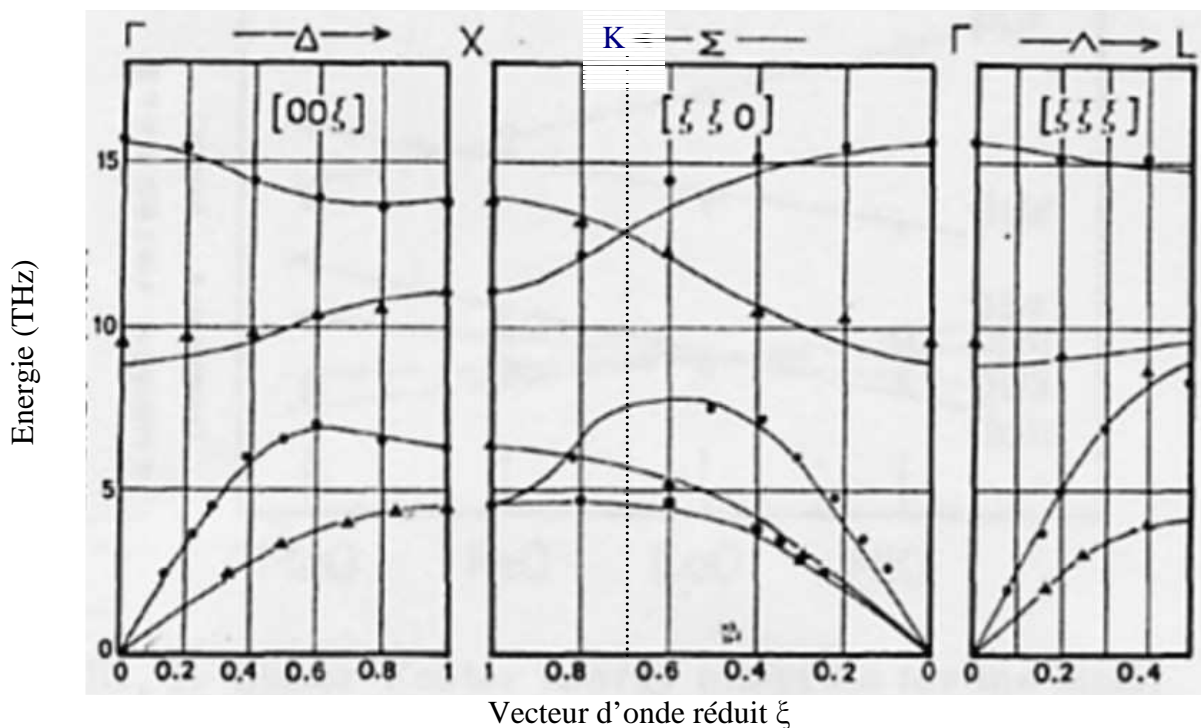


Figure III.15 : Courbes de dispersion de la wüstite d'après Kugel et al [13], les points expérimentaux sont représentés par des points pour la branche longitudinale (relié à C_{11}), par des triangles et des carrés pour les branches transversales (dont les branches acoustiques sont reliés respectivement à C_{44} et à C'). L'ajustement a été réalisé par l'auteur avec un modèle d'ion rigide.

III.2.2.3 Modules élastiques de cisaillement C_{44} , et $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ sous pression.

D'après Jackson et al [2] C_{44} décroît fortement sous pression (entre 0 et 3 GPa) alors que $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$ augmente dans cette même gamme de pression (cf. Chapitre II). Nous allons mesurer sous pression et à température ambiante la fréquence des phonons reliés à ces deux modules élastiques.

On s'attend à une décroissance de TA [100] dès la pression ambiante et jusqu'à environ 12 GPa, où se produit la transition para - anti-ferromagnétique. La figure III.16 représente la zone de Brillouin pour un réseau cubique et la figure III.17 représente la zone de Brillouin explorée lors des mesures par diffusion inélastique de neutrons sous pression du phonon TA [100] sur le spectromètre 1T1 au L.L.B. et du phonon TA [110] sur le spectromètre IN8 à l'I.L.L.

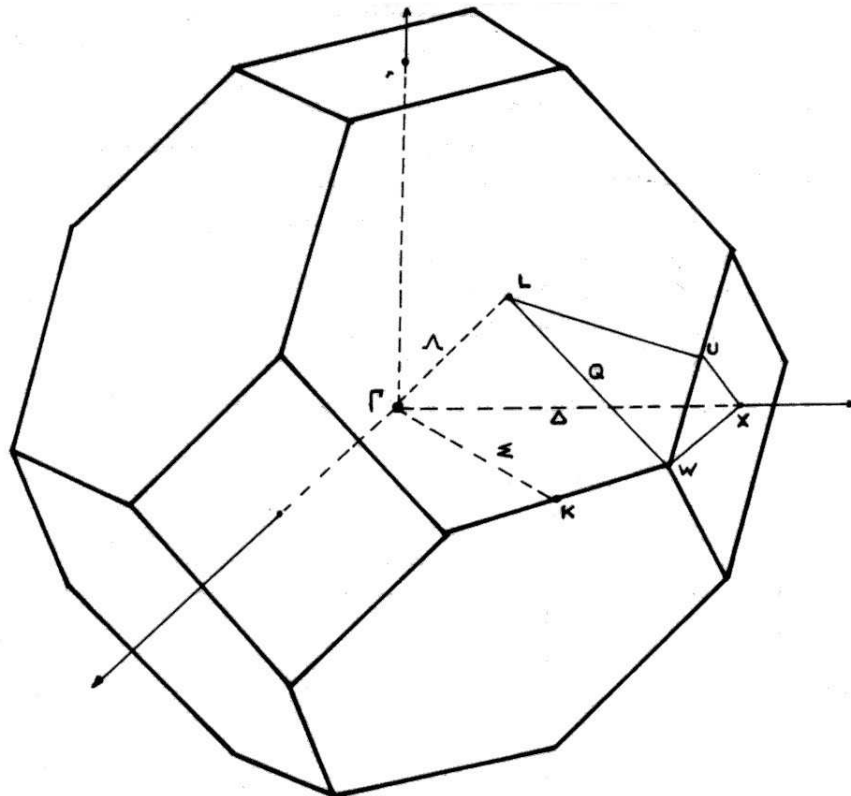


Figure III.16 : Représentation de la zone de Brillouin pour FeO (réseau cubique) [18].

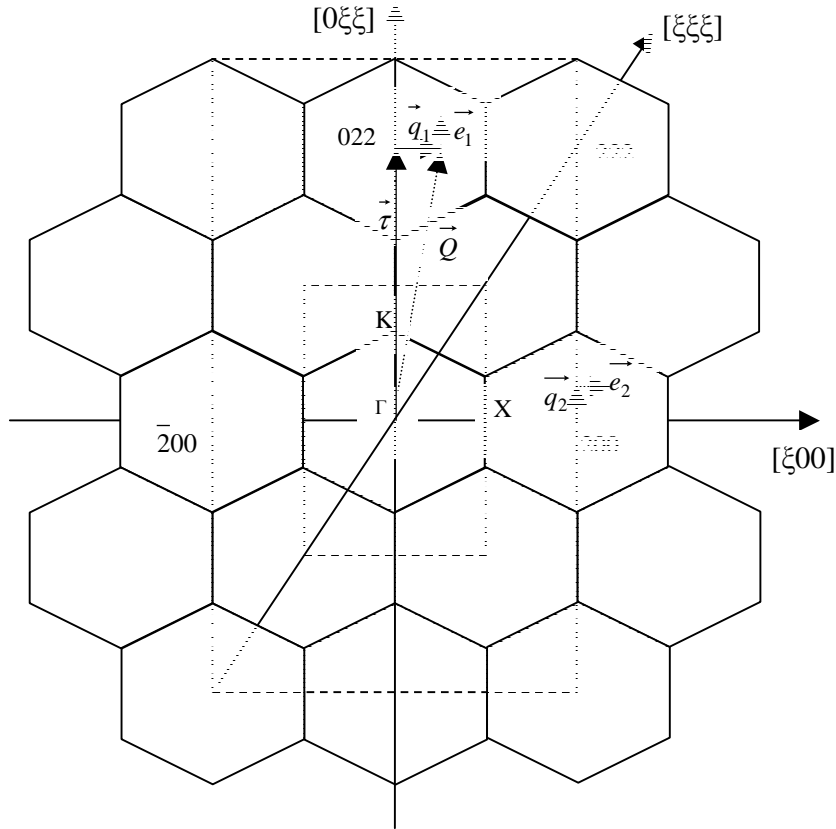


Figure III.17 : Représentation de la zone de Brillouin exploré lors de l'expérience de diffusion inélastique à Q constant réalisée, d'une part sur le spectromètre 3 axes 1T1 au L.L.B pour la mesure de TA $[100]$ (\vec{q}_1, \vec{e}_1) et d'autre part sur IN8 à L'I.L.L pour la mesure de TA $[011]$ (\vec{q}_2, \vec{e}_2). La zone de mesure des phonons est représenté par (\vec{q}_i). La section efficace dépendant de $(\vec{e}, \vec{Q})^2$, il faut d'une part maximiser Q et faire en sorte que la polarisation \vec{e} soit le plus colinéaire possible à \vec{Q} pour maximiser l'intensité du phonon. La raison pour laquelle on ne peut pas aller explorer un Q plus grand est due à la limite instrumentale du spectromètre utilisé.

Les figures III.18 et III.19 présentent les mesures du phonon acoustique pour différents vecteurs d'onde réduits, à l'ambiantes et à 7.45 GPa respectivement.

La mesure des courbes de dispersion réalisée sur le spectromètre 3 axes 1T1 (L.L.B) a permis de déterminer la décroissance en pression de la branche transverse acoustique $[\xi 00]$ déterminée aux points $\xi=0.14, 0.2, 0.25, 0.3$. L'extrapolation des mesures de neutrons en bord de zone est en bon accord, sur la dépendance en pression de C_{44} , avec des mesures ultrasonores [2] (cf. figure III.20).

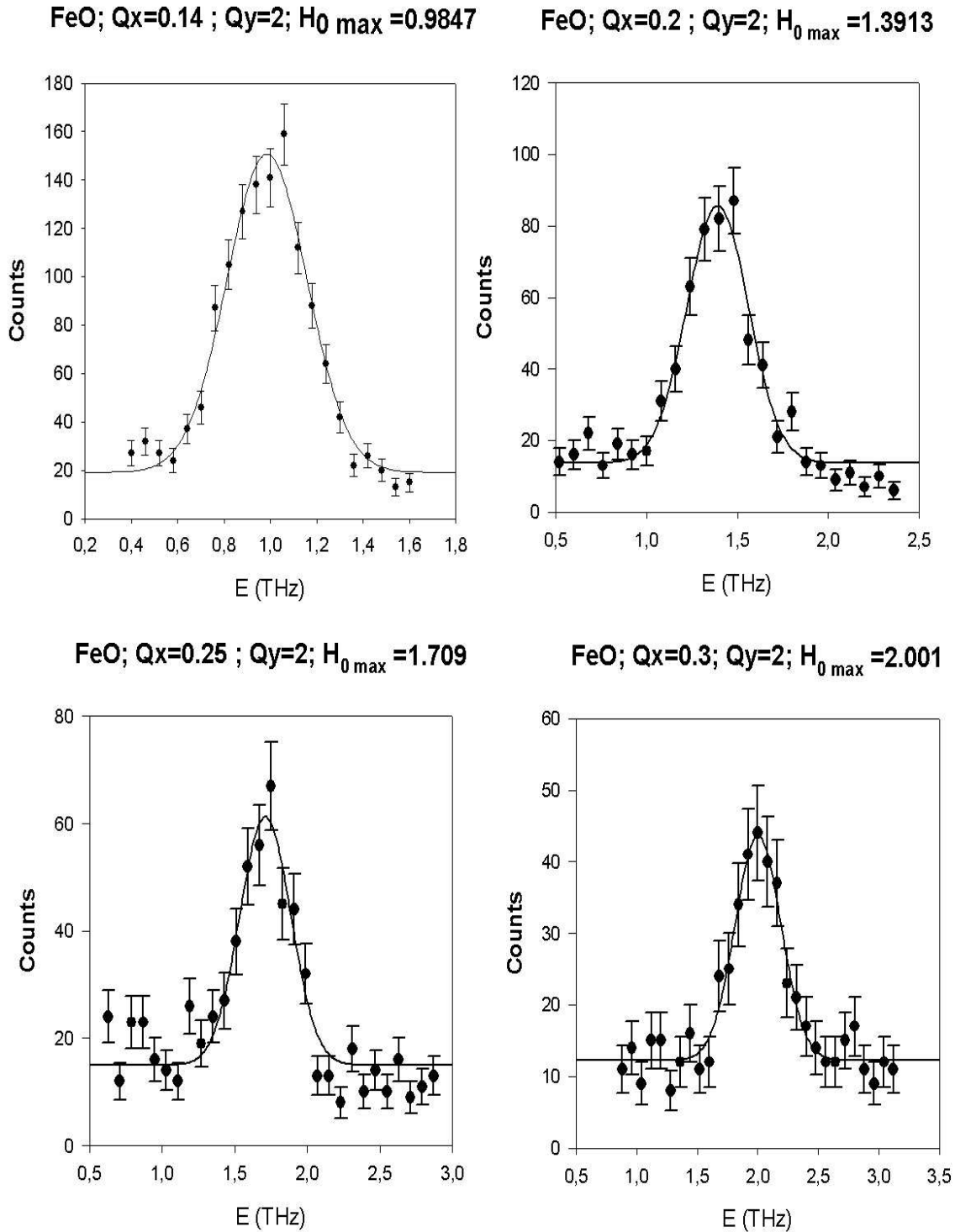


Figure III.18.: Phonons acoustique transverse de la wüstite $Fe_{0.95}O$ à l'ambiante dans la direction cristallographique $[\xi 00]$ (lié au module élastique de cisaillement C_{44}), pour quatre vecteurs d'ondes réduits $\xi=0.14, 0.2, 0.25, 0.3$. Les barres d'erreurs sont calculées comme la racine carrée du nombre de neutrons mesurés à chaque point d'énergie.

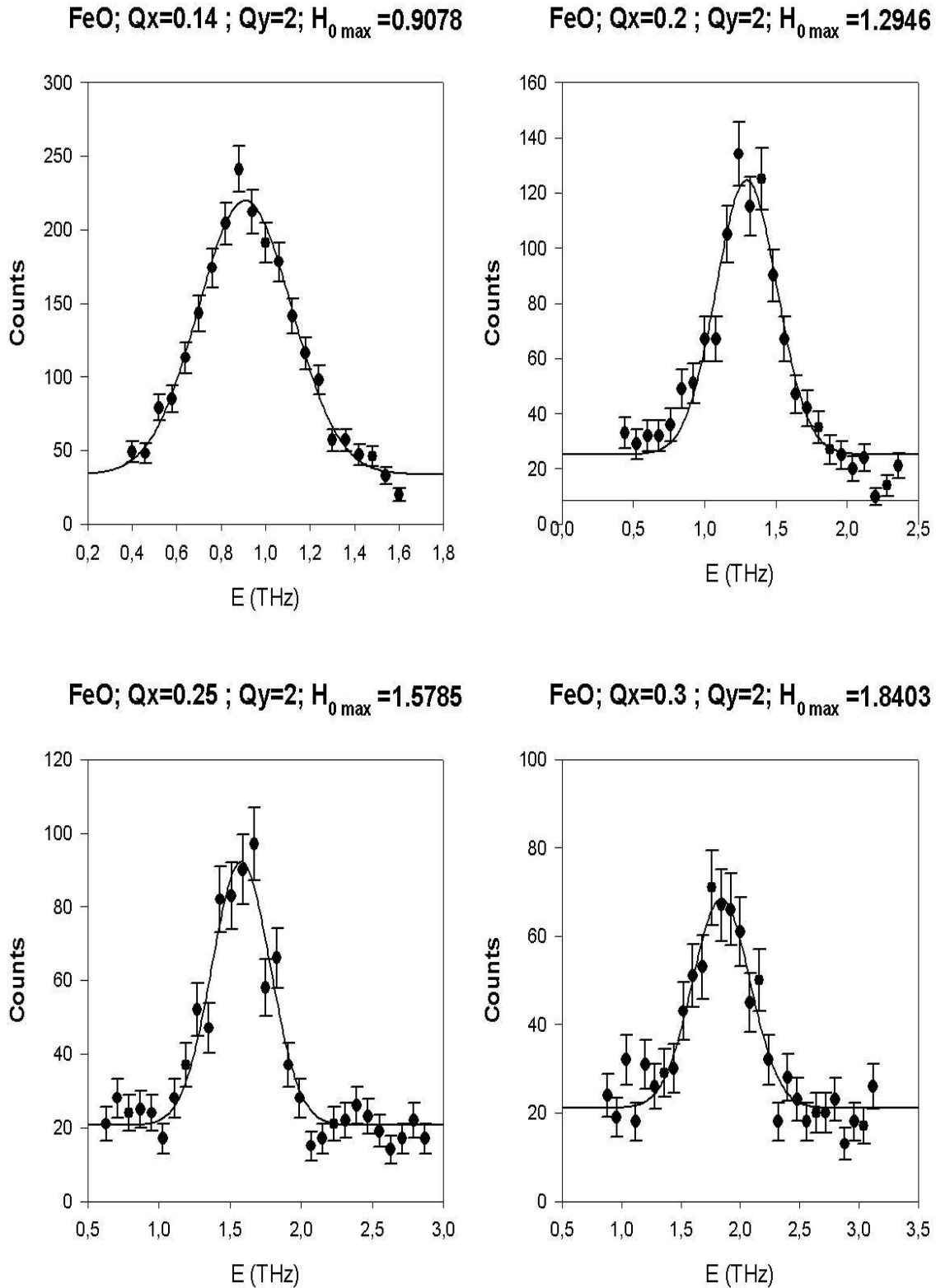
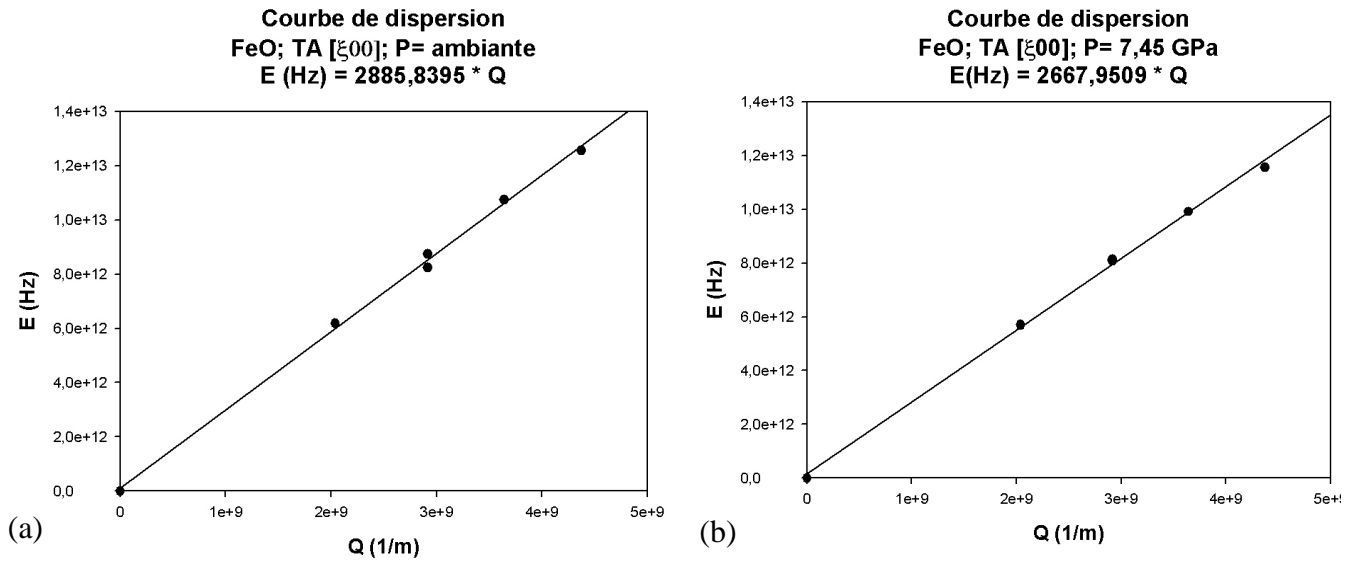


Figure III.19 : Phonons acoustique transverse de la wüstite $Fe_{0.95}O$ à température ambiante sous une pression de 7.45 GPa dans la direction $[\zeta 00]$ polarisé transversal (lié au module élastique C_{44}), pour quatre vecteurs d'ondes réduits $\zeta=0.14, 0.2, 0.25, 0.3$.



Détermination du module élastique de cisaillement C_{44} sur la Wüstite par mesure de diffusion inélastique de neutron.

