



HAL
open science

Transitions de phase et microstructures induites dans les métaux en conditions extrêmes : fer et étain

Robin Fréville

► To cite this version:

Robin Fréville. Transitions de phase et microstructures induites dans les métaux en conditions extrêmes : fer et étain. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP133 . tel-04499904

HAL Id: tel-04499904

<https://theses.hal.science/tel-04499904>

Submitted on 11 Mar 2024

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.

Transitions de phase et microstructures
induites dans les métaux en conditions
extrêmes : fer et étain
*Phase transitions and associated microstructures in metals
under extreme conditions : iron and tin*

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

École doctorale n° 564, Physique en Ile-de-France (PIF)
Spécialité de doctorat : Physique
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Laboratoire Matière sous Conditions Extrêmes** (Université Paris-Saclay, CEA), sous la direction de **Agnès DEWAELE**, directrice de recherche, et le co-encadrement de **Nicolas BRUZY**, ingénieur de recherche

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 23 Octobre 2023, par

Robin FRÉVILLE

Composition du jury

Membres du jury avec voix délibérative

Stefan KLOTZ Directeur de recherche, Institut de minéralogie, de physique des matériaux et de cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Université	Président
Guillaume KERMOUCHE Professeur, École des mines de Saint-Etienne	Rapporteur & Examineur
Sébastien MERKEL Professeur, Université de Lille	Rapporteur & Examineur
Camille CHAUVIN Ingénieure de recherche, CEA, Gramat, entreprise	Examinatrice
Angelika ROSA Chargée de recherche, European Synchrotron Ra- diation Facility (ESRF), Grenoble, entreprise	Examinatrice

Titre : Transitions de phase et microstructures induites dans les métaux en conditions extrêmes : fer et étain

Mots clés : Transition de phase ; Mécanisme de transformation ; Cellule à enclumes de diamant ; Diffraction aux rayons X ; Fer ; Étain.

Résumé : L'étude des relations microstructure-propriétés est un domaine considérable de l'ingénierie des matériaux, en particulier des métaux. Sur les exemples du fer et de l'étain, nous montrons que les microstructures formées en cellule à enclumes de diamants sous conditions extrêmes (haute pression : domaine 10-120 GPa, haute température) peuvent être imagées par diffraction X avec une résolution micrométrique. Ces mesures basées sur l'analyse mono- et multi-grains donnent entre autres des informations sur les mécanismes mis en jeu lors de transitions de phase (solide-liquide ou solide-solide). Elles permettent d'envisager la synthèse de matériaux ayant des propriétés particulières.

Le diagramme de phase de l'étain a été me-

suré jusqu'à 110 GPa/4000 K. Une nouvelle courbe de fusion a pu être proposée. En partant d'échantillons monocristallins, la transition $\beta - \gamma$ a été étudiée et des mécanismes martensitiques couplés à du maillage ont été mis en évidence. Les transitions solide-solide du fer ($\alpha - \epsilon$, $\alpha - \gamma$, $\gamma - \epsilon$) ont été étudiés près du point triple $\alpha - \gamma - \epsilon$. Les mécanismes mis en jeu lors de ces transitions sont très différents : un caractère martensitique pour $\alpha - \epsilon$ et $\gamma - \epsilon$, avec une forte déformation plastique pour $\alpha - \epsilon$, mais un mécanisme reconstructif pour $\alpha - \gamma$. Un nouveau dispositif expérimental permettant la mesure de champs de déformation par corrélation d'images apporte des éléments supplémentaires sur la transition $\alpha - \epsilon$ du fer.

Title : Phase transitions and associated microstructures in metals under extreme conditions : iron and tin

Keywords : Phase transition ; Transformation mechanism ; Diamond anvil cell ; X-ray diffraction ; Iron ; Tin.

Abstract : The study of microstructure-property relationships is a significant field in materials engineering, particularly in metals. Using the examples of iron and tin, we demonstrate that microstructures formed in diamond anvil cells under extreme conditions (high pressure : range 10-120 GPa, high temperature) can be imaged through X-ray diffraction with micrometric resolution. These measurements, based on mono- and multi-grain analyses, provide insights into the mechanisms involved in phase transitions (solid-liquid or solid-solid), and offer possibilities for synthesizing materials with specific properties.

The phase diagram of tin has been measured

up to 110 GPa/4000 K, leading to a new melting curve proposal. Starting from single-crystal samples, the $\beta - \gamma$ transition has been investigated, revealing martensitic mechanisms coupled with twinning. Solid-solid transitions in iron ($\alpha - \epsilon$, $\alpha - \gamma$, $\gamma - \epsilon$) have been studied near the triple point $\alpha - \gamma - \epsilon$. The mechanisms driving these transitions are highly diverse : a martensitic character for $\alpha - \epsilon$ and $\gamma - \epsilon$, involving significant plastic deformation for $\alpha - \epsilon$, while a reconstructive mechanism for $\alpha - \gamma$. A novel experimental setup, enabling the measurement of strain fields through image correlation, provides additional insights into the $\alpha - \epsilon$ transition in iron.

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Guillaume Kermouche et Sébastien Merkel d'avoir accepté d'être rapporteur pour cette thèse. Merci également à Camille Chauvin et Angelika Rosa d'avoir participé à mon jury et à Stefan Klotz de l'avoir présidé. L'expertise qui ressort d'un tel jury permet des échanges passionnants et ouvre également la voie à des études complémentaires.

Ces trois années de thèse, je ne les ai pas passés seul. J'ai eu à mes côtés une directrice, Agnès Dewaele, et un encadrant, Nicolas Bruzy, que je ne pourrai oublier. Agnès, merci beaucoup pour tout ce que tu as pu faire pour moi, que ce soit scientifiquement ou humainement. C'est grâce à toi que je sais monter une cellule, mais tu m'as aussi montré qu'Igor surpassait largement Excel ! Tu avais toujours ta porte ouverte pour que je puisse te montrer une petite avancée ou pour répondre à mes questions ; ta maîtrise d'un grand nombre de sujets m'a réellement impressionné. Tu avais toujours le sourire et tu étais très investi dans ton rôle de directrice, c'était un plaisir de travailler avec toi sur ces trois ans. Et bien sûr, si tu n'étais pas là, je pouvais compter sur Nicolas. Nicolas, tu n'as été mon encadrant officiel que sur les deux dernières années. Cependant, dès le début j'ai su que tu allais jouer un rôle important dans cette thèse. Les premières discussions avec toi m'ont intimidé. Je ne sais pas si c'est lié à ta grande taille ou simplement parce que tu es très doué dans ce que tu fais (probablement un peu des deux). Mais finalement, je me suis rendu compte à quel point c'était facile de discuter avec toi. Tu as une volonté d'aider qui est assez incroyable et tu es toujours à l'écoute. Impossible de ne pas vouloir venir travailler le matin avec ça.

Agnès et Nicolas, je ne pouvais espérer meilleur encadrement pour une thèse. Avec vous deux, je n'ai pas vu le temps passer et je ne peux que garder un très bon souvenir de ces trois ans passés en votre compagnie. Je sais votre amour pour le fer, je le partage également maintenant, même si j'ai développé en plus une passion inattendue : l'étain !

La thèse c'est aussi être intégré dans un laboratoire et tout un service. Je tiens donc à remercier les membres du labo pour leur accueil, leur expertise dans le domaine et les diverses techniques qui peuvent être transmises. En particulier, merci à Florent pour ton expertise technique sans faille et tous les chargements, à Charles, Antoine et Loïc pour les divers conseils et les pauses TUC ; à Alexis, un co-bureau exceptionnel : un scientifique incroyable qui a toujours le mot pour rire ; et à Grégoire, je pourrai énoncer 18 raisons de te remercier (la 7ème va te surprendre !), mais ce ne serait pas suffisant.

Dans le service, j'ai eu l'occasion d'échanger sur de nombreux sujets, de partager des gâteaux et croissants... et cela toujours dans la bonne humeur. Ne pouvant pas citer tout le monde, je tiens à remercier l'ensemble du service. Merci beaucoup pour votre enthousiasme, les discussions et pour l'initiation à la lithothérapie ! Une mention spéciale pour Sandra : sans ton aide précieuse pour le côté administratif, cette thèse n'aurait sans doute pas eu lieu.

Bien entendu, en dehors des permanents, il y a les stagiaires/doctorants/post-docs avec qui j'ai

pu passer de très bons moments au CEA : Julie, Killian, Etienne, Oliviero, Olivier, Maélie, Florian, Elliott, Dorota, Rémi, Franck, Pauline, Valentin, Corentin et Ludovic. Bon courage à mes camarades de thèses pour la dernière année, et aux autres doctorants pour les 2-3 ans à venir, en espérant que vous les apprécierez autant que moi. Une mention spéciale à Maélie pour sa bonne humeur constante ; à Franck, félicitations docteur, je suis ravi d'avoir partagé cela avec toi ; et surtout à Rémi et Etienne d'avoir partagé les pauses sur la fin (enfin quand Rémi n'était pas en vacances), pour les discussions toujours intéressantes (adp), et pour tout le reste. Je ne peux pas finir sans conclure avec ma collègue normande : Pauline. Merci pour les potins, de m'avoir caché des choses pendant plus d'un an (!), pour le logo, pour ta bonne humeur... Ta thèse sera en or c'est certain :)