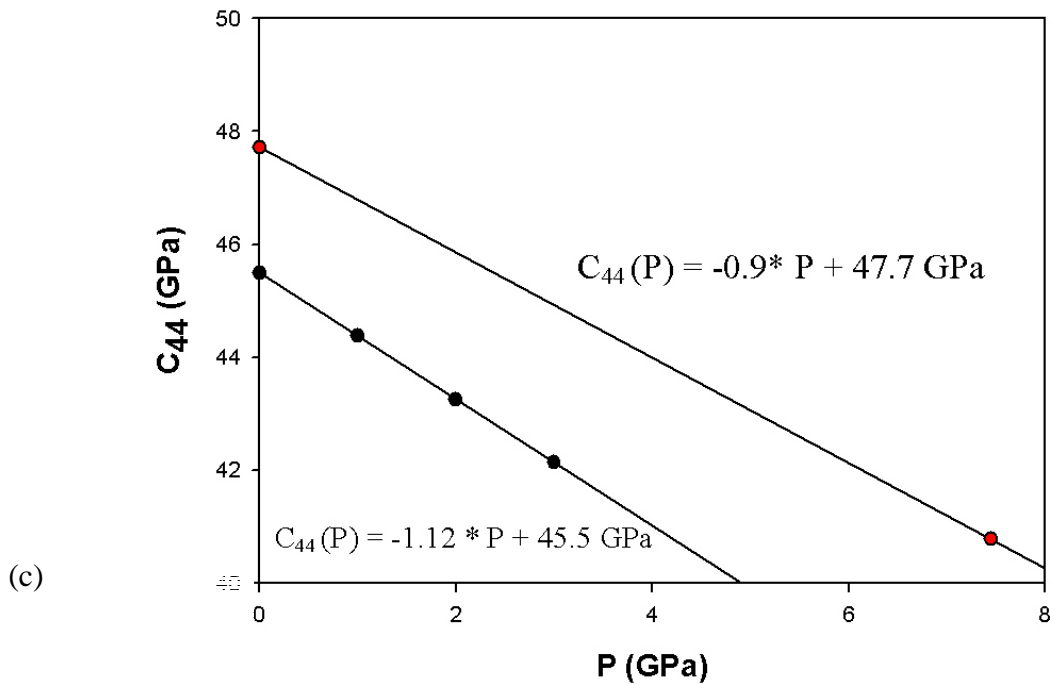


Figure III.20 : Courbes de dispersion (a et b) déduites de nos mesures de phonon à pression ambiante (a) et à 7.45 GPa (b). Cette branche acoustique décroît sur l'ensemble de la zone de Brillouin. (c) : variation de la pente du phonon TA [$\xi 00$] en Γ issue des présents travaux, comparée aux mesures ultrasonores issues de [2]. Bien que la mesure absolue de module acoustique ne soit pas comparable en précision entre les deux techniques la variation en pression de C_{44} est tout à fait comparable.

Les mesures réalisées sur le spectromètre IN8 à L'I.L.L (Grenoble) ont permis d'étudier la branche acoustique transverse [$\xi \xi 0$] reliée à $C' = 1/2(C_{11} - C_{12})$. Les mesures de ce phonon au point $\xi = 0.15$, sont présentés sur la figure III.21,

sur laquelle on voit qu'elle augmente jusqu'à environ 9 GPa, pour décroître pour des pressions supérieures. Cette décroissance était attendu puisque la branche TA $[\xi\xi0]$ et la branche TA $[\xi00]$ sont reliés, en milieu de zone de Brillouin, à la même combinaison de modules élastiques (soit C_{44}).

Le temps d'accumulation pour chaque spectre se situe entre 10 et 20 mn. La décroissance d'intensité du phonon sous pression est due à la diminution de l'espace entre les enclumes de la presse Paris Edimbourg.

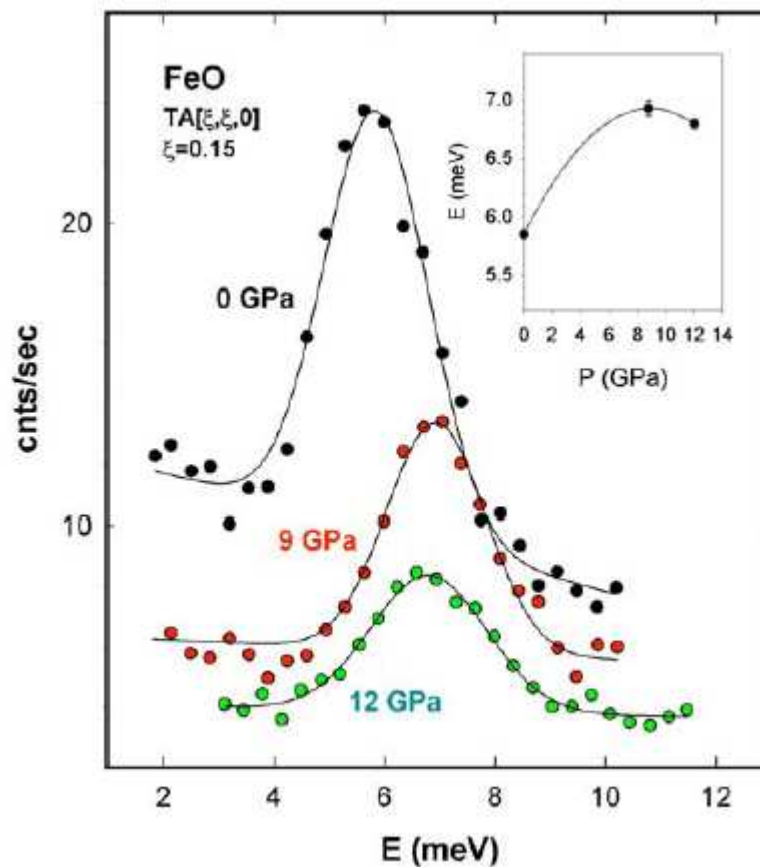


Figure III.21 : Variation sous pression du phonon acoustique transverse suivant la direction $[110]$ mesuré au point $\xi=0.15$ à 0, 9 et 12 GPa. Ces mesures ont été effectuées sur l'instrument IN8 de l'I.L.L. La ligne pleine dans l'encadré en haut à droite constitue simplement une aide à la visualisation.

Conclusion.

Les trois modules élastiques indépendants de la magnétite ont été mesurés par réflexion ultrasonore à l'ambiante et sous haute pression et haute température, avec le montage expérimental développé au cours de ce travail de thèse. La dépendance en pression des modules d'élasticité du deuxième ordre est positive (dans la gamme de pression 0-6 GPa) et ce sur chaque isotherme étudiée (ambiante, et 100°C). La dépendance en température des modules élastiques, sur les deux isothermes étudiées, est négative. Le module d'incompressibilité et sa dépendance en pression ont été calculés par un ajustement d'une équation d'état de Murnaghan et confirme les résultats précédents.

Les mesures ultrasonores sur la wüstite à température ambiante et sous pression sont en bon accord avec une étude précédente [2]. On constate une dépendance positive en pression (1.5-2 GPa) et une dépendance négative en température (ambiante à 200°C) du module élastique de compression C_{11} . Les mesures neutroniques sur les modules de cisaillements C' et C_{44} de ce composé montrent un comportement anormal, avec une dépendance négative en pression (dès pression ambiante pour C_{44} et à partir de 9 GPa pour C'). Ce comportement anormal est probablement un phénomène pré transitionnel à la transition para - antiferromagnétique de la wüstite qui se situe vers 12 GPa.

Références au Chapitre III.

- [1] J. Berger, J. Berthon, A. Revcolevschi, E. Jolles, Elastic constants of $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ single crystals, *Journal of the American Ceramic Society*, **64**, n°11, 1981.
- [2] I. Jackson, S. K. Khanna, A. Revcolevschi, J. Berthon, Elasticity, shear mode softening and high pressure polymorphism of wüstite Fe_{1-x}O , *Journal of Geophysical Research*, **95**, B, 21671 (1990)
- [3] G. Berger, A. Revcolevschi, Growth of Wüstite (Fe_{1-x}O) crystals of various stoichiometry, *Journal of Crystal Growth*, **47**, 736 (1979)
- [4] P.W. Bridgman, Compressibility of fourteen natural crystals, *American Journal of Science*, **10**, 483 (1925)
- [5] M.S. Doraiswami, Elastic constants of magnetite, pyrite and chromite, *Proceedings of the Indian Academy of Science*, **section A25**, 413 (1947)
- [6] H.K. Mao, T. Takahashi, T. Basset et al, Isothermal compression of magnetite to 320 kbars and pressure induced phase transformation, *Journal of Geophysical Research*, **79**, 1165 (1974)
- [7] D.R Wilburn, W.A. Basset, Isothermal compression of magnetite (Fe_3O_4) up to 70 kbars under hydrostatic conditions, *High Temperature High Pressure*, **9**, 35 (1977)
- [8] R.M. Hazen, L.W. Finger, R.L. Ralph, Iron oxides at high pressure: a re-evaluation of the polyhedral bulk modulus-volume relationship, *EOS*, **62**, 416 (1981)
- [9] L.W. Finger, R.M. Hazen, A.M. Hofmeister, High pressure crystal chemistry of spinel (MgAl_2O_4) and magnetite (Fe_3O_4): comparisons with silicates spinel, *Physics and Chemistry of Minerals*, **13**, 215 (1986)
- [10] N. Nakagiri, M.H. Manghnani, L.C. Ming et S. Kimura, Crystal structure of magnetite under pressure, *Physics and Chemistry of Minerals*, **13**, 238 (1986)
- [11] J. Staun-Olsen, L. Gerward, E. Hinze et J. Kremmler, High pressure High temperature study of magnetite using synchrotron radiation, *Materials Science forum*, 166 (1994)

- [12] A. 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, *Physical Review letters*, **80**, 2157, (1998)
- [13] G. Kugel, C. Carabatos, B. Hennion, B. Prevo, A. Revcolevschi, D. Tochetti, Lattice Dynamics of Wüstite (FeO), *Physical Review B*, **16**, 378 (1977)
- [14] R.F.S Hearmon, The elastic constants of crystals and other anisotropic materials, *Landolt Börnstein Tables*, **III/18**, 154 (1984)
- [15] D. Lheureux, Thèse de l'université Paris VI (2000)
- [16] D. L., Decker, *Journal Appl.Phys.*, **36**, 157, (1957)
- [17] <http://www.ens2m.fr/lcep/fr-lcep/indexfr.html>
- [18] G. Kugel, Thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg (1976)

Conclusion

L'objectif de ce travail de thèse a été de mettre en place un dispositif expérimental permettant la mesure de vitesse d'onde ultrasonore dans un échantillon contraint et chauffé dans la presse Paris Edimbourg.

Une modélisation numérique de l'environnement thermique de l'échantillon a été réalisée par un calcul utilisant la méthode des éléments finis avec le logiciel Modulef. Cette simulation avait pour but de réduire les gradients thermiques au sein du volume expérimental, le calcul a conduit à une modification de la géométrie du four et des contacts et de réduire par un facteur 10 les gradient thermiques par rapport à la configuration initiale.

L'appareillage basse pression B18, a été utilisée ici pour les mesures ultrasonores en pression hydrostatique. la gamme de pression accessible (0-1GPa) étant trois fois supérieure à l'appareillage utilisé jusqu'à ce travail de thèse dans notre laboratoire. Les mesures à basse pression et sous température n'ont pu être réalisées durant ce travail de thèse. Il serait important de développer, à l'avenir, un système de chauffage dans l'appareillage basse pression B18. Ce développement technologique, permettrait une mesure en basse pression hydrostatique et en température des propriétés élastiques, nécessaires à la détermination absolue sous haute pression et haute température de la densité, des modules élastiques et du module d'incompressibilité.

Les mesures ultrasonores des trois modules élastiques de la magnétite, en basse pression hydrostatique (1 GPa) puis sous haute pression (6 GPa) et haute température (de température ambiante à 200°C) ont permis la détermination des trois modules élastiques et de la densité en fonction de la pression et de la température.

De même sont présentées, pour la wüstite, des mesures ultrasonores en pression (6 GPa) et en température (200°C) du module de compression C_{11} avec la nouvelle configuration HP-HT de la presse Paris Edimbourg.

Les mesures ultrasonores à température ambiante, sur FeO comme sur Fe_3O_4 , réalisées avec ce montage original à haute pression et haute température sont en bon accord avec la littérature, ce qui valide la cellule développée dans le présent travail.

Le comportement anormal en pression des modules de cisaillements C_{44} et C' de la wüstite mesuré par diffusion inélastique de neutrons est interprété comme un phénomène pré-transitionnel à la transition para-antiferromagnétique. Il serait important dans un futur projet d'effectuer des mesures ultrasonores sur ces modules de cisaillement et ce jusqu'à environ 10 GPa afin de visualiser précisément l'amollissement de ceux-ci, l'effet de la température sur cette transition pourrait être étudié avec la nouvelle cellule présentée ici.

Il semble possible à l'avenir d'élargir la gamme de pression accessible pour ces expériences ultrasonores en diminuant la taille de l'échantillon et du volume expérimental. De plus un nouvel outil puissant pour la génération de pression est actuellement développé au laboratoire : la T-Cup, qui permettra

d'atteindre, pour des échantillons de tailles millimétriques, des pressions de l'ordre de 30 GPa. La possibilité d'adapter sur la T-Cup un système de chauffage similaire à celui présenté dans ce travail de thèse et un dispositif ultrasonore ouvre la perspective de mesure d'élasticité de grande précision sur une large gamme de pression et de température. Une modélisation numérique des aspects mécanique et thermique de la presse et du volume expérimental permettra une conception adaptée et performante. Les isothermes explorées ici (jusqu'à 200°C) ne sont pas la limite instrumentale du montage haute pression haute température développé ici, puisqu'il a permis de chauffer l'échantillon jusqu'à 600°C, et il est certainement possible de chauffer aux environs de 1000°C sans altérer la qualité mécanique du joint et du volume expérimental. La limitation, pour les mesures ultrasonores sous haute pression et haute température, vient ici de la faible intensité et de la faible définition des échos ultrasonores de l'échantillon sous conditions extrêmes.

Annexes I et II:
**Présentation des grands instruments
utilisés.**

Introduction

Les grands instruments tels qu'une source de rayonnement synchrotron ou un réacteur pour la production de neutrons sont des outils inégalables pour la caractérisation de nombreuses propriétés physiques de la matière en général, et particulièrement pour les mesures *in-situ* des changements structuraux ou électroniques provoqués par la pression ou la température. La plupart des expérimentations optiques pour une mesure *in-situ* sous conditions extrêmes (comme la diffusion Brillouin) nécessitent un échantillon transparent. Pour les oxydes de fer (qui sont opaques : noir brillant pour la magnétite et gris brillant pour l'hématite) que nous nous proposons d'étudier avec le nouvel appareillage développé au cours de ce travail de thèse, l'utilisation des grands instruments s'est donc imposé. Nous avons utilisé la diffraction de rayon X en dispersion d'énergie et la diffusion inélastique de neutrons. Nous aborderons donc pour les deux grands instruments évoqués les caractéristiques physiques de base ainsi que leurs applications spécifiques dans le champ de la matière condensée en conditions extrêmes de pression et de température.

A.I La diffraction X sous rayonnement synchrotron.

Dans la première partie de cette annexe, nous présenterons les principes fondamentaux sous-tendant la technique expérimentale la plus utilisée dans cette étude, à savoir la diffraction de rayons X en dispersion d'énergie (ligne DW11, L.U.R.E, Orsay). La ligne de lumière BM29 (E.S.R.F, Grenoble) a aussi été utilisée pour la diffraction de rayons X en dispersion d'énergie. Les caractéristiques de cette ligne de lumière seront évoquées plus brièvement. Les procédures de mise en place et de traitements des données seront présentées après un bref rappel historique et théorique du rayonnement synchrotron.

A.I.1 Le rayonnement synchrotron.

A.I.1.1 Introduction.

En 1895, G.C. Röntgen découvre un mystérieux rayonnement capable de passer à travers le corps humains. Du fait de leur nature inconnue, il appelle ce rayonnement X. Les rayons X sont en fait des ondes électromagnétiques dont le spectre fréquentiel se situe entre la lumière ultraviolette et les rayons gamma (Figure A.I.1). Leur longueur d'onde est comparable aux distances inter atomiques, ce qui en fait donc une sonde privilégiée pour étudier les structures de la matière à l'échelle atomique.

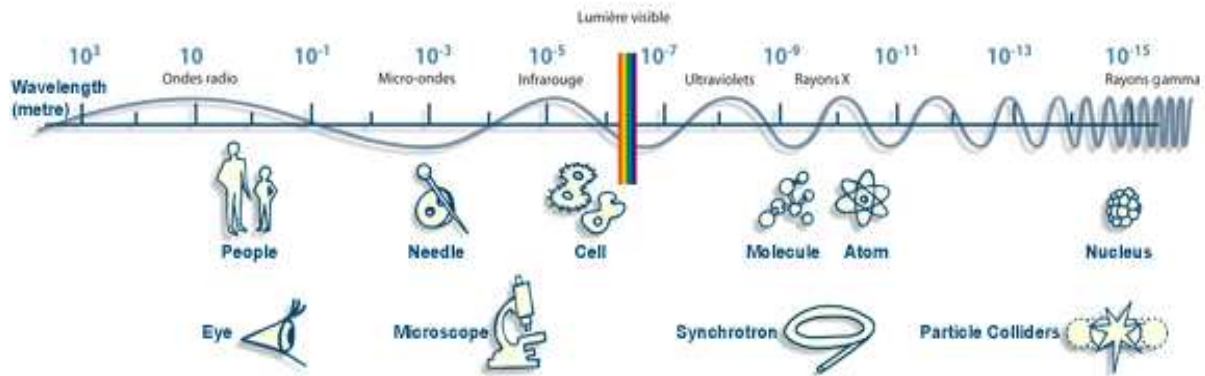


Figure A.I.1 : Spectre des longueurs d'onde en comparaison des moyens de perceptions et de productions.

La brillance est une grandeur caractéristique du mode de production des rayons X et est proportionnelle au nombre de photons émis par unité de surface. Les synchrotrons de 3^{ème} génération comme l'E.S.R.F sont 10^{12} fois plus brillant que les anodes tournantes. La figure A.I.2 présente l'évolution des sources de rayons de X en terme de brillance en fonction des années.

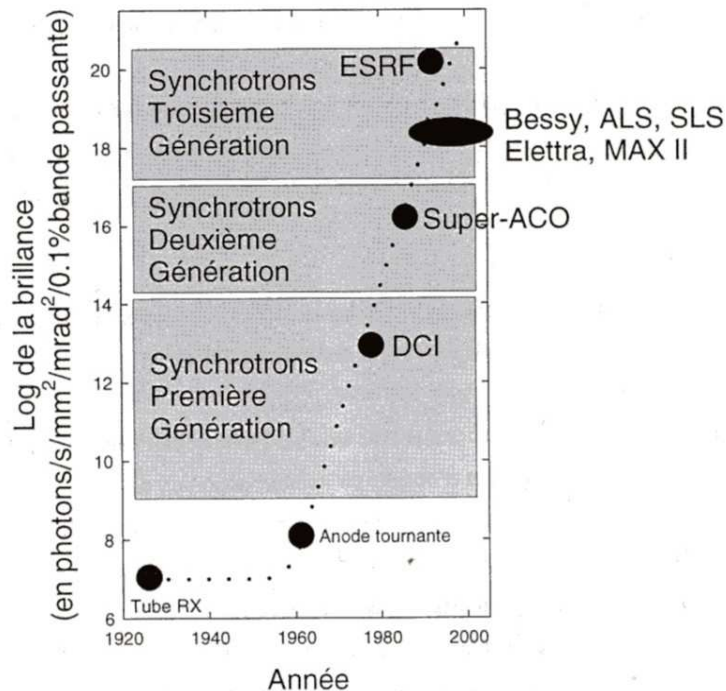


Figure A.I.2 : Evolution des sources de rayons X en terme de brillance [10].

A la fin du 19^{ème} siècle Liénard, Wieckert et Schott démontrent que toute particule chargée soumise à une accélération émet un rayonnement électromagnétique. Lorsque la vitesse des particules est petite devant celle de la

lumière, les ondes émises sont sphériques. Par contre, quand elles deviennent relativistes, l'onde est émise dans un cône d'autant plus fermé que la vitesse est proche de celle de la lumière. Le rayonnement est émis tangentiellement à l'orbite des particules relativistes accélérées (à une vitesse proche de celle de la lumière) et dans la direction de leur déplacement. La divergence angulaire du faisceau émis se formalise en $1/\gamma$. Elle est fonction de la masse et de l'énergie des particules relativistes utilisées, d'après la formule : $\gamma = E/mc^2$, où E est l'énergie des particules, m leur masse, et c la vitesse de la lumière dans le vide. On constate que pour réduire la divergence du faisceau il faut maximiser γ , ce qui revient à minimiser la masse et maximiser l'énergie. En pratique et étant donné leur faible masse, seuls les positrons et les électrons sont utilisés pour produire du rayonnement synchrotron.

Le rayonnement synchrotron à la sortie de l'anneau de stockage est polychromatique (faisceau 'blanc') avec une répartition de l'énergie centrée sur l'énergie dite critique E_c (de sorte que la moitié de l'énergie totale rayonnée est inférieure à E_c et l'autre moitié supérieure). L'énergie critique est donnée par :

$$E_c \cong 0.665BE^2 \quad \text{E.A.I.1}$$

Où E est l'énergie des particules en GeV, B est le champ magnétique en Tesla, E_c est donnée en keV. On note que plus l'énergie des particules et/ou le champ magnétique appliqué sont élevés plus le spectre des longueurs d'onde est déplacé vers les grandes énergies, donc vers les courtes longueurs d'onde.

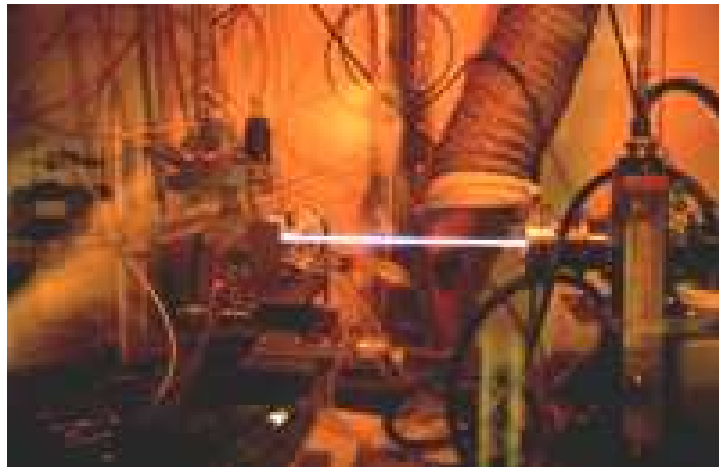


Figure A.I.3 : Banc d'expérience utilisant le rayonnement synchrotron. On distingue en blanc le faisceau incident collimaté en amont de la cellule portant l'échantillon [8].

A.I.1.2 La production du rayonnement synchrotron.

Des électrons de très haute énergie sont d'abord émis dans un pré-injecteur linéaire (par exemple le LINAC, qui était l'accélérateur linéaire du LURE et qui servira de pré-accelérateur dans le projet SOLEIL) qui leur fait subir une première accélération puis courbe (booster, E.S.R.F et SOLEIL) qui les amène à leur énergie finale. Les électrons sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage où ils vont tourner pendant des heures en émettant le rayonnement utilisé pour les études de caractérisation (Figure A.I.4). Dans l'anneau de stockage les particules relativistes circulent dans un vide poussé. Cette chambre à vide permet de réduire les interactions entre les électrons (ou les positrons) et les atomes de gaz résiduels et ainsi d'améliorer la durée de vie des faisceaux. L'anneau de stockage comporte de nombreux éléments magnétiques nécessaires à la production d'un tel rayonnement :

- Les aimants de courbure permettent de courber la trajectoire des particules relativistes en arc de cercle et de leur donner une accélération centripète (obtention d'un rayonnement synchrotron).

- Les cavités radiofréquences permettent de redonner aux faisceaux l'énergie perdue par émission, par application d'un champ longitudinal périodique de plusieurs dizaines de kV. Ce sont elles qui déterminent le regroupement des particules en paquets. Pour exemple, l'E.S.R.F possède des cavités radiofréquences de 350 MHz ce qui compte tenu de la circonférence de l'anneau de stockage (environ 1 km) conduit à un remplissage maximum de 992 paquets de particules.

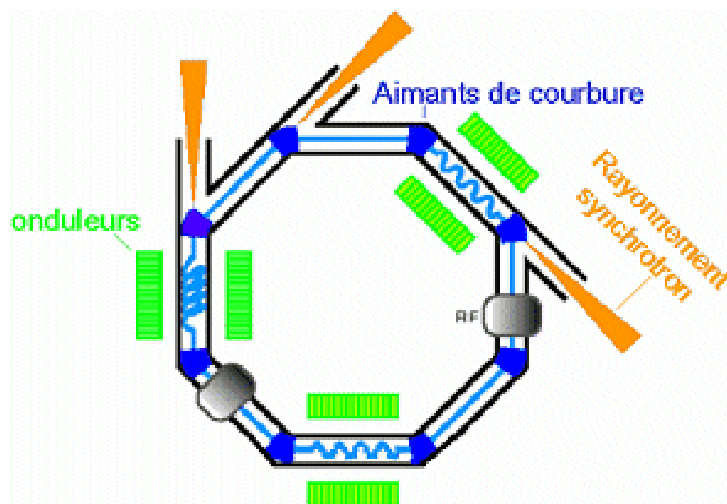


Figure A.I.4 : Schéma de principe de l'anneau de stockage et de ses divers éléments d'insertion, les ondulateurs en vert, les cavités radiofréquences en gris, les aimants de courbure en bleu. Le rayonnement synchrotron est émis tangentiellement à l'anneau dans des lignes de lumière et est indiqué en orange sur cette figure.

- Les éléments d'insertion sont des structures magnétiques périodiques comme les wigglers ou les onduleurs. Ils sont placés sur les sections droites des anneaux de stockage des synchrotrons et permettent de produire localement des champs magnétiques alternés très élevés modifiant la trajectoire des particules en une courte oscillation spatiale (Figure A.I.5). Ceci génère du rayonnement synchrotron et un décalage de l'ensemble du spectre vers les hautes énergies. Ainsi, l'énergie critique peut être multipliée par un facteur quatre à l'aide d'un wiggler. Les wigglers et les onduleurs n'ont pas exactement la même fonction.

En effet en passant dans un wiggler, les électrons décrivent des ondulations prononcées et émettent un rayonnement comparable à celui émis dans un dipôle ; c'est une lumière continue, c'est-à-dire qui comprend tout le spectre et s'étend de l'infrarouge aux rayons X durs, en passant par le visible et les ultraviolets. Cependant, cette lumière est décalée vers les hautes énergies par le champ magnétique intense. Un wiggler est un montage de dipôles en série ce qui a pour effet d'augmenter aussi l'intensité du rayonnement.

A la différence du wiggler, dans un onduleur, les électrons s'écartent très peu d'une trajectoire rectiligne -on dit qu'ils "godillent"- et émettent un rayonnement à des longueurs d'onde bien précises. On parle ici d'un spectre de raies. L'énergie des raies est ajustée en variant le niveau de champ magnétique de l'onduleur. La lumière émise depuis un onduleur est extrêmement brillante : un très grand nombre de photons peut être concentré sur une toute petite surface de l'échantillon. Cela autorise des échantillons très petits (échelle de moins d'un micron, essentielle pour les nanotechnologies par exemple), des échantillons très dilués (polluants dans l'environnement, ...) et des mesures très rapides (quelques picosecondes), comme pour l'étude des réactions chimiques ou l'étude des mouvements des protéines.

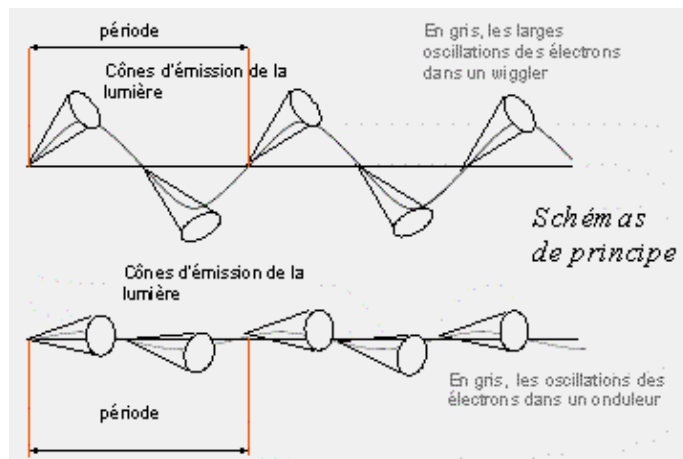


Figure A.I.5: Schémas de principe des éléments d'insertion utilisés sur les synchrotrons de troisième génération. La figure du haut représente l'oscillation spatiale des particules relativistes générée par un wiggler, celle du bas par un onduleur et ce pour une même période [8].

A.I.2 La diffraction de rayons X.

Dans ce travail de thèse le rayonnement synchrotron a été utilisé pour ses capacités de diffraction par la matière. La diffraction est la diffusion cohérente et élastique du rayonnement par la matière. La loi de Bragg (E.A.I.2) exprime la condition d'interférences constructives nécessaire à la diffraction d'un faisceau de photons.

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda = \left(\frac{hc}{E} \right) \quad \text{E.A.I.2}$$

Où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire du plan diffractant d'indice de Miller (hkl), 2θ est l'angle entre le faisceau diffracté et le faisceau incident, λ est la longueur d'onde du faisceau incident. L'équivalence en énergie de la longueur d'onde du faisceau incident est donnée dans la deuxième partie de la condition de Bragg, avec h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière dans le vide, et E l'énergie du faisceau de photons X. On voit clairement que cette loi de diffraction comporte deux paramètres modulables expérimentalement : θ et E (ou λ), d_{hkl} étant une caractéristique du matériau diffractant, h et c sont des constantes.

Il en découle, pour les échantillons sous forme de poudre, deux procédures expérimentales distinctes :

- Soit θ est fixé et E est variable, c'est ce qui s'appelle la diffraction en dispersion d'énergie.
- Soit E est fixée et θ est variable, dans ce cas la diffraction est appelée dispersion angulaire.

A.I.2.1 La diffraction X en dispersion d'énergie.

A.1.2.1.1 La ligne de lumière DW11.

Les expériences de diffraction de rayons X en dispersion d'énergie ont principalement été réalisées au cours de cette thèse sur la ligne DW11, dédiée à ce type de mesures, du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E) à Orsay. Le faisceau de cette ligne de lumière (émise par un wiggler) est polychromatique. Le faisceau est d'abord collimaté par des fentes refroidies pour en limiter l'intensité, puis par des fentes en carbure de tungstène. La cellule est ensuite positionnée, l'angle de diffraction est alors

déterminé par des fentes arrière et le détecteur situé en aval de la cellule à un angle fixé à 2θ (l'angle de diffraction est alors θ). Un schéma de principe est présenté sur la figure A.I.6. La loi de Bragg conditionne la diffraction d'un plan $(h\ k\ l)$ à la présence d'un nœud hkl (dans le réseau réciproque) sur la sphère de rayon $1/\lambda$ (cette sphère est appelé sphère d'Ewald). Le faisceau étant polychromatique l'énergie de celui-ci est comprise entre E_{\min} et E_{\max} , les sphères d'Ewald susceptibles d'être mises en jeu pour la diffraction sont de rayons compris entre $1/\lambda_{\max}$ et $1/\lambda_{\min}$.

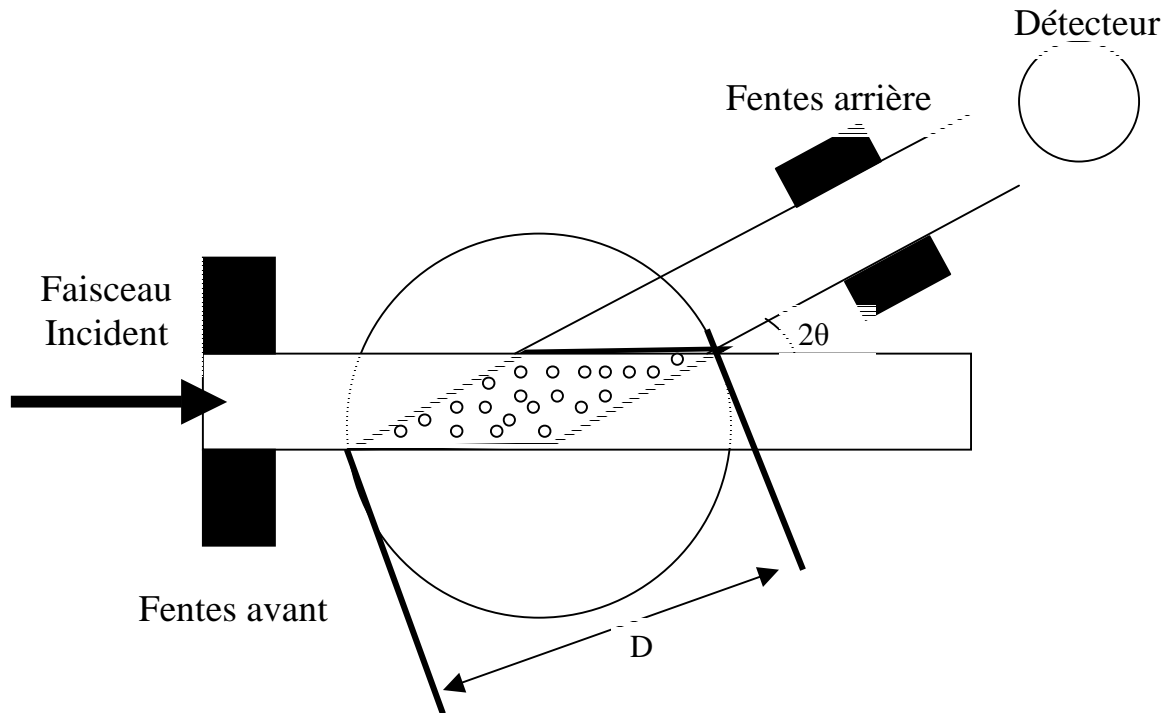


Figure A.I.6 : Schéma de principe du losange de diffraction. L'environnement du matériau diffractant est en général plus complexe il est essentiel de bien centrer le losange de diffraction sur le seul matériau d'étude. Cela est possible grâce à la motorisation des fentes avant et arrière du banc d'expérience et de la cellule.

La figure A.I.6 montre la nécessité d'un positionnement précis du losange de diffraction (intersection des faisceaux incidents et diffractés) de manière à ne 'voir' que l'échantillon d'étude. La procédure d'alignement permettant de centrer le losange de diffraction est relativement simple. Dans notre cas c'est sur la poudre de sel compacté que l'on centre le losange de diffraction afin de mesurer la pression *in-situ* (cf. géométrie du volume expérimental dans le chapitre I). Pour placer l'échantillon dans le faisceau incident on utilise une photodiode placée en aval de la presse Paris-Edimbourg. On mesure ainsi la transmission du faisceau pendant que la presse est mue par des moteurs. On peut ainsi voir de quel côté le thermocouple est placé (et ainsi de voir s'il est bien en contact avec l'échantillon) et de quel côté du volume expérimental il y a le plus de place pour centrer le losange de diffraction. La procédure d'alignement et ses deux principales étapes (spectres de transmission suivant les deux directions

perpendiculaires au faisceau, Y et Z) peuvent être plusieurs fois renouvelées de manière à trouver le meilleur positionnement de la presse.

Les derniers réglages se font pour optimiser le ‘tirage’, i.e suivant l’axe du faisceau X, ce qui est essentiel pour une bonne définition du losange de diffraction sur l’échantillon. Le banc du détecteur et la cellule (suivant l’axe du faisceau) sont déplacés afin d’optimiser le signal et l’angle de diffraction. Les fentes arrière sont ensuite peu à peu fermées afin de trouver le meilleur compromis entre l’intensité du faisceau diffracté et une bonne définition du losange de diffraction.

La photodiode est toujours en place au cours de la montée en pression et en température de manière à pouvoir se recentrer en permanence sur l’échantillon. En effet les effets de dilatation et de fluage du volume expérimental dus aux changements de conditions thermodynamiques modifient légèrement la géométrie de celui-ci. La procédure d’alignement est alors effectuée à chaque point expérimental (P, T) grâce à la photodiode. Elle permet aussi de contrôler la distance entre les enclumes et d’avoir un autre moyen de contrôle (*i.e* autre que la mesure de la pression interne) de la bonne tenue mécanique du joint.



Figure A.I.7 : Dispositifs de la station de diffraction X en dispersion d'énergie au L.U.R.E (ligne DW11). 1 : détecteur Germanium ; 2 : porte cellule et empilement des moteurs ; 3 : fentes arrière ; 4 : Presse Paris Edimbourg ; 5 et 6 : fentes avant ; 7 : fentes refroidies ; 8 : capillaire d'arrivée d'huile de compression, 9 : photodiode.

Sur la figure A.I.7 on voit une série de collimateurs placés en amont de la presse Paris Edimbourg. En effet le faisceau blanc avant d'arriver sur l'échantillon est collimaté par des fentes horizontales et verticales. Ces collimateurs sont généralement des blocs à forte absorption de rayons X (en CW : carbure de tungstène). Pour nos expériences le faisceau incident était généralement collimaté à $50 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Le détecteur solide permettant la mesure à la fois de l'énergie et du nombre de photons en aval de l'échantillon, est un cristal semi-conducteur. Plusieurs types de cristaux sont généralement utilisés : Ge de haute pureté ; Ge(Li) ; et Si(Li). Ces cristaux constituent les 3 grands types de semi conducteurs utilisés comme détecteur solide dans les expériences de diffractions de rayons X. Sur la ligne DW11 du LU.R.E on utilise un détecteur en germanium qui est constamment refroidi par un cryostat à azote liquide, ce qui permet de réduire le bruit de fond de l'appareil. Il est à noter qu'il est aussi motorisé sur un bras rotatif lui permettant un déplacement angulaire en 2θ (environ 30 degrés).

La propriété physique mise en jeu dans ce type de détecteur est l'effet photoélectrique. Le photon X qui arrive sur le solide crée des paires électron-trou dont le nombre est directement proportionnel à l'énergie de celui-ci. Une visualisation de ces mesures sous forme d'histogramme se fait sur un écran d'ordinateur connecté au détecteur. Cet histogramme se présente sous la forme d'un spectre d'énergie (figure A.I.8) dont l'abscisse est reliée aux énergies du faisceau de photons diffractés et l'ordonnée à l'intensité (i.e le nombre de photons arrivant sur la surface du détecteur solide) accumulée sur ces énergies.

Dans un premier temps (avant l'alignement de la cellule décrite plus haut) une diffraction sur un élément simple (Cu, Mo, Ag, ...) est réalisée et ce pour deux principales raisons. Elle permet de calibrer le détecteur solide à l'aide des raies de fluorescences caractéristiques des éléments irradiés, et permet d'évaluer rapidement l'angle de diffraction θ que l'on se fixe au début de chaque série d'expériences. La détermination de l'angle de diffraction est effectuée, une fois la presse mise en place, par la diffraction sur la poudre de NaCl servant de calibrant de pression (cf. figure A.I.8). En effet à partir de la position en énergie des raies de diffraction de la poudre de chlorure de sodium, issue du spectre réalisé dans les conditions ambiantes de pression et de température, on obtient l'angle θ défini pour chaque raie (typiquement entre 5 et 10 raies de diffraction sont habituellement mesurables) par la condition de Bragg :

$$\theta_{hkl} = \sin^{-1} \left(\frac{hc}{2E_{hkl(\text{observé})}} \frac{1}{d_{hkl(\text{connue})}} \right) \quad \text{E.A.I.3}$$

Les distances inter réticulaires sont connues pour le chlorure de sodium (symétrie cubique) à l'ambiante et dans une large gamme de pression et de température [9]:

$$d_{hkl(\text{cubique})} = \frac{a_{0(\text{connue})}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{E.A.I.4}$$

La moyenne arithmétique des θ calculés sur chaque raie permet de déterminer précisément l'angle de diffraction de l'expérience avec une erreur sur la mesure de l'ordre de 0.1%.

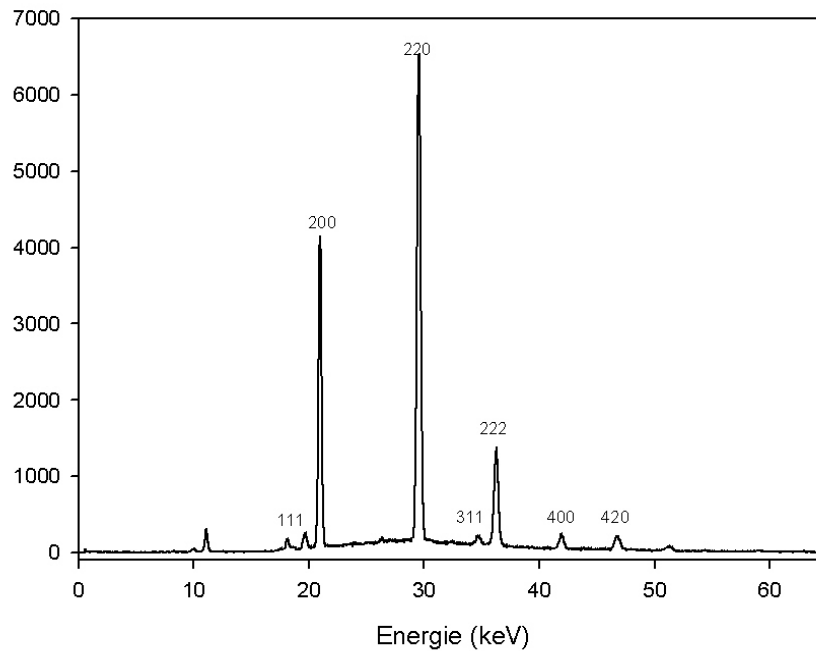


Figure A.I.8 : Spectre de diffraction de rayons X en dispersion d'énergie (DW11, L.U.R.E) sur une poudre de NaCl à l'ambiante. Les indices de Miller correspondants au plan de diffraction sont indiqués.

Le traitement des données se fait à partir des spectres d'énergie collectés pour différents points de pression et de température. Il consiste sur chaque spectre de diffraction à ajuster une fonction mathématique (la forme pseudo-Voigt a été la plus utilisée, les forme gaussienne et lorentzienne ont aussi été utilisées pour de tels ajustement) sur chaque raie de diffraction de l'échantillon (en prenant soin de ne pas prendre en compte les pics de fluorescences des matériaux présents dans le passage des faisceaux incidents et diffractés et les pics d'échappement liés au détecteur). Ces ajustements de fonctions sont effectués à l'aide de programmes tels que Peak-fit, Matlab ou Sigmaplot. Ils permettent pour chaque spectre : l'indexation des raies de diffraction et la détermination des paramètres de maille (ou du paramètre de maille dans le cas cubique de NaCl par exemple), ainsi que les erreurs associées à ces ajustements. La connaissance des paramètres de maille permet la détermination directe du volume élémentaire associé à l'échantillon.

A.1.2.1.1 La ligne de lumière BM29.

Le dispositif expérimental de la ligne BM29 de l'E.S.R.F est utilisé pour la diffraction de rayons X en dispersion d'énergie (ESXD, Energy Scan X-ray Diffraction) et pour l'absorption de rayons X, tel que l'E.X.A.F.S (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Plusieurs éléments sont alors différents d'une ligne de diffraction 'classique'. Une longueur d'onde de la lumière "blanche" provenant d'un aimant de courbure est sélectionnée par un monochromateur double. La rotation du monochromateur avec des pas angulaire très faible de l'ordre de 0.0001° permet une détermination très précise de l'énergie du faisceau incident. Il est ainsi possible de faire une série de scan en énergie de diffraction de rayons X.

Les détecteurs y sont également spécifiques (Figure A.I.7). Ils sont composés en CdZnTe, et présentent un rapport signal/bruit suffisant pour être utilisés à température ambiante et permettent ainsi la mesure de photons d'énergie allant de 10 à 60 keV. Ces détecteurs sont munis d'une fente avant qui permet de minimiser la diffraction de l'environnement de l'échantillon et d'intercepter une portion d'un anneau de Debye-Scherrer. Une photographie issue de [6] permet de visualiser ce type de détecteur (figure A.I.9). Ils consistent en de multiples détecteurs solides, pouvant aller jusqu'à 7, placés en arc de cercle à des angles de diffraction fixes, comme on peut le voir sur la figure A.I.10. Ce système de détecteurs est conçu de manière modulable dans le nombre de détecteurs mis en jeu et dans la configuration spatiale, ainsi ils peuvent être placés sur un plan vertical ou horizontal au faisceau incident. Pour notre montage ultrasonore les détecteurs sont placés horizontalement (Figure A.I.10, photo de droite).



Figure A.I.9 : Détecteurs utilisés sur la ligne de lumière BM29, appelés détecteurs CZT (car composé en CdZnTe), on distingue la fente avant motorisé à gauche et la connectique permettant d'alimenter l'unité et de récupérer les informations issues de celle-ci [6].

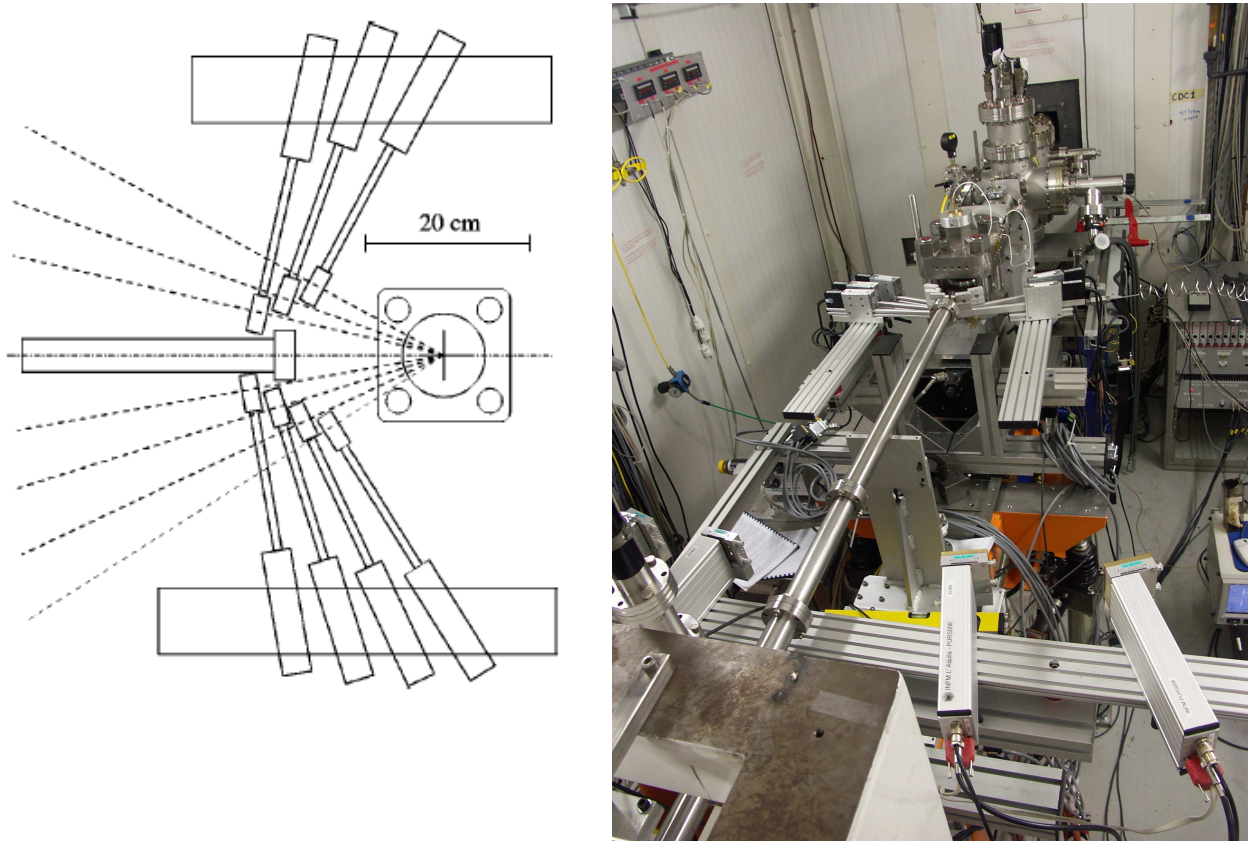


Figure A.I.10 : La figure de gauche provient de [6]. Schéma de principe pour la diffraction en balayage d'énergie sur la ligne BM29. La configuration présente 7 détecteurs solides indépendants disposés à des angles θ fixes. Sur la figure de droite est représenté le montage ultrasonore sur la ligne BM29. On distingue au premier plan les détecteurs CZT, au second plan les collimateurs et derrière ceux-ci la presse Paris Edimbourg avec le dispositif ultrasonore.

Les figures A.I.11 et A.I.12 présentent la manière dont chaque détecteur est utilisé pour la diffraction sur une poudre de NaCl. Ainsi, en utilisant la figure A.I.11 on peut se fixer une fenêtre en énergie dans laquelle on peut voir le maximum de réflexions de Bragg sur chaque détecteur mis en jeu. Sur la figure A.I.12 la raie de diffraction (220) est visualisée par le détecteur 3. Chaque détecteur est actif. Cependant sur cette gamme d'énergie comme on peut le voir sur la figure A.I.11, aucune autre raie de diffraction ne peut être visualisée par les autres détecteurs.

Pour avoir accès au maximum de raies de diffraction il faut faire plusieurs spectres sur différentes gammes d'énergie. Il est quelquefois souhaitable que ces fenêtres d'énergie soit assez large pour pouvoir intercepter sur un spectre le maximum de pics de diffraction sur l'ensemble des détecteurs, la limitation venant du temps d'accumulation.

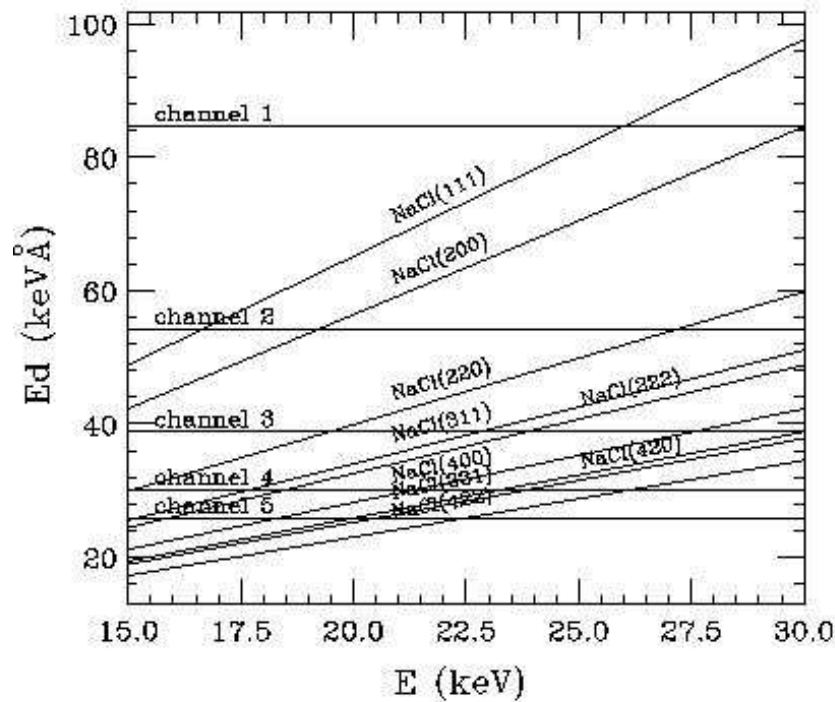


Figure A.I.11 : Diagramme représentant la gamme de vecteur d'onde accessible pour une diffraction de rayons X en énergie variable. Les lignes horizontales représentent le point de vue de chaque détecteur (à un angle 2θ fixe et distinct), les droites de pentes d_{hkl} représentent les réflexions de Bragg pour chaque plan réticulaire en fonction de l'énergie incidente.

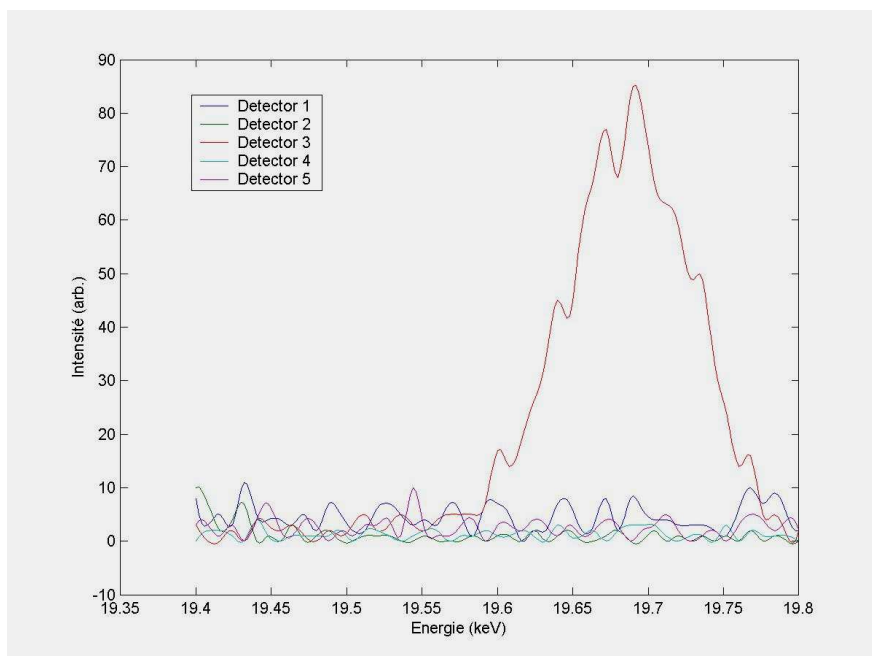


Figure A.I.12 : Spectre de diffraction réalisé à conditions ambiantes de la raie de diffraction (220) visualisée sur le détecteur 3. Aucune autre réflexion de Bragg n'est visualisable pour cette gamme d'énergie sur les autres détecteurs.

A.II Neutrons et matière condensée.

A.II.1 Généralités sur les neutrons.

Le neutron est une particule élémentaire qui a été découverte en 1932 par James Chadwick. Ses caractéristiques principales sont sa neutralité électronique et son spin 1/2. Il a été utilisé pour la première fois par Clifford Schull en 1946 (prix Nobel 1994, avec Bertram Brockhouse) pour des expériences de diffusion. Cette technique s'est depuis constamment développée pour concerner tout les aspects de la matière condensée : physique, chimie, matériaux, biologie. Il s'agit d'un outil exceptionnel du fait des propriétés uniques du neutron.

A.II.1.1 Propriétés du neutron.

Le neutron possède une charge électrique nulle, de ce fait il peut pénétrer la matière sans être freiné par la barrière coulombienne des électrons. Aussi contrairement aux rayons X qui ne voient la plupart du temps que la surface de la matière, les neutrons sondent en profondeur l'intérieur des échantillons, ce qui constitue également un atout supplémentaire dans le cas d'un environnement complexe de l'échantillon.

Le neutron est une particule et donc aussi une onde dont la longueur associée est donnée par la formule de De Broglie :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad \text{E.A.II.1}$$

Où h est la constante de Planck, m la masse du neutron et v sa vitesse.

Avec des neutrons thermalisés par un modérateur dont la température est de 300 K, leur vitesse moyenne est de 2200 m/s et leur longueur d'onde moyenne de 1.8 Å, c'est-à-dire une longueur d'onde qui est du même ordre de grandeur que les distances inter atomiques dans la matière condensée. Pour les photons, rappelons que la longueur d'onde est donnée par :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{E.A.II.2}$$

Où c est la vitesse de la lumière et ν la fréquence de la radiation. Ainsi les rayons X (avec des fréquences de 10^{17} à 10^{19}) correspondent à des longueurs d'ondes comparables aux distances inter atomiques.

L'énergie du neutron correspond à l'énergie cinétique de la particule soit :

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{h^2 k^2}{2m} \quad \text{E.A.II.3}$$

Où k est le nombre d'onde ($k = 2\pi / \lambda$), avec la formule reliant la longueur d'onde et la vitesse E.II.1, on arrive à :

$$E = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad \text{E.A.II.4}$$

Ainsi les neutrons thermiques (longueurs d'onde entre 1 et 5 Å) ont des énergies dans la gamme des meV, c'est-à-dire dans la gamme des excitations vibrationnelles de la matière condensée. Rappelons que pour les photons l'énergie est donnée par :

$$E = h \cdot \nu \quad \text{E.A.II.5}$$

Pour des rayons X de longueur d'onde 1 Å, on a une énergie de 12.4 keV, soit 6 ordres de grandeur de plus que les excitations vibrationnelles de la matière condensée. Ainsi les neutrons sont un outil pertinent permettant d'avoir accès à la fois à la structure des cristaux par des phénomènes de diffraction et à leur dynamique par spectroscopie.

Le neutron porte un spin $s = 1/2$, il lui est donc associé une fonction d'onde de spin qui agit dans un espace à 2 dimensions sous tendu par les deux vecteurs I_{+} et I_{-} . Il en résulte deux conséquences principales :

- D'une part il est possible de polariser les faisceaux de neutrons et ainsi d'analyser la polarisation des neutrons après qu'ils aient interagi avec l'échantillon. Ceci donne comme pour les rayons X toute une gamme de possibilités expérimentales.

- D'autre part le neutron porte un moment magnétique associé au spin. Ce moment interagit avec tous les champs magnétiques et en particulier ceux qui sont créés par les moments magnétiques d'origine électronique qui sont environ mille fois plus grand que lui. Cette interaction donne accès aux structures magnétiques et permet l'étude des excitations magnétiques.

A.II.2 La production de faisceaux de neutrons.

A.II.2.1 La production de neutrons.

Deux méthodes sont utilisées pour la production des neutrons. Elles font appel à deux différentes réactions : la fission et la spallation.

- La fission est une réaction qui se produit dans un réacteur. Un neutron thermique frappe un noyau ^{235}U , ce noyau devient très excité et se scinde en plusieurs fragments avec l'émission d'un nombre variable de neutrons (entre 2 et 5). L'énergie moyenne de ces neutrons est de 2 MeV.

- Un autre procédé de production de neutrons appelé la spallation, utilise comme élément déclencheur un proton de haute énergie issu d'un accélérateur qui impacte une cible composée d'atomes lourds (U, W, Hg, ...). Ces noyaux lourds éjectent alors un certain nombre de particules dont une vingtaine de neutrons ayant une énergie de quelques MeV. Les jets de protons peuvent être pulsés (ISIS, Oxford, UK) ou continus (SINQ, source de neutrons à spallation, Villigen, Suisse).

A.II.2.2 La modération des neutrons.

Les expériences de diffusion neutronique se font avec des neutrons dont l'énergie se situe entre une fraction de meV et quelques meV. Avec des neutrons produits par les méthodes évoquées succinctement plus haut, dont l'énergie est de quelques MeV, il y a 9 ordres de grandeur qu'il faut dissiper afin de pouvoir les utiliser. Cette perte d'énergie des neutrons se fait par une succession de collision avec les noyaux du modérateur. Plus les noyaux sont légers, plus les chocs sont inélastiques et plus efficace est la dissipation d'énergie. Le modérateur doit être aussi suffisamment dense pour assurer un ralentissement efficace et ne pas en outre trop absorber de neutrons. Les éléments les plus utilisés pour cette opération sont l'eau (H_2O , assez absorbant), l'eau lourde, (D_2O), le béryllium (ou son oxyde la glucine) et le graphite. Il faut en moyenne une dizaine de collisions pour ramener les neutrons à un équilibre thermique, ce qui correspond à un trajet de neutron à travers quelques centimètres d'eau ou quelques décimètres d'eau lourde.

Les modérateurs peuvent varier en température afin d'obtenir différentes vitesses et donc différentes longueurs d'ondes pour des expériences spécifiques. Ainsi des neutrons en équilibre thermique avec un modérateur à basse température (par exemple du deutérium liquide comme source froide), on

obtient des neutrons de basses énergies appelés aussi neutrons froids (moins de 10 meV). Si les neutrons sont mis en équilibre thermique avec une source (par exemple de l'eau) à température ambiante on les appelle thermiques avec une énergie de l'ordre de 25 meV. Si la source cette fois est chaude, comme un bloc de graphite chauffé à 2000°C, on produit ici des neutrons chauds (énergies supérieures à 100 meV).

A.II.2.3 L'extraction des faisceaux de neutrons.

On obtient un faisceau de neutrons en ouvrant un canal dans la protection du réacteur et dans le modérateur à travers lequel les neutrons peuvent s'échapper. Les neutrons sont donc dirigés par ce canal et leurs vitesses (ou leur longueurs d'ondes) est fonction de la température du modérateur.

A.II.2.4 La détection des neutrons.

Le neutron n'ayant pas de charge il faut pour le détecter lui faire subir une réaction nucléaire afin qu'il émette soit des particules chargées soit des photons qui eux sont détectables.

1) Les compteurs proportionnels.

Les compteurs proportionnels sont constitués d'une chambre à gaz contenant le gaz absorbant. Deux types de gaz sont usuellement utilisés, soit du BF₃ enrichi en ¹⁰B ou en ³He. Les électrons produits par cette réaction nucléaire ionisent le gaz de la chambre. Les particules chargées ainsi émises sont accélérées par une différence de potentiel de 2 à 3 kV pour amplifier le signal et ionise plus de gaz encore. Ces électrons sont alors captés par le fil d'anode.

2) Les scintillateurs.

Dans ce système de détection les neutrons sont absorbés par une couche de verre ou de plastique dopé en ⁶Li (ou en ZnS). Les particules chargées créent des excitations électroniques qui se désactivent en émettant des photons. Ces photons sont canalisés par un guide de lumière vers un photomultiplicateur pour leur détection et leur comptage ce qui permet de remonter au nombre de neutrons ayant contribué à la réaction.

3) La chambre à fission.

Cette technique est une amélioration de la chambre à gaz classique utilisée par les compteurs proportionnels. Une feuille d'uranium est fixée dans une chambre à gaz. Les particules émises dans la réaction de fission sont comptées dans la chambre à gaz.

4) Les multidétecteurs.

Lors des deux dernières décennies, l'usage des multidétecteurs s'est largement développé. En effet plutôt que de déplacer un compteur unique dans l'espace afin de pouvoir compter les neutrons diffusés à chaque angle il est beaucoup plus rentable de tapisser l'espace de surface de détection sensible. Pour ce faire des détecteurs individuels ont été utilisés dans un premier temps, les détecteurs sensibles à la position (Position Sensitive Detector ou PSD) sont apparus quelques temps après. Il existe aujourd'hui des PSD à une ou deux dimensions. Dans le cas d'un PSD à une dimension, un fil résistif permet de localiser la position du neutron absorbé. On peut multiplier ces fils résistifs en parallèle (dans un compteur nommé Banane, au vue de la forme courbe de l'ensemble). Des PSD à deux dimensions nécessitent une trame de fils résistifs qui permettent une localisation en x et en y.

A.II.3 Les phénomènes de bases.

Nous allons passer en revue les principaux phénomènes de bases que l'on rencontre lorsque un faisceau de neutrons se propage dans le vide ou dans la matière. Nous développerons plus en détail la diffusion inélastique de neutron sur les spectromètres 3-axes (technique que nous avons utilisé lors de cette thèse de doctorat) après avoir abordé succinctement la propagation dans le vide d'un faisceau de neutrons et l'absorption d'un même faisceau par la matière.

1) Un faisceau monochromatique de neutrons peut être considéré comme une onde plane, qu'on peut écrire si l'onde se propage dans la direction \vec{z} par la formule :

$$\Psi = e^{i(kz-2\pi vt)} \quad \text{E.A.II.6}$$

Où v est la fréquence de l'onde plane. Le vecteur d'onde \vec{k} est un vecteur parallèle à la propagation et de longueur $k=2\pi/\lambda$. En tout point de l'espace l'onde est périodique dans le temps avec une pulsation ω et une période T données par :

$$\omega = 2\pi/T = 2\pi.v \quad \text{E.A.II.7}$$

Le moment des neutrons se formalise sous la forme :

$$\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k} \quad \text{E.A.II.8}$$

2) L'absorption d'un faisceau de neutrons se réalise lorsqu'il traverse de la matière et qu'une partie des neutrons est absorbée par les noyaux des atomes, ce qui provoque alors une excitation de ces noyaux et l'éjection d'un proton d'une particule α , d'un photon γ ou même conduire à une fission.

Si la matière absorbante est une couche mince (ici monoatomique pour simplifier), le nombre de réactions par seconde R est proportionnel à l'intensité du faisceaux incident I_0 mesurée en neutrons par seconde et à la concentration n de noyaux par unité de surface.

$$R(\text{nombre de réactions/s}) = I_0 (\text{nombre de neutrons/s}) \cdot n (\text{nombre de noyaux/cm}^2) \cdot \sigma_a$$

La constante de proportionnalité σ_a a la dimension d'une surface et s'exprime habituellement en barns ($1 \text{ barns} = 10^{-24} \text{ cm}^2$), c'est la section efficace d'absorption qui caractérise la capacité de chaque noyau à absorber les neutrons. Si la matière absorbante est maintenant plus épaisse il faut tenir compte de l'atténuation du faisceau de neutron à travers chaque couche de matière. L'intensité du faisceau est alors de la forme :

$$I = I_0 e^{-\mu D} \quad \text{E.A.II.9}$$

Où D est l'épaisseur de la plaque et où μ est le coefficient d'absorption linéaire donné par :

$$\mu = N \cdot \sigma_a \quad \text{E.A.II.10}$$

Où N représente ici le nombre de noyau par unité de volume. On peut constater en comparaison que pour les rayons X ce coefficient μ est de l'ordre de 100 à 1000 cm^{-1} (i.e. il suffit de 0.01 à 0.001 cm de matière pour atténuer le faisceau de rayons X incidents d'un facteur 1/e) la matière est beaucoup plus transparente pour les neutrons puisque pour la plupart des matériaux μ est compris entre 0.001 et 1 cm^{-1} .

En outre, il existe des énergies de résonance qui produisent des excitations du noyau composé (noyau + neutron). Au voisinage de ces énergies de résonance, l'absorption est très forte. Pour la plupart des noyaux ces énergies de résonance se trouvent hors de la gamme d'énergie des neutrons thermiques ; cependant, certains noyaux dits 'pathologiques' ont une ou plusieurs énergies de résonance dans la gamme d'énergie des neutrons utilisés. Le 'Neutron Cross

Section' [1] donne les variations des sections efficaces en fonction de l'énergie des neutrons pour tous les éléments naturels et pour tous les noyaux. Les caractéristiques originales de ces éléments pathologiques sont utilisées pour le développement des différents dispositifs expérimentaux comme les détecteurs, les collimateurs ou les filtres.

3) Lors d'une expérience de diffusion de neutrons on s'aperçoit que suite à l'interaction du faisceau de neutrons et de l'échantillon, l'échantillon se comporte comme une source et produit une onde diffusée de la forme :

$$\psi_{\text{dif}} = -f(\vec{k}, \vec{k}') \frac{e^{i(k'r - 2\pi v't)}}{r} \quad \text{E.A.II.11}$$

Le terme $f(\vec{k}, \vec{k}')$ a la dimension d'une longueur et caractérise l'interaction neutron-matière. Le vecteur \vec{k} étant le vecteur d'onde incidente et \vec{k}' le vecteur d'onde diffusé, le vecteur de diffusion est la différence entre les deux vecteurs d'ondes et est noté \vec{Q} :

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad \text{E.A.II.12}$$

Si la cible se réduit à une seule particule fixe, l'onde diffusée est sphérique et le processus est dit élastique. Si la cible est plus complexe il peut y avoir échange d'énergie entre les neutrons et le système diffusant avec $|\vec{k}'| \neq |\vec{k}|$.

Le changement d'énergie du neutron s'écrit alors :

$$\eta\omega = E - E' = \frac{\eta^2}{2m}(k^2 - k'^2) \quad \text{E.A.II.13}$$

Par convention $\hbar\omega$ est positif lorsque le neutron cède de l'énergie à la matière diffusante.

Au cours d'une expérience de diffusion inélastique, on cherche à mesurer une intensité diffusée en un point \vec{Q} du réseau réciproque et pour un transfert d'énergie $\eta\omega$. Cette intensité peut se mettre sous la forme [2-3] :

$$I(\vec{Q}, \omega) \approx \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{k_f}{k_i} S(\vec{Q}, \omega) \quad \text{E.A.II.14}$$

Où b représente une longueur de diffusion (nucléaire ou magnétique) caractéristique du système étudié et k_i , et k_f sont respectivement le vecteur

d'onde initial et final des neutrons. La fonction de diffusion $S(\vec{Q}, \omega)$ est reliée à la susceptibilité dynamique [2,3] :

$$S(\vec{Q}, \omega) = (n(\omega) + 1) \chi''(\vec{Q}, \omega) \quad \text{E.A.II.15}$$

Où $(n(\omega) + 1)$ est le facteur de population thermique ou detailed balance. Les valeurs limites de ce terme sont 1 lorsque $kT \ll \eta\omega$ et T/ω pour $kT \gg \eta\omega$. La susceptibilité dynamique est la transformée de Fourier dans le temps et l'espace des diverses fonctions de corrélation existant dans le système.

A.II.4 Présentation de la spectrométrie 3 axes.

La forme de $S(\vec{Q}, \omega)$ dépend de la "physique" du système. Quelle que soit la nature de ce système, magnétique ou mode de réseau cristallin, la présence de modes collectifs propagatifs se manifeste par un pôle à $\omega_0(\vec{Q})$ (courbe de dispersion) et une largeur $\Gamma(\vec{Q})$. En général, on observera un pic dans l'intensité diffusée. Très souvent, on n'observe pas de "pics" fins, mais de larges "bosses" centrées soit à une énergie finie soit autour de la position élastique. Le but de l'expérience est de détecter l'existence de ces pics ou bosses.

On cherche donc à explorer l'espace des \vec{Q} et des ω tout en comptant les neutrons diffusés. Le profil de ces explorations nous renseigne sur la présence et l'intensité d'éventuels modes de fluctuations. Les instruments 3-axes classiques sont tels que pour une configuration donnée du spectromètre on puisse associer un point dans l'espace (\vec{Q}, ω) lié à l'échantillon. Pour cela, on sélectionne les neutrons incidents vers l'échantillon avec une énergie initiale E_i , ceux diffusés possédant une énergie finale E_f , et un transfert de moment $\eta\vec{Q}$. La conservation de l'énergie et du moment de l'ensemble (neutron+échantillon) se traduit par les relations cinématiques suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\eta^2 k_i^2}{2M} - \frac{\eta^2 k_f^2}{2M} = \eta\omega \\ \eta\vec{k}_i - \eta\vec{k}_f = \eta\vec{Q} \end{array} \right. \quad \text{E.A.II.16}$$

Les modules de k_i et k_f fixent l'énergie, alors que l'angle de diffusion et l'orientation de l'échantillon déterminent le vecteur \vec{Q} . En pratique, on part d'un faisceau "blanc" produit par une source située dans le réacteur. Un cristal

monochromateur en position de diffraction en amont de l'échantillon extrait un faisceau monochromatique de longueur d'onde : $\lambda_i = \frac{2\pi}{k_i} = 2d \sin(\theta)$.

De la même façon, le cristal analyseur en aval de l'échantillon sélectionne les neutrons de longueur d'onde λ_f . Finalement, un détecteur permet de mesurer l'intensité diffusée. L'échantillon est monté sur un plateau tournant équipé d'arcs goniométriques ou d'un cercle d'Euler afin d'offrir un maximum d'orientations possibles. Un instrument typique (IN8 à l'I.L.L.) est représenté sur la figure A.II.1.

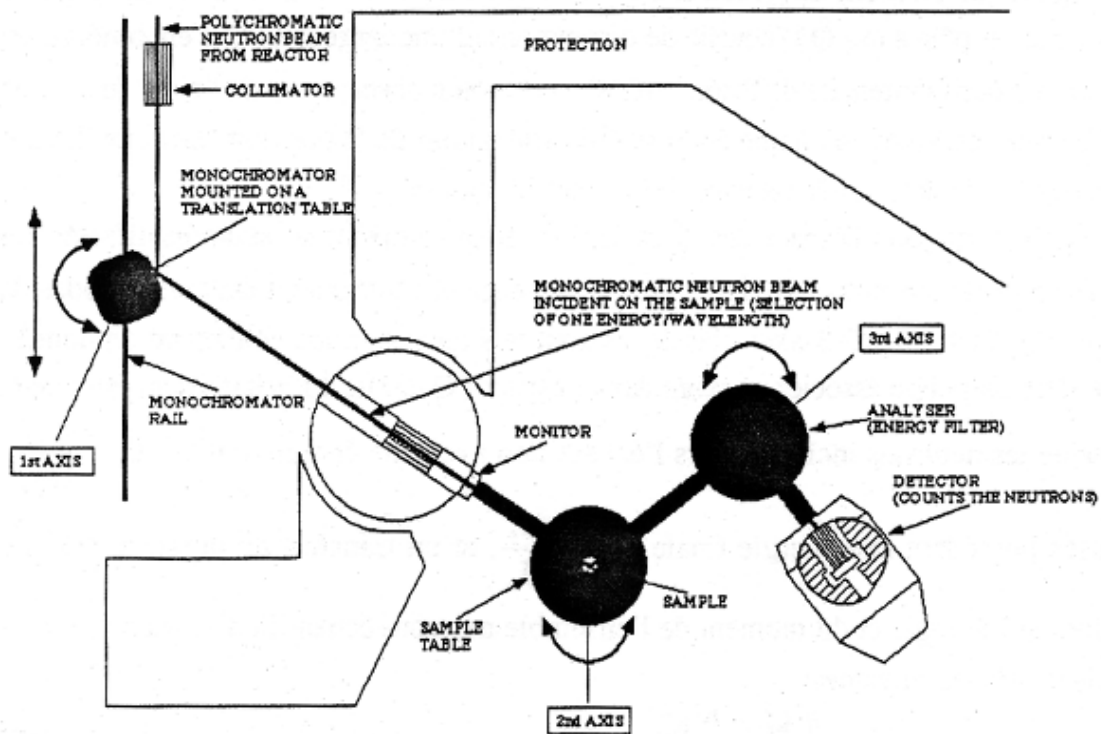


Figure A.II.1 : le spectromètre 3-axes de L'ILL nommé IN8. On y voit le trajet d'un faisceau polychromatique à la sortie du réacteur atteindre le collimateur puis le monochromateur primaire libre en translation parallèlement au faisceau. Ce premier monochromateur constitue le premier axe du système, il est relié par un bras articulé à la table d'expérience. Le faisceau sort alors du mur de protection en passant au travers d'un second monochromateur qui permet de sélectionner la longueur d'onde des neutrons incidents avant d'atteindre l'échantillon. L'échantillon est placé sur une table tournante qui constitue le deuxième axe de l'appareil ; il est relié d'une part au monochromateur primaire mobile et d'autre part à l'analyseur qui constitue le troisième axe du banc expérimental. A la sortie de l'échantillon l'analyseur qui est lui-même sur une table tournante permet la mesure de l'énergie des neutrons diffusés, un détecteur relié à l'analyseur permet le comptage des neutrons diffusés.

Une mesure consiste donc à faire varier la configuration de l'instrument (variations d'angles) afin d'explorer une région de l'espace (\vec{Q}, ω) associé à l'échantillon. A chaque pas de l'exploration, on reporte le nombre de neutrons observés, ce qui permet de représenter la variation de la section efficace de diffusion inélastique en fonction de Q et ω . Le maillage peut être aussi fin que le permet la résolution. On peut ainsi remonter aux excitations et fluctuations statiques ou dynamiques existant dans l'échantillon. Le phonon présenté sur la figure A.III.3 a été mesuré sur le spectromètre 3 axes 1T1 du L.L.B.

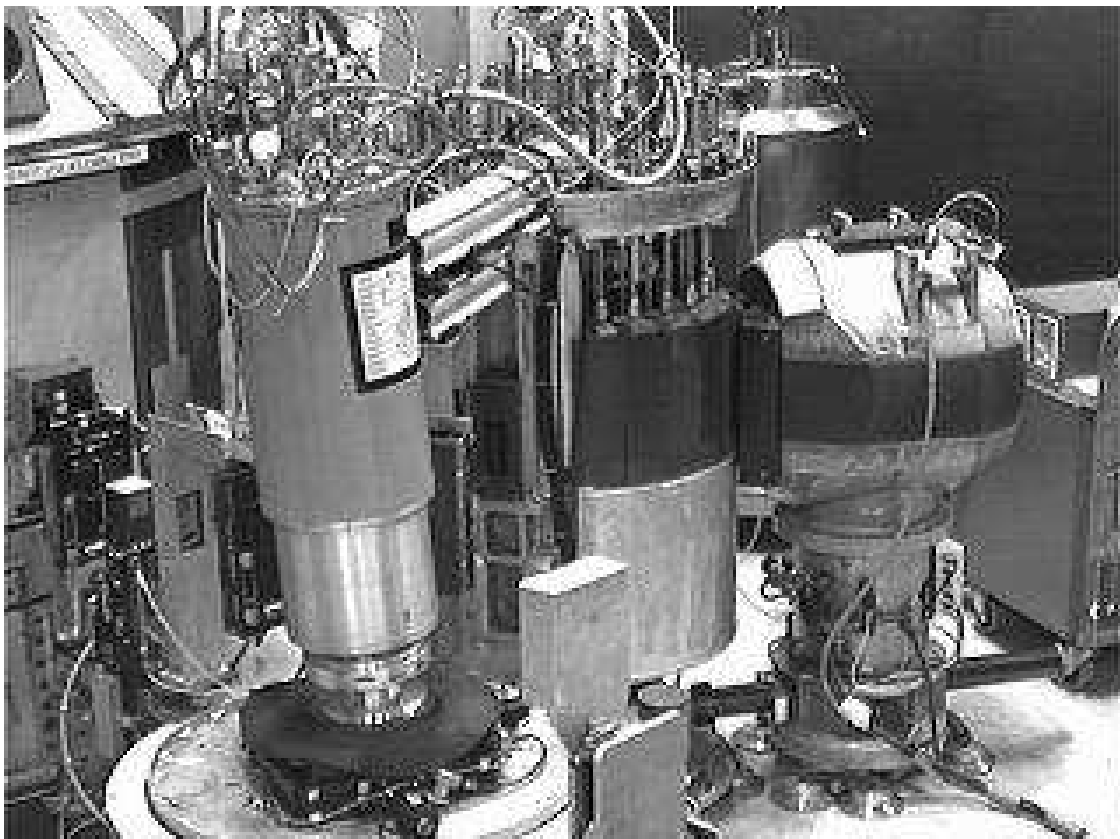


Figure A.II.2 : Photo du spectromètre 3-axes IN8 de L'ILL.

FeO; $Q_x=0.14$; $Q_y=2$; $H_{0 \max}=0.9022$

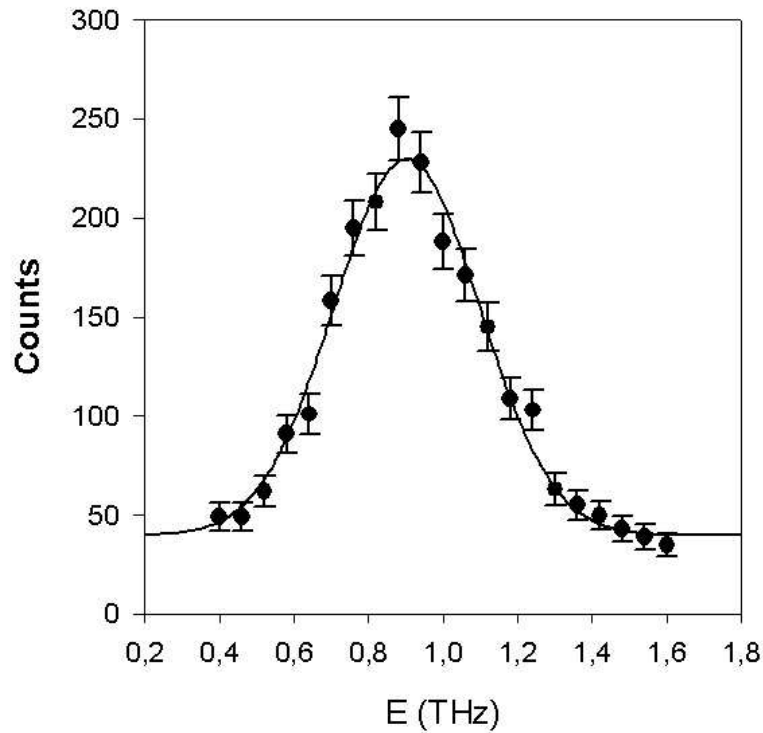


Figure A.III.3 : Phonon TA [$\zeta 00$] issue d'une expérience de diffusion inélastique de neutrons sur IT1 au L.L.B, à Q constant sur la wüstite au point $\zeta=0.14$ de la zone de Brillouin. Le nombre de neutrons comptés lors de l'expérience est fonction de l'énergie de ceux-ci. L'erreur sur la mesure du nombre de neutrons est directement la racine carrée de ceux-ci.

Références des Annexes I et II.

- [1] D. J. Hughes, J.A. Harvey, *McGraw-Hill Book*, “*Neutron Cross Section*”, BNL-325, (1955)
- [2] G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Neutron Scattering*, Cambridge University Press, London, (1978)
- [3] S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*, Clarendon Press, Oxford, (1987)
- [4] R. Scherm et B. Fak, *Neutron and Synchrotron for Condensed Matter Studies (H.E.C.U.L.E.S)*, vol 1, Springer-Verlag, Berlin-Heideberg et les éditions de physique, les Ulis, 113 (1993)
- [5] M. Bessière, *Journal de physique IV*, **6**, C4-511 (1996)
- [6] A. Filipponi, V. M. Giordano, S. De Panfilis, A. Di Cicco, E. Principi, A. Trapananti, M. Borowski, J-P. Itie, *Review of Scientific Instrument*, **74**, N°5 (2003)
- [7] A.Filipponi, A. Di Cicco, S. De Panfilis, A. Trapananti, J.-P. Itié, M. Borowski, and S. Ansell, *J. Synchrotron Radiat.*, **8**, 81 (2001)
- [8] www.esrf.com; site Internet du synchrotron de 3^{ème} génération situé à Grenoble.
- [9] D. L., Decker, *Journal Appl.Phys.*, **36**, 157 (1957)
- [10] M. Bessière, *Journal de Physique IV*, **6**, C4-511 (1996)

Annexe III :
Bases théoriques.

Introduction :

Nous allons présenter dans cette annexe les principes théoriques de base permettant la compréhension des discussions présentées dans ce manuscrit.

Afin d'analyser les mesures de volume obtenues par exemple par diffraction de rayons X ou de neutrons, il est indispensable de montrer comment s'établissent les relations pression-volume à partir d'un court rappel de thermodynamique des solides. Une partie de ce chapitre sera donc dévolue à la définition des principales grandeurs thermodynamiques nécessaires à l'établissement des modèles d'équations d'état utilisés dans ce travail.

Nous présenterons ensuite un bref rappel sur la propagation des ondes ultrasonores dans un cristal contraint et dans un deuxième temps chauffé. Cette partie nous permettra d'introduire les caractéristiques élastiques essentielles à la compréhension des mesures d'élasticité par propagation d'ondes ultrasonores sous haute pression et haute température, et ce dans le cas particulier d'un cristal de symétrie cubique.

La fin de chapitre sera consacrée aux méthodes d'évaluation des constantes élastiques du troisième ordre sous conditions ambiantes de pression et de température, ainsi qu'aux méthodes de calcul utilisées dans ce travail pour passer de la donnée brute des expériences ultrasonores sous haute pression et haute température, à savoir le temps de transit de l'onde dans le volume expérimental, aux constantes élastiques du deuxième ordre.

A.III.1 Rappel de thermodynamique des solides.

A.III.1.1 Introduction.

Nous allons rappeler dans cette courte introduction à la thermodynamique des solides ce qu'est un équilibre thermodynamique pour un solide anisotrope.

La première et la seconde loi de la thermodynamique s'écrivent de manière différentielle sous la forme :

$$dU = dQ + dW \quad \text{E.A.III.1 Première loi}$$

$$dQ = TdS \quad \text{E.A.III.2 Seconde loi}$$

dQ est la quantité de chaleur qui entre dans le cristal, dW est le travail du cristal, T est la température absolue, U et S sont respectivement l'énergie interne et l'entropie du cristal.

Pour une pression hydrostatique P appliquée au solide, on peut écrire le travail du cristal sous la forme :

$$dW = -PdV \quad \text{E.A.III.3}$$

Où V est le volume du cristal : si on combine cette relation avec la première et la seconde loi (E.A.III.1 et E.A.III.2) il vient :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{E.A.III.4}$$

On a alors une équation fondamentale associée du type :

$$\boxed{U = U(V, S)} \quad \text{E.A.III.5}$$

Les variables pertinentes, P et T , peuvent être écrites sous forme de dérivées partielles de l'énergie interne :

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \text{E.A.III.6}$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{E.A.III.7}$$

On peut utiliser aussi l'énergie libre G , qui a comme variable thermodynamique la pression et la température, $G = G(P, T)$. La formulation de G et de sa forme différentielle sont écrites en E.A.III.8 et E.A.III.9.

$$G = U + PV - TS \quad \text{E.A.III.8}$$

$$dG = dU + VdP - SdT \quad \text{E.A.III.9}$$

On peut aussi partir d'un autre potentiel thermodynamique, tel que l'énergie libre de Helmholtz notée F et qui s'écrit :

$$F = U - TS \quad \text{E.A.III.10}$$

Sous forme différentielle donne :

$$dF = -SdT - PdV \quad \text{E.A.III.11}$$

On a alors une équation fondamentale associée du type :

$$\boxed{F = F(T, V)} \quad \text{E.A.III.12}$$

Les variables pertinentes, P et S, de ce potentiel thermodynamique peuvent être écrites sous forme de dérivées partielles de l'énergie libre de Helmholtz :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{E.A.III.13}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{E.A.III.14}$$

Les équations E.A.III.6 et E.A.III.13 liées à la pression formalisent une condition d'équilibre qui peut s'écrire :

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad \text{E.A.III.15}$$

Cette relation exprime l'équilibre entre la pression thermique exercée par le cristal vers l'extérieur et la pression externe appliquée sur le solide.

Il faut noter que l'on peut faire la démonstration similaire à partir d'autres potentiels thermodynamiques tel que l'enthalpie ou l'enthalpie libre pour décrire des équations fondamentales mettant en jeu des variables associées différentes, à savoir respectivement (T et V) et (S et V). Ainsi la plupart du temps le choix de variables pertinentes pour décrire un système impliquera de fait, celui du potentiel thermodynamique associé.

On peut ici rappeler les relations thermodynamiques usuelles qui sont d'un intérêt majeur pour décrire la réponse d'un système à la variation extérieure d'une grandeur thermodynamique telle que la pression ou la température. Ainsi la chaleur spécifique s'écrit selon la seconde loi de la thermodynamique:

$$C = dQ/dT = TdS/dT \quad \text{E.A.III.16}$$

dQ dépend du chemin thermodynamique suivi. On a alors pour la chaleur spécifique à pression constante :

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \text{E.A.III.17}$$

De manière similaire la chaleur spécifique à volume constant s'écrit :

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \quad \text{E.A.III.18}$$

Le module d'incompressibilité isotherme B_T (dont l'inverse est la compressibilité isotherme notée χ_T ou β_T) s'écrit :

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \quad \text{E.A.III.19}$$

Le module d'incompressibilité adiabatique B_S (dont l'inverse est la compressibilité adiabatique notée χ_S ou β_S) s'écrit :

$$B_S = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \quad \text{E.A.III.20}$$

Les quatre quantités décrites ci-dessus sont issues des dérivées secondes des fonctions d'état (U et F) décrites plus haut [1].

Le coefficient d'expansion ou de dilatation thermique exprime la variation du volume du cristal en fonction de la température à pression constante, et s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{E.A.III.21}$$

Le paramètre de Grüneisen exprime quant à lui la variation de pression en fonction de l'énergie interne à volume constant :

$$\gamma = V \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_V \quad \text{E.A.III.22}$$

Il peut s'écrire aussi en fonction des grandeurs thermodynamiques définies plus haut ;

$$\gamma = \frac{V\alpha B_T}{C_V} = \frac{V\alpha B_S}{C_P} \quad \text{E.A.III.23}$$

$$\frac{B_S}{B_T} = \frac{C_P}{C_V} \approx 1 \quad \text{E.A.II.24}$$

L'équation E.A.III.24 est, pour la plupart des solides, égale à 1. Ce qui permet de comparer les incompressibilités obtenues par des expériences adiabatiques comme les mesures ultrasonores et des mesures isothermes comme des expériences de diffraction de rayons X.

L'interdépendance entre les variables mécaniques et thermique sur l'état d'un système est relativement complexe. Un schéma d'ensemble [8] permet d'entrevoir ces relations sur la figure A.III.1. La relation E.A.III.24 exprime la

relation entre les modules d'incompressibilité isotherme et adiabatique, et montre bien une formulation du couplage thermo élastique (entre l'effet de température et celui de la pression). La relation entre les modules d'incompressibilité adiabatique d'une part et isotherme d'autre part n'est pas trivial du fait que la mesure des modules élastiques en laboratoire comme dans la présente étude est un phénomène adiabatique ; en effet le temps de transit d'ondes ultrasonores est trop court pour permettre un quelconque échange de chaleur. Pour des matériaux dont les coefficients de dilatation thermique α et de Grüneisen γ sont proches de ceux du manteau terrestre la différence entre le module de compressibilité isotherme et adiabatique est de l'ordre de 1% [9].

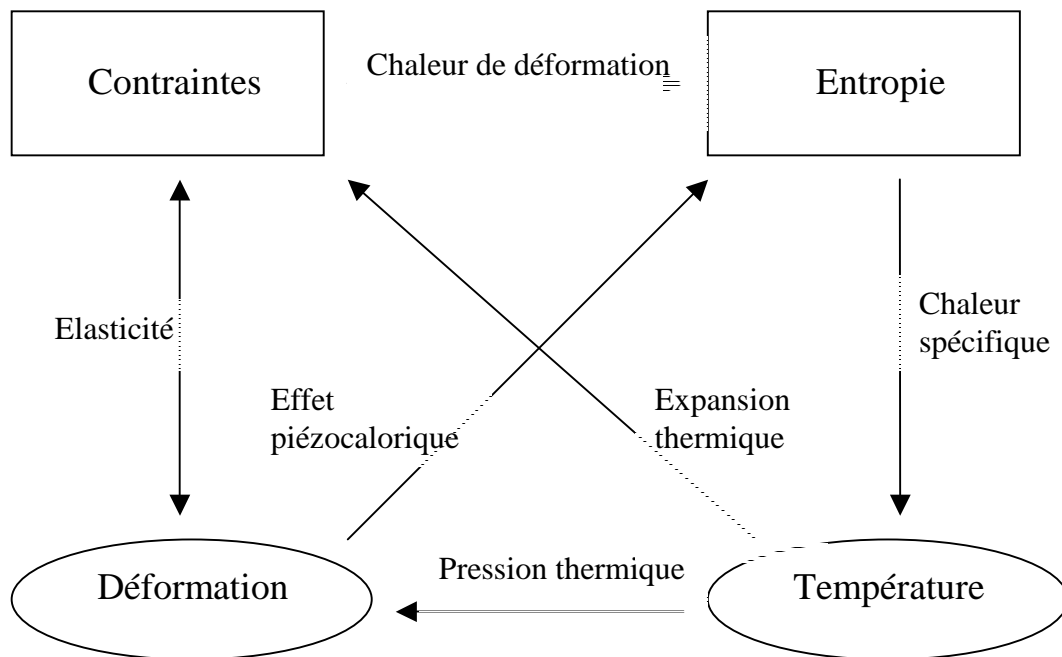


Figure A.III.1 : Schéma du couplage entre les variables thermique et mécanique, [8].

A.III.1.2 Equation d'état.

Les variables P , V et T , mesurables expérimentalement, ne sont pas toutes indépendantes elles sont reliés par une équation d'état qui peut se formaliser sous la forme :

$$f(P, V, T) = 0, \text{ à l'équilibre} \quad \text{E.A.III.25}$$

La technologie actuelle permet d'atteindre une gamme de pression et de température de plus en plus étendue. De même la métrologie progresse conjointement et permet une précision de plus en plus grande sur la mesure des variables thermodynamiques.

Les équations d'état utilisées dans la physique des milieux condensés sont des formulations mathématiques qui formalisent précisément une relation P-V-T. Elles sont généralement utilisées à température constante (elles étaient au départ dévolues à une relation P-V à température ambiante), et permettent ainsi de travailler sur plusieurs isothermes dans le plan P-V. Les équations d'état sont multiples [2] et ont des domaines de validité spécifiques (en pression et en température) ; il faut alors choisir le modèle d'équation d'état suivant la gamme expérimentale (P-V-T) d'étude et aussi suivant le matériau d'étude.

Nous allons présenter trois équations d'état qui sont couramment utilisées dans la littérature : l'équation d'état de Murnaghan [3], de Birch-Murnaghan [4], et celle de Vinet [5].

A.III.1.2.1 Equation d'état de Murnaghan.

Ce modèle d'équation d'état est certainement le plus connu et le plus utilisé dans la littérature. Il pose comme première approximation la proportionnalité des coefficients de Lamé avec la contrainte appliquée. On peut montrer que cela revient à écrire la dépendance linéaire du module d'incompressibilité en fonction de la pression. Par extension on admet que l'hypothèse de Murnaghan est valide pour les systèmes non isotropes comme les cristaux.

$$B(P) = B_0 + B_0'P \quad \text{E.A.III.26}$$

Où B_0 est le module d'incompressibilité isotherme à pression nulle, et B_0' est la dérivée première de B_0 en fonction de la pression (cette formulation est valide à toute température). Avec la formulation du module de volume isotherme E.A.III.19, il vient:

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{(B_0 + B_0'P)} \quad , \text{valable pour tout T constant} \quad \text{E.A.III.27}$$

Par intégration on obtient une forme de l'équation de Murnaghan (V(P) ou P(V)):

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B_0'}{B_0} P \right)^{-\frac{1}{B_0'}} \quad \text{E.A.III.28}$$

$$P = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B_0'} - 1 \right] \quad \text{E.A.III.29}$$

Cette équation d'état est valide pour des domaines de pression inférieurs au module d'incompressibilité isotherme : $P < B_0/10$. Des équations de Murnaghan non linéaire basées sur un développement au second ordre du module d'incompressibilité étendent le domaine de validité en pression de ce type d'équations, avec le désagrément d'un paramètre supplémentaire difficilement mesurable expérimentalement, B_0'' .

A.III.1.2.2 Equation d'état de Birch-Murnaghan.

L'équation d'état de Birch-Murnaghan part de la relation E.A.III.13 entre le potentiel thermodynamique qu'est l'énergie libre de Helmholtz, la pression et le volume : $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$.

L'énergie est développée en fonction de la déformation Eulérienne du solide, η .

$$\eta = 1/2 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad \text{E.A.III.30}$$

En se limitant au troisième ordre en η pour F dans la dérivation de $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)$ au quatrième ordre on obtient l'équation d'état valide pour des compressions maximale de $V/V_0=0.6$:

$$P = 3B_0\eta \cdot (1 + 2\eta)^{5/2} \left[1 + \frac{3}{2}(B_0' - 4)\eta + \frac{3}{2}(B_0'B_0'' + (B_0' - 4)(B_0' - 3) + 35/9)\eta^2 \right] \quad \text{E.A.III.31}$$

Il faut noter que comme la relation E.A.III.11 est valable à toute température constante (modérée), l'équation d'état est valable sur toutes isothermes. Si l'on veut restreindre l'équation de Murnaghan au premier ordre il faut annuler les coefficients en η , d'où $B_0' = 4$; si on veut la restreindre au deuxième ordre on annule les coefficients en η^2 , d'où : $B_0'' = -\frac{1}{B_0} [(B_0' - 3)(B_0' - 4) + 35/9]$

A.III.1.2.3 Equation d'état de Vinet.

De même que pour les précédentes démonstrations l'équation d'état de Vinet prend pour point de départ une considération thermodynamique que nous avons introduit au début de ce chapitre. Dans le cas de l'équation d'état de Vinet c'est l'énergie libre en fonction de la pression et de la température qui donne le point de départ de cette équation d'état applicable à tous les solides en compression avec l'équation E.A.III.4 soit $dU = TdS - PdV$, qui peut s'écrire aussi sous la forme :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \text{E.A.III.32}$$

Afin de ne pas introduire dans la forme finale l'entropie qui est difficilement mesurable, on utilise les équations de Maxwell pour réduire l'équation E.A.III.32. Les équations de Maxwell reposent sur le fait que les dérivées partielles secondes sont indépendantes de l'ordre de différenciation, ainsi :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_{SV} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{VS} \quad \text{E.A.III.33}$$

Ce qui implique si l'on compare les équations E.A.III.6 et E.A.III.7 que :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \text{E.A.III.34}$$

Ce qui nous donne si l'on introduit dans l'équation E.A.III.32 :

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = P_i + P_t \quad \text{E.A.III.35}$$

Avec : $P_i = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ appelée pression interne, et $P_t = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ appelée pression thermique.

L'une des hypothèses de la démonstration repose sur la modélisation de la pression interne par une forme exponentielle :

$$P(T, X) = \frac{3B_0(T_0)}{X^2} (1-X) \exp[\eta_0(T_0)(1-X)] \quad \text{E.A.III.36}$$

$$\text{avec : } X = \left(\frac{V}{V_0(T_0)} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ et } \eta_0(T) = \frac{3}{2} \left[\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) (T) - 1 \right] \quad \text{E.A.III.37}$$

Une autre hypothèse concernant la pression thermique suppose qu'elle dépend linéairement de la température et ce pour des températures supérieures à celle de Debye, et qu'elle ne dépend pas du volume molaire de l'échantillon :

$$P_t(T) = T \left(\frac{dP}{dT} \right)_{V_0} \quad \text{E.A.III.38}$$

Soit en développant la dérivée en température de la pression en fonction de la dilatation volumique et de l'incompressibilité :

$$\frac{dP}{dT} = \alpha B \Delta T + cste \quad \text{E.A.III.39}$$

On exprime alors la dépendance linéaire en température de la pression thermique sous la forme :

$$P_t(T) = P_t(T_0) + \alpha_0(T_0) B_0(T_0) (T - T_0) \quad \text{E.A.III.40}$$

Où T_0 est la température de référence.

En dernière approximation, on remarque qu'au dessus d'une température de référence la pression thermique est négligeable devant la pression interne ce qui nous conduit à la forme définitive de l'équation d'état de Vinet :

$$P(T, X) = \frac{3B_0(T_0)}{X^2} (1 - X) \exp[\eta_0(T_0)(1 - X)] + \alpha_0(T_0) B_0(T_0) (T - T_0) \quad \text{E.A.III.41}$$

Cette équation d'état nécessite quatre paramètres déterminés à pression atmosphérique : $B_0(T_0)$, $B'_0(T_0)$, $V_0(T_0)$ et $\alpha_0(T_0)$. L'équation d'état de Vinet est sensé être valide pour $\Delta V/V < 60\%$.

Une procédure de comparaison, entre ces trois équations d'état, a été effectuée par Le Godec [7] sur un échantillon de NaCl. Il note en premier lieu que les paramètres B_0 et B'_0 sont fortement corrélés au type d'équation d'état utilisé. Des mesures ultrasonores indépendantes permettent une caractérisation directe de ces paramètres. Ainsi l'auteur constate que l'équation d'état de Murnaghan permet un bon ajustement des mesures expérimentales de NaCl pour des pressions allant jusqu'à 3 GPa, et que les modèles de Birch-Murnaghan et de

Vinet permettent quant à eux un bon ajustement des ces données jusqu'à environ 20 GPa.

A.III.2 Propagation d'ondes acoustiques dans les solides.

A.III.2.1 Rappels d'acoustique non linéaire.

Nous allons dans cette partie d'introduction, préciser les grandeurs caractéristiques au domaine de l'élasticité d'un solide ordinaire, que sont les déformations et les contraintes. Ces grandeurs nous permettront d'établir par la suite les équations de la mécanique d'un solide. En effet, si la longueur des ondes élastiques est grande devant les distances interatomiques, le solide est considéré comme un continuum de matière, et son état est décrit par deux tenseurs de rang deux : les déformations et les contraintes. Ces tenseurs dépendent du temps et de l'espace et constituent le champ élastique. La propagation de ce champ est régie par les équations de la mécanique.

Sous l'action de forces extérieures, un solide subit une déformation si ses particules se déplacent relativement les unes par rapports aux autres. Simultanément une contrainte interne apparaît pour ramener les particules dans leur état initial.

Dans le cas unidimensionnel on peut définir la déformation d'un fil de longueur initial (L), et de longueur (L') après l'action d'une force \vec{F} comme $\frac{L'-L}{L}$. On constate en premier lieu que la déformation est un rapport sans dimension. Dans ce cas particulier la déformation est un allongement (si (L') est différent de (L)).

Dans le cas le plus courant, c'est à dire tridimensionnel, un segment élémentaire d'un solide subit non seulement un allongement mais aussi une rotation (Figure II.1).

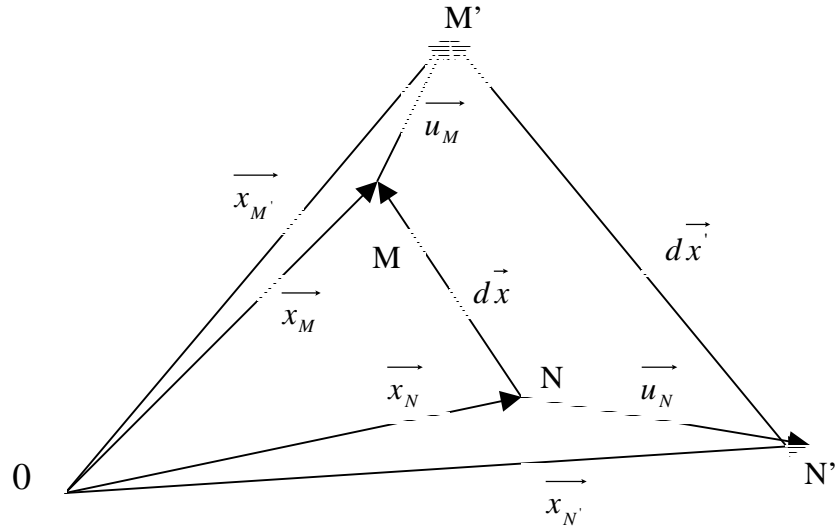


Figure A.III.2 : Déformation d'un solide, deux points matériels voisins M et N se déplacent dans des directions différentes d'une quantité différentes en M' et N' avec les vecteurs déplacement correspondant \vec{u}_M et \vec{u}_N .

Le point matériel M de coordonnées x_i au repos vient sous l'action de forces extérieures en M' de coordonnées $x'_i = x_i + u_i$. Son déplacement est défini par le vecteur $\vec{u}(\vec{x}) = \vec{x}' - \vec{x}$. Ce vecteur déplacement peut être développé de la manière suivante :

$$u_i(x_j + dx_j) = u_i(x_j) + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} dx_j \quad \text{E.A.III.42}$$

Il y a déformation si ces divers points matériel se déplacent les uns par rapport aux autres, c'est-à-dire si le terme $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ n'est pas nul. Ce terme est appelé gradient de déformation ou gradient des déplacements. Cependant ce tenseur de rang deux n'exprime pas la déformation du solide car, étant antisymétrique, il ne s'annule pas pour un mouvement d'ensemble (de translation ou de rotation) du solide. Seule la partie symétrique du gradient de déformation exprime la déformation η , soit :

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{E.A.III.43}$$

La partie antisymétrique décrit quant à elle une rotation locale variant d'un point à un autre du solide, elle est notée :

$$\Omega_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad \text{E.A.III.44}$$

On peut ainsi réécrire le vecteur déplacement comme suit :

$$u'_i = u_i + \eta_{ij} dx_j + \Omega_{ij} dx_j \quad \text{E.A.III.45}$$

Cette formulation décrit naturellement le déplacement d'un élément dx comme la somme d'une translation u_i , d'une déformation $\eta_{ij} dx_j$ et d'une rotation locale $\Omega_{ij} dx_j$. On peut noter que la dilatation comme variation de volume $\frac{dV' - dV}{dV}$ est égale à la trace du tenseur des déformations S , soit :

$$\eta = \text{div}(\vec{u}) = \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = \eta_{ii} = \eta_{11} + \eta_{22} + \eta_{33} \quad \text{E.A.III.46}$$

On peut définir les modules élastiques du tenseur de rigidité de manière énergétique. La propagation d'ondes acoustiques est un phénomène adiabatique on peut ainsi partir de la formulation de l'énergie interne U en fonction des déformations et des contraintes. Pour une formulation isotherme il faudrait partir d'une autre fonction d'état comme l'énergie libre F . Les constantes élastiques thermodynamiques du $n^{\text{ième}}$ ordre de l'état initial sont définies en E.A.III.47 par Brugger [12] :

$$C_{ijkl} = \rho \left(\frac{\partial^n U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl} \dots \partial \eta_{pq}} \right) \quad \text{E.A.III.47}$$

On peut écrire que la variation d'énergie potentielle de_p , pour un solide est égale au travail, dw , effectué par les forces extérieures (contraintes notées τ_{ij}) pendant la déformation (η_{ij}) ainsi :

$$de_p = \tau_{ij} d\eta_{ij} = dw \quad \text{E.A.III.48}$$

De plus la variation volumique de l'énergie interne s'exprime en fonction du travail des contraintes et de la quantité de chaleur reçue:

$$\rho \cdot dU = dw + \rho \cdot dQ \quad \text{E.A.III.49}$$

dQ étant la quantité de chaleur reçue par unité de volume peut s'écrire avec le second principe de la thermodynamique :

$$dQ = TdS \quad \text{E.A.III.50}$$

T étant la température en Kelvin et dS la variation d'entropie par unité de volume, on a donc :

$$\rho.dU = \rho.TdS + \tau_{ij}d\eta_{ij} \quad \text{E.A.III.51}$$

Il en résulte la formulation de la contrainte adiabatique dans l'état initial :

$$\tau_{ij} = \rho \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_S = C_{ij} \quad \text{E.A.III.52}$$

(η_{ij} étant un tenseur symétrique τ_{ij} est lui aussi un tenseur symétrique.)

A.III.2.2 Comportement linéaire d'un solide élastique.

On introduit généralement la notion de contraintes en écrivant l'équilibre des forces sur un volume V, qui sont de deux natures, surfaciques et volumiques :

$$F_i = \int_s \tau_i(\vec{l})ds + \int_V f_i dV = 0 \quad \text{E.A.III.53}$$

Avec :

$$\int_s \tau_i(\vec{l})ds = \int_s \tau_{ik} l_k ds, \quad \text{E.A.III.54}$$

τ_{ik} est le tenseur des contraintes (de rang deux soit 9 valeurs distinctes) et correspond à la $i^{\text{ème}}$ composante de la force agissant sur l'unité de surface perpendiculaire à l'axe k. Le tenseur des contraintes est symétrique et est donc constitué de six composantes indépendantes. On les note usuellement : τ_{kk} pour les contraintes correspondant à des tractions ou à des compressions et τ_{ik} ($i \neq k$) pour les composantes de contraintes de cisaillement.

Ainsi en l'absence de force de volume, telle que la pesanteur où f_i serait égale à ρg_i , on peut écrire de manière dynamique l'équation E.A.III.53, avec pour accélération $\frac{\partial^2 u_i}{dt^2}$, et ρ comme masse par unité de volume:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial x_k} \quad \text{E.A.III.55}$$

C'est l'équation fondamentale de l'élastodynamique pour des milieux solides continus.

Dans un solide élastique, non piézoélectrique il existe une relation linéaire entre déformations et contraintes, appelé loi de Hooke ; cette loi est valable pour des petites déformations. Elle vient du développement de Taylor au deuxième ordre du tenseur des contraintes :

$$\tau_{ij}(S_{kl}) = \tau_{ij}(0) + \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{\eta_{kl}=0} \quad \text{E.A.III.56}$$

En posant en première approche l'hypothèse que la contrainte à déformation nulle est nulle il vient :

$$C_{ijkl} = \left(\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial \eta_{kl}} \right)_{\eta_{kl}=0} \quad \text{E.A.III.57}$$

Le tenseur C_{ijkl} reliant les deux tenseurs de rang 2 que sont le tenseur des contraintes et des déformations est un tenseur de rang 4 appelé tenseur des rigidités élastique dont ses composantes sont les modules élastiques du 2^{ème} ordre. Les deux tenseurs le constituant étant symétriques le tenseur des rigidités est lui aussi symétrique :

$$\tau_{ij} = C_{ijkl} \eta_{kl} \quad \text{E.A.III.58}$$

Avec,

$$C_{ijkl} = C_{klij} \quad \text{E.A.III.59}$$

Afin d'établir la relation de propagation il nous est utile de considérer la loi de Hooke (E.A.III.55) et l'équation du mouvement (E.A.III.58), il en résulte :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} \quad \text{E.A.III.60}$$

Les solutions de cette équation ont la forme d'onde plane progressive se propageant dans la direction \vec{n} de composante (n_i, n_j, n_k) , perpendiculaire au plan d'onde et peuvent s'écrire :

$$u_i = {}^{\circ}u_i F\left(t - \frac{n_j x_j}{V}\right) \quad \text{E.A.III.61}$$

Avec u_i vecteur de polarisation (direction de déplacement des particules), V est la vitesse de phase de l'onde. Si on introduit cette forme de la solution dans l'équation E.A.III.60 on obtient :

$$\rho V^2 {}^{\circ}u_i = C_{ijkl} n_j n_k {}^{\circ}u_l \quad \text{E.A.III.62}$$

Cette équation est appelée équation de Christoffel, et le tenseur de Christoffel est défini par :

$$\Gamma_{il} = C_{ijkl} n_j n_k \quad \text{E.A.III.63}$$

Ce qui implique que l'équation de Christoffel peut s'écrire :

$$|\Gamma_{il} - \rho V^2 \delta_{il}| = 0 \quad \text{E.A.III.64}$$

Avec δ_{il} le symbole de Kronecker qui vaut 1 si $i=l$ et 0 dans les autres cas. Le tenseur de Christoffel est une matrice 3*3 et est symétrique. Les vitesses de phase et les polarisations des ondes planes se propageant suivant une direction \vec{n} dans un cristal de rigidité C_{ijkl} sont les valeurs propres et les vecteurs propres du tenseur Γ_{il} . Ainsi 3 ondes planes dont les polarisations sont orthogonales peuvent se propager dans la même direction avec des vitesses différentes.

La notation des modules élastiques à 4 indice composant le tenseur des rigidités peut se contracter avec une notation à 2 indices :

$$C_{ijkl} = C_{\alpha\beta} \quad \text{E.A.III.65}$$

Avec la règle suivante :

$$\begin{cases} \alpha = 9 - (i + j) & \text{si } i \neq j \\ \alpha = i & \text{si } i = j \end{cases} \quad \text{avec } i, j = 1, 2, 3 \quad \text{E.A.III.66}$$

Le tenseur étant symétrique on a ; $C_{\alpha\beta} = C_{\beta\alpha}$, qui est la notation matricielle réduite (dite notation de Voigt) de la relation de Maxwell vrai pour tout solide.

Pour un solide de symétrie donnée il est possible de réduire le nombre de composantes du tenseur des rigidités. Ainsi pour le système qui nous intéresse FeO et Fe₃O₄ la symétrie est cubique et faisant appel à la condition cristallographique d'invariance [11] on peut réduire la matrice à 3 composantes indépendantes :

$$C_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{vmatrix} \quad \text{E.A.III.67}$$

L'énergie mécanique doit être positive ce qui implique (cf. E.A.III.48) que la matrice $[C_{\alpha\beta}]$ doit être définie positive. Ceci implique les conditions de stabilité suivantes pour un cristal de symétrie cubique :

$$\begin{cases} C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad \text{E.A.III.68}$$

Le développement du tenseur de Christoffel nous donne dans le cas d'un cristal de symétrie cubique en fonction de la direction de propagation $\vec{n}(n_1, n_2, n_3)$:

$$\begin{cases} \Gamma_{11} = C_{11}n_1^2 + C_{44}(n_2^2 + n_3^2) \\ \Gamma_{12} = \Gamma_{21} = (C_{12} + C_{44})n_1n_2 \\ \Gamma_{13} = \Gamma_{31} = (C_{12} + C_{44})n_1n_3 \\ \Gamma_{22} = C_{44}(n_1^2 + n_3^2) + C_{11}n_2^2 \\ \Gamma_{23} = \Gamma_{32} = (C_{12} + C_{44})n_2n_3 \\ \Gamma_{33} = C_{44}(n_1^2 + n_2^2) + C_{11}n_3^2 \end{cases} \quad \text{E.A.III.69}$$

Les ondes pures sont de deux types : longitudinale (L) si le vecteur de polarisation est parallèle au vecteur de propagation et transversale (T) si le vecteur de polarisation est perpendiculaire au vecteur de propagation de l'onde acoustique.

Dans les cristaux cubiques, trois directions de propagation de haute symétrie sont généralement utilisées pour la forme relativement simple des vitesses obtenues par l'équation de Christoffel qui sont : [100], [110] et [111].

Ainsi le tableau suivant donne les expressions des vitesses en fonction de la direction de propagation de l'onde acoustique et de leur polarisation. On note que pour les ondes acoustiques se propageant dans les directions [100] et [111] les ondes de polarisations transverses sont dégénérées. La direction [110] admet trois solutions distinctes, une onde longitudinale et deux ondes transverses.

Direction de propagation	Polarisation	Vitesse
[100]	L	$\sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$
	T	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
[110]	L	$\sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}}$
	T ₁	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}$
	T ₂	$\sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$
[111]	L	$\sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}}$
	T	$\sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}}$

Tableau A.III.1 : Ensemble des modules élastiques dans un monocristal de structure cubique pour différentes directions de propagation et de polarisation. Les C_{ij} sont les constantes élastiques du cristal.

Il est aussi important de noter que le rapport des vitesses des deux ondes transverses dégénérées dans la direction [110] permet de mesurer directement le niveau d'anisotropie mécanique d'un cristal cubique à pression ambiante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{E.A.III.70}$$

Le module d'incompressibilité défini en E.A.III.19 peut s'écrire dans le cas d'un cristal cubique en fonction des modules élastiques:

$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{E.A.III.71}$$

A.III.3 Méthodes de calcul des constantes élastiques

La détermination des constantes élastiques se réalise en laboratoire par des expériences de propagations d'ondes ultrasonores. La donnée brute de ce type d'expérience est le temps de transit de ces ondes à travers le cristal étudié. Ainsi les modules élastiques se déterminent par l'équation de Christoffel avec ρV^2 . Chaque type d'expérience a été mené à température constante et à pression variable. Ainsi les modules élastiques correspondant à ρV^2 sont égaux sous pression à :

$$\rho V^2 = \rho(P)V^2(P) = \rho(P) \left(\frac{2l(P)}{t(P)} \right)^2 \quad \text{E.A.III.72}$$

On observe donc 3 variables dépendant de la pression : $2l(P)$ est la distance parcourue par les ultrasons dans le cristal étudié ($l(P)$ étant la longueur de l'échantillon une expérience de réflexion implique un trajet de l'onde ultrasonore de $2l(P)$); $t(P)$ est le temps de transit mesuré expérimentalement et $\rho(P)$ est la densité en fonction de la pression.

Plusieurs méthodes permettent de déterminer les modules élastiques sous pression à partir de ces mesures.

A.III.3.1 Méthode de Brugger et Thurston.

Brugger et Thurston ont établi [12] une méthode permettant le calcul des modules élastiques sous une faible pression hydrostatique. Sans faire la démonstration complète l'équation de Brugger et Thurston s'énonce comme suit :

$$\rho v^2 = (\rho_0 W^2) + P \left[(\rho_0 W^2)' + \frac{(\rho_0 W^2)}{3B_0} \right] + \frac{P^2}{2} \left[(\rho_0 W^2)'' + 2 \frac{(\rho_0 W^2)'}{3B_0} - \frac{(\rho_0 W^2)}{3B_0} B_0' \right] \quad \text{E.A.III.73}$$

Où $W(P)$, la vitesse naturelle, est fonction du trajet parcouru par l'onde sonore à pression nulle et du temps de transit en fonction de la pression P :

$$W(P) = \left(\frac{l_0}{t(P)} \right) \quad \text{E.A.III.74}$$

$$\text{et } (\rho_0 W^2)' = \frac{\partial(\rho_0 W^2)}{\partial P} \quad \text{E.A.III.75}$$

B_0 est le module d'incompressibilité adiabatique défini plus haut, B'_0 est sa dérivée première en fonction de la pression.

De plus la variation en fonction de la pression de la vitesse naturelle est directement fonction du temps de transit (fonction de la pression) mesuré expérimentalement:

$$\left(\frac{\partial \rho_0 W^2}{\partial P}\right) = -2 \frac{\rho_0 W_0^2}{t_0} \left(\frac{dt}{dP}\right) \quad \text{E.A.III.76}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \rho_0 W^2}{\partial P^2}\right) = 2 \frac{\rho_0 W_0^2}{t_0} \left(\frac{3}{t_0} \left(\frac{dt}{dP}\right)^2 - \left(\frac{d^2 t}{dP^2}\right)\right) \quad \text{E.A.III.77}$$

L'établissement de l'équation de Brugger et Thurston n'a pu être possible qu'en faisant l'hypothèse d'une faible pression hydrostatique devant les modules élastiques. De plus cette méthode nécessite, outre la mesure du temps de transit sous pression, la connaissance à pression nulle : de la longueur de parcours de l'onde ultrasonore l_0 , de la densité du matériau considéré ρ_0 , du temps de transit à pression nulle t_0 et des modules élastiques du second ordre à pression nulle ($C_{11}(0)$ et $C_{12}(0)$) afin de déterminer le module de compressibilité B_0 .

A.III.3.2 Méthode de l'équation d'état.

Cette méthode se base sur le modèle d'une équation d'état en ce qu'elle décrit l'évolution en fonction de la pression de la densité $\rho(P)$ et donc de la distance parcourue par l'onde ultrasonore (soit $2l(P)$). Les différentes équations d'état décrites plus haut sont valables à température constante et valide pour différents domaines de compression. Pour la démonstration nous allons utiliser l'équation d'état de Murnaghan. Reprenons l'équation E.A.III.28 :

$$P = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-B'_0} - 1 \right]$$

Implique pour la formulation en $V(P)$:

$$\frac{V(P)}{V_0} = \left(1 + \frac{B'_0}{B_0} P\right)^{-\frac{1}{B'_0}} = \frac{\rho_0}{\rho(P)} \quad \text{E.A.III.78}$$

Ainsi dans un système cubique ou isotrope on peut formuler la variation de la longueur de l'échantillon sous pression comme suit :

$$\frac{l(P)}{l_0} = \left(1 + \frac{B_0'}{B_0} P\right)^{\frac{1}{3B_0'}} \quad \text{E.A.III.79}$$

Les modules élastiques $\rho(P)v^2(P)$ peuvent alors s'écrire :

$$\rho(P)v^2(P) = \rho(P) \frac{4l^2(P)}{t^2(P)} = 4\rho_0 l_0^2 \left(1 + \frac{B_0'}{B_0} P\right)^{\frac{1}{3B_0'}} \cdot \frac{1}{t^2(P)} \quad \text{E.A.III.80}$$

La connaissance de l'équation d'état du composé et la mesure des temps de transit d'ondes ultrasonores permettent donc de déterminer directement les modules élastiques. Une des difficultés de cette méthode est la caractérisation, sur le même composé et dans des états thermodynamiques similaires, de l'équation d'état et de la mesure de temps de transit [13].

A.III.3.3 Méthode auto cohérente.

Une méthode itérative développée par Michel Gauthier et Christophe Hubert [14], permet de s'affranchir de la détermination (simultanée ou non) de l'équation d'état du composé étudié pour la mesure des modules élastiques. A une pression quelconque P on peut écrire :

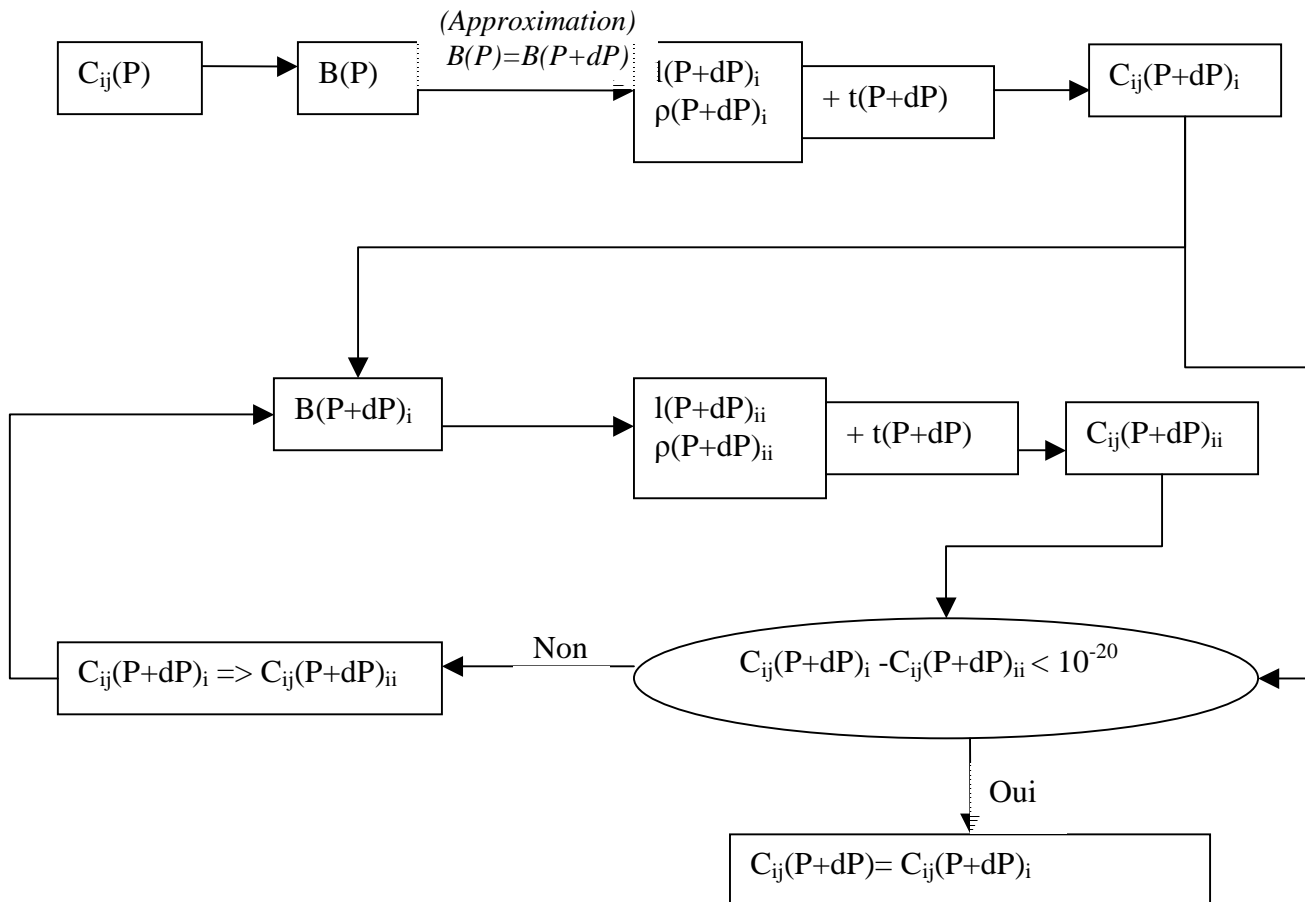
$$C_{ij}(P) = 4\rho(P) \frac{l^2(P)}{t^2(P)} \quad \text{E.A.III.81}$$

Dans ce calcul auto cohérent on suppose connue, à P_0 , la densité le temps de transit t_0 ainsi que la longueur l_0 . Ce qui permet de calculer les modules élastiques ainsi que le module d'incompressibilité B_0 .

La première approximation consiste à poser : $B(P_0 + \Delta P) = B(P_0)$, pour ΔP petit. Cette approximation permet de calculer le volume (et donc la densité) au pas de pression $(n + 1)$ en fonction du volume (et de la densité) à la pression n :

$$\begin{cases} V(P_0 + \Delta P) = f\{V(P_0)\} \\ \rho(P_0 + \Delta P) = f\{\rho(P_0)\} \end{cases} \quad \text{E.III.82}$$

A partir de l'équation E.III.81, on peut alors calculer avec la mesure des temps de transit au pas de pression $(P + \Delta P)$, les modules élastiques au pas de pression $(P + \Delta P)$, et ainsi de calculer le module d'incompressibilité à cette pression. Celui-ci permet de recalculer le volume et la densité et ainsi les modules élastiques avec les mêmes mesures de temps de transit ($t(P + \Delta P)$) qu'à l'itération précédente. Le calcul est satisfait, à ce pas de pression, lorsque la différence entre les modules élastiques calculés à l'itération i et à l'itération ii (soit successive à i), est inférieure au critère de convergence (de l'ordre de 10^{-20}). Le schéma suivant synthétise ce calcul.



FigureA.III.3: Organigramme de la méthode auto cohérente de détermination des modules élastiques sous pression. Seule la mesure des temps de transit ultrasonores sous pression $t(P)$ est nécessaire ainsi que les mesures à pression ambiante de la densité, ρ_0 , et de la longueur de l'échantillon l_0 . Les itérations successives du programme sont notées i , ii , ...

Cette méthode permet avec la seule expérience ultrasonore de mesure de temps de transit la détermination de la variation de la densité en fonction de la pression et des modules élastiques sous pression. De plus comme pour la méthode de l'équation d'état ce calcul itératif peut s'établir sur toute isotherme.

Références de l'Annexe III :

- [1] D.C. Wallace, *Thermodynamics of Crystals*, Ed. Wiley., (1970).
- [2] W. B. Holzapfel, *Report on progress in Physics*, **59 (1)**, 29, (1996).
- [3] F.D. Murnaghan, *Finite deformation of an elastic solid*, Dover, N.Y., (1967).
- [4] F. Birch, *Journal of Geophysical Research*, **83**, 1257, (1978).
- [5] P. Vinet, J.R. Smith, J. Ferrante, J.H. Rose, *Phys. Review B*, **35**, 1945, (1987).
- [6] R. Jeanloz, *Geophysical Research Letters*, **8**, 1219, (1981).
- [7] Y. Le Godec, Thèse de l'université Paris VII, (1999).
- [8] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, *Oxford University Press*, (1957).
- [9] A. Dewaele, F. Guyot, Thermal parameters of the Earth's lower mantle, *Phys. Earth. Planet. Interiors*, **107**, 261-267, (1998).
- [10] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, *Cambridge University Press*, (2000).
- [11] D. Royer, E. Dieulesaint, *Ondes élastiques dans les solides*, Tome 1, *Edition Masson*, (1996).
- [12] R.N. Thurston, K. Brugger, *Phys. Rev.* **133**, A1604, (1964).
- [13] D. Lheureux, Thèse de l'université Paris VI, (2000).
- [14] C. Hubert, Thèse de l'Université Paris VII, à paraître.

Annexe IV :

**Etude ultrasonore et de diffusion
inélastique de neutrons sur le semi-
conducteur AgGaSe₂.**

AgGaSe₂ est un semi-conducteur de la famille des chalcopyrites A^I-B^{II}-X₂^{VI} (où A=Cu, Ag ; B=Al, Ga, In, et X=S, Se, Te) qui adopte une structure tétragonale à condition ambiante. Dans cette famille on peut distinguer deux sous groupes bien distincts par leur caractéristiques physiques, Ag-B^{II}-X₂^{VI} et Cu-B^{II}-X₂^{VI}, et plus particulièrement AgGaSe₂ et le sous-groupe Cu-B^{II}-X₂^{VI}. Ainsi pour les composés au cuivre, les coefficients d'expansion thermique linéaire α_a et α_c sont toujours positif à température ambiante avec $\alpha_a < \alpha_c$, alors que pour la famille Ag-B^{II}-X₂^{VI}, α_c est négatif [7]. De plus les compressibilités linéaires isothermes des composés au cuivre suivent une relation $\chi_a < \chi_c$, ce qui semble être le contraire pour le groupe Ag-B^{II}-X₂^{VI}, où l'axe c semble être plus compressible que l'axe a, [1].

Des études de diffraction X [1] sous pression, ont montré que AgGaSe₂ subit une succession de transitions de phase jusqu'à 25 GPa ; une transition de second ordre de la phase basse pression vers une phase α , qui semble stable de 2.6 GPa jusqu'à 5 GPa, une transition de premier ordre vers une structure de type orthorhombique (phase β , stable entre 5 et 10 GPa), puis une phase tétragonale (entre 10 et 18 GPa) et une phase non identifiée δ entre 18 et 25 GPa. La nature des phases α et β n'est pas encore clairement déterminée. Cependant des études de diffraction X, sur des monocristaux de AgGaSe₂ [2-3], montrent que la phase α semble être une distorsion de la maille chalcopyrite de groupe d'espace Cc. Dans le cas de CuGaSe₂, la phase chalcopyrite transite vers une phase cubique type NaCl autour de 13 GPa. L'instabilité structurale de la phase basse pression des A^I-B^{II}-X₂^{VI} a été associée avec l'amollissement du phonon acoustique transverse [8] et les modes optiques basses fréquences [9-10].

Une étude de diffusion inélastique de neutrons [4-5] a été menée pour mesurer la variation de fréquence de la branche TA, ainsi que les modes de phonons optiques de basses énergies jusqu'à 4.3 GPa. La presse Paris-Edimbourg a été utilisée pour générer les hautes pressions et les mesures de diffusion inélastique de neutrons ont été réalisées sur le spectromètre 3-axes 1T du LLB [5-6].

La mesure d'élasticité étant plus précise de manière absolue par mesure ultrasonore, une expérience de propagations d'ondes ultrasonores sous pression hydrostatique a été réalisée (montage basse pression décrit dans le chapitre I). Le module élastique C_{44} et sa dérivée en pression ont été ensuite comparés aux mesures neutroniques.

Ces mesures ont permis d'établir l'équation d'état de AgGaSe₂ (cf. figure A.IV.1). La transition de phase est identifiée à 2.6 GPa où les paramètres de maille subissent une discontinuité dans leur décroissance sous pression. Ainsi

après la transition a croît de 0.3% et c décroît de 0.7%, ce qui entraîne une variation de volume nulle autour de la transition. Les paramètres de maille de AgGaSe₂ semblent se comporter de manière similaire à ceux de AgGaS₂ [3].

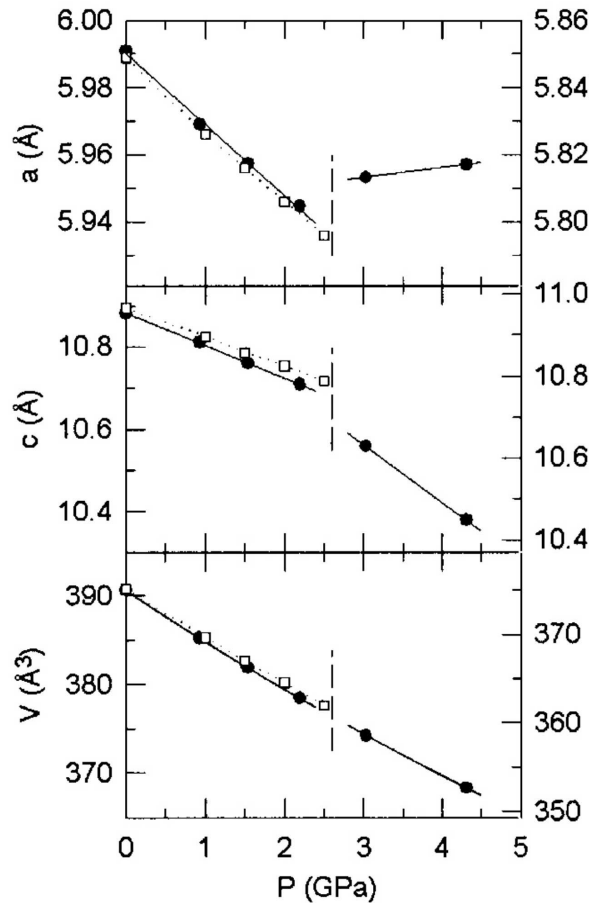


Figure A.IV.1 : Paramètre de maille et équation d'état de AgGaSe₂ [5] déterminés par diffraction de neutrons sur monocristal dans les directions (400) et (800); l'échelle de gauche correspond aux résultats expérimentaux [5] et correspond aux lignes solides et aux points, l'échelle de droite correspond à des calculs (J. Lazewski, non publié), correspondant aux carrés vides et aux lignes pointillées.

Du fait de la nature de la transition de phase, l'échantillon reste monocristallin au-delà de 2.6 GPa, ce qui a permis de mesurer la courbe de dispersion des phonons dans la phase α . Les fréquences de deux branches TA dans les directions [100] et [001] ont été mesurées, TA [100] polarisée suivant [001] et TA [001] polarisée suivant [100]. La figure A.IV.2 montre des scans typiques à Q constant, pour différentes pressions (P=0 ; 2.2 GPa dans la phase chalcopyrite et P=3 GPa dans la phase α), qui ont été réalisés à des vecteurs d'onde réduit (00 ξ) (avec $\xi=0.3$ et $\xi=0.7$), le long de la branche TA [001]. Dans la phase chalcopyrite la fréquence de la branche TA décroît, et montre au contraire une dépendance en pression 'normale', soit positive, dans la phase α au dessus de 2.6 GPa.

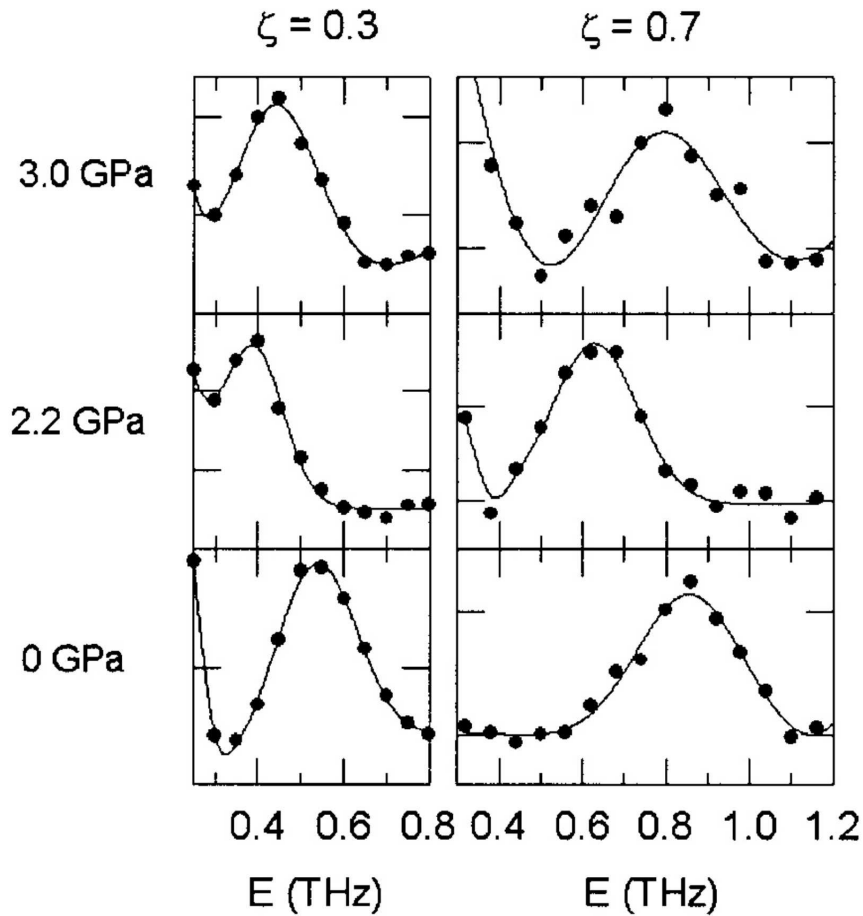


Figure A.IV.2 : 'Scans' à Q constant du phonon TA le long de [001] dans AgGaSe₂ à différentes pressions. La ligne continue est un ajustement par une Gaussienne incluant une ligne de fond continue.

La figure A.IV.3 montre la variation de fréquence du mode TA [001] sous pression. L'amollissement est fort autour du point Γ et pour des vecteurs d'ondes réduits faibles ($\xi=0.3$). La décroissance est moins prononcée pour des vecteurs d'ondes intermédiaires ($\xi=0.4-0.7$) et devient à nouveau important en bord de zone de Brillouin. On peut aussi noter que le mode optique Λ_3 semble avoir un comportement régulier autour de la transition de phase, à l'inverse du comportement du mode transverse acoustique, il continue à décroître sous pression au-delà de 2.6 GPa.

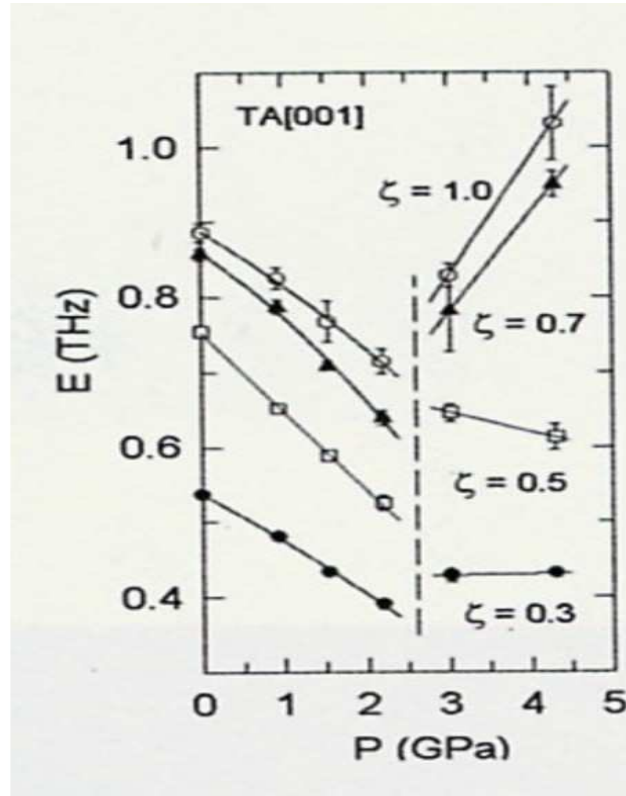


Figure A.IV.3 : Variations en fréquences du phonon transverse acoustique TA (à gauche) pour différentes valeurs de q le long de la direction [001] en fonction de la pression.

Le comportement du phono TA sous pression est exceptionnel sous plusieurs aspects : le paramètre de Grüneisen est le plus important de tous les semi-conducteur tétragonaux étudiés jusqu'à présent ; le mode mou mesuré ici semble une effet précurseur de la transition vers la phase haute pression ; et de plus AgGaSe_2 est le premier exemple d'un semi-conducteur où la courbe de dispersion d'une phase haute pression a pu être étudié.

Sur la figure A.IV.4 est associée le module élastique C_{44} avec la pente des branches de phonons TA [001] et TA [100] en milieu de zone de Brillouin. On constate qu'il décroît de 50% entre la pression ambiante ($C_{44} = 24.6$ GPa) et à 2.2 GPa ($C_{44} = 12.8$ GPa). Les mesures ultrasonores venant corroborer les mesures neutroniques (au point Γ de la zone de Brillouin) ont été menées dans une enceinte hydrostatique jusqu'à 0.8 GPa (cf. Chapitre I.1.4 pour la description de l'appareillage utilisé). Bien que la valeur absolue de C_{44} soit légèrement différente, les deux types de mesure donnent des dépendances en pression en très bon accord. Une extrapolation de ce module élastique donne une valeur très faible aux alentours de 3 GPa.

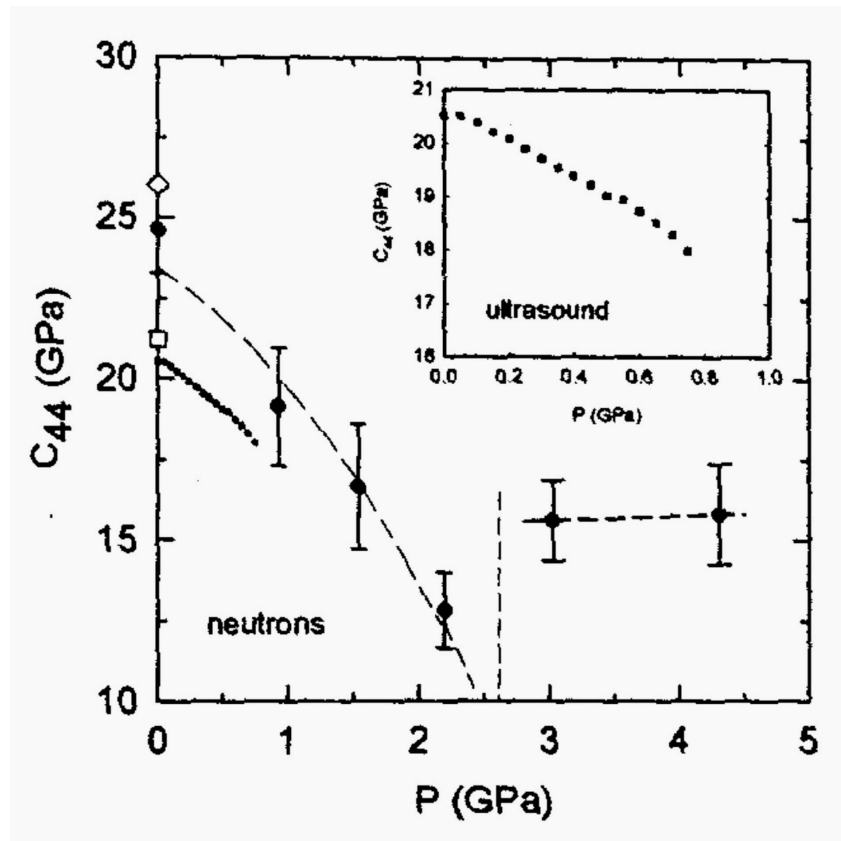


Figure A.IV.4 : Dépendance en pression du module élastique C_{44} déduite par des données de diffusion inélastique de neutrons [5] jusqu'à 4.3 GPa (gros points et interpolation en pointillés) et par des mesures ultrasonores jusqu'à 0.8 GPa (petits points). Le carré et le losange correspondent respectivement à des mesures ultrasonore [11] et à des calculs ab initio [12] à pression ambiante.

Références à l'Annexe IV.

- [1] T. Tinoco, A. Polian, J.P. Itié, E. Moya et J. Gonzalez, *J. Chem. Solids*, **56**, 481, 1995.
- [2] H. Kitahara, F. Marumo, Y. Noda, *Phys. Rev. B*, **55**, 2690, 1997.
- [3] H. Kitahara, N. Ishizawa, F. Marumo, Y. Noda, *Phys. Rev. B*, **61**, 3310, 2000.
- [4] S. Klotz, P. Derollez, R. Fouret, R. Debord, M. Braden, B. Hennion, J. Gonzalez, Anomalous pressure dependence of acoustic phonons of AgGaSe₂ investigated by inelastic neutron scattering to 4.3 GPa, *Scientific Report LLB*, 2001-2002.
- [5] S. Klotz, P. Derollez, R. Fouret, M. Braden, B. Hennion, C. Hubert, F. Meducin, J. Lazewski, J. Gonzalez, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **235**, 331, 2003.
- [6] P. Derollez, S. Klotz, J. Lazewski, M. Braden, B. Hennion, R. Fourret, et J. Gonzalez, *High pressure Research*, **22**, 283, 2002.
- [7] P. Derollez, J. Gonzalez, B. Hennion, R. Fourret, *Physica B*, **305**, 191, 2001.
- [8] J. Gonzalez, B. Fernandez, J.M. Besson, M. Gautier, et A. Polian, *Phys. Rev. B*, **46**, 15092, 1992.
- [9] J. Camassel, L. Artus, et J. Pascual, *Phys. Rev. B*, **41**, 5727, 1990.
- [10] In-H. Choi et P.Y. Yu, *Phys. Rev. B*, **49**, 16407, 1994.
- [11] D. Eimerl, J. Marion, E.K. Graham, H.A. Mekinsbry, et S. Haussühl, *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**, 142 (1991)
- [12] B.B. Karki, S.J. Clark, M.C. Warren, H.C. Hsueh, G.J. Ackland et J. Crain, *J. Phys. Cond. Matter*, **9**, 375 (1997)

Résumé :

L'objectif de ce travail de thèse a été de mettre en place un dispositif expérimental permettant la mesure des propriétés élastiques sous conditions extrêmes par propagation d'onde ultrasonore dans la presse Paris Edimbourg. La modélisation numérique du volume expérimental par la méthode des éléments finis a conduit à une conception appropriée assurant une température homogène. Les mesures de vitesse ultrasonore effectuées sur la magnétite avec la cellule optimisée ont permis la détermination des modules élastiques et de la densité sous haute pression (6 GPa) et température (100°C). Pour la wüstite sont présentées des mesures ultrasonores sous pression (6 GPa) et température (200°C) du module de compression C_{11} . Le comportement anormal en pression (12 GPa) des constantes élastiques C_{44} et C' de la wüstite mesuré par diffusion inélastique de neutrons est interprété comme un phénomène pré-transitionnel à la transition para-antiferromagnétique.

Mots-clefs: Eléments finis, Elasticité, Densité, Pression, Température, Diffraction de rayons X, Diffusion inélastique de Neutrons.

Abstract:

The aim of the present work was to develop a new experimental apparatus which allows the measurement of elastic properties by ultrasonic wave propagation under extreme conditions in the Paris-Edinburgh press. A numerical modelling of the sample environment has been realised by finite element method and leads to an appropriate conception with minimum thermal gradients. The measurements of the ultrasonic velocity on magnetite with the new dedicated apparatus lead us to the determination of the three elastic moduli and of the density under high pressure (6 GPa) and temperature (100°C). Similar measurement on wüstite for the elastic modulus C_{11} has been realised (6 GPa; 200°C). The abnormal behaviour under pressure (12 GPa) of the shear moduli of wüstite C_{44} and C' has been measured by neutron scattering and interpreted as pre-transitional phenomena of the para-antiferromagnetical transition.

Key Words: Finite element, Elasticity, Density, Pressure, Temperature, X-ray Diffraction, Neutron Scattering.