Je souhaite également remercier les personnes hors du CEA avec qui j'ai pu collaborer. Tout d'abord, les équipes de PSICHE, d'ID15b et de ID27. Sans vous, les expériences de diffraction n'auraient pas eu lieu. Mais aussi, Philippe Faure pour tout le travail sur l'étain, Eglantine Boulard pour les travaux en presse gros volume, et bien sûr Laura Henry (même si tu es dans l'équipe de PSICHE), pour l'invitation sur tes temps de faisceau, et pour tes précieux conseils.

Il me reste maintenant à remercier les personnes qui ont joué un rôle important hors du CEA. Merci beaucoup à Lisa et Thomas (et IA) pour tout ce qu'on a pu faire de part et d'autres du RER, la location du T1 en début de thèse et pour toujours être là. J'attends vos thèses avec impatience maintenant ! D'autres collègues de promo, un peu plus loin en France, pour toujours avoir répondu présent et me redonner le sourire, que ce soit lors d'un week-end au château de Vincennes, à Bordeaux, ou à Bourges. Merci Baptiste, Damien, Marine, Clarisse, Benoît, Benja et Clément. J'ajoute en particulier un remerciement à Clarisse et Clément pour les soirées films nuls, c'est toujours bien sympa. Et enfin, merci Clément de m'avoir supporté pendant 3 ans, d'avoir apprécié mes talents à la contrebasse, d'être narcissique, le maître des horloges et une diva : bref, merci de payer la moitié du loyer.

Pendant ces trois ans, si j'avais besoin de souffler un peu (ou beaucoup), je pouvais toujours compter sur les (nombreux) orchestres à ma disposition. J'y ai fait d'incroyables rencontres, j'y ai appris un nouvel instrument, mais surtout on a fait de la bonne musique ensemble. Merci à tout ceux que j'ai côtoyé dans ces différents ensembles, pour les repas, pour les opportunités incroyables, et pour tout. Que ce soit aux Orchestres du Plateau de Saclay (bien sûr l'harmonie sera toujours meilleure à mes yeux), Brass'Art, l'ECJP, la Sirène etc., merci d'exister et de permettre une pratique à haut niveau.

Enfin pour terminer, je souhaite remercier les personnes sans qui je ne serai pas là aujourd'hui : ma famille. Merci à papa et maman pour votre soutien sans faille, mais aussi à tous les autres membres de la famille pour les bons moments passés ensemble : Alice, Thibaut, Jeanne et maintenant Corentin et la petite Lulu, sans oublier bien sûr Pirouette, Ubi, Kiwi, Zolux et Soupe.

Table des matières

Introduction générale	9
I Méthodes et Procédés	13
1 Outils conceptuels	15
1.1 Éléments de cristallographie	15
1.1.1 Réseau de Bravais	15
1.1.2 Directions cristallines et indices de Miller	16
1.1.3 Représentation plane des orientations cristallines	17
1.2 Transition de phase	18
1.2.1 Classification d'Ehrenfest des transitions solide-solide	18
1.2.2 Différences entre mécanismes displacif et reconstructif	19
1.2.3 Relations d'orientation et variants	21
1.3 Éléments de mécanique	21
1.3.1 Contraintes et déformations	21
1.3.2 Mécanismes d'accommodation de la contrainte en conditions extrêmes	22
1.4 Plasticité	22
1.5 Maclage	23
1.5.1 Description cristallographique d'une macle	24
1.5.2 Systèmes de maclage pour les structures cubiques	25
1.5.3 Systèmes de maclage pour les structures tétraogonales	25
1.5.4 Systèmes de maclage pour la structure hcp	26
2 Outils expérimentaux	29
2.1 La Cellule à Enclumes de Diamant	29
2.1.1 Description	29
2.1.2 Milieu transmetteur de pression	31
2.2 Mesure de la pression	32
2.2.1 Déplacement de la fluorescence : rubis et borate de strontium dopé au samarium	32
2.2.2 Autres jauges de pression	33
2.3 Chauffage en CED	35
2.3.1 Le chauffage résistif	35

2.3.2	Le chauffage laser	35
2.4	Diffraction aux Rayons X (DRX)	37
2.4.1	Principe et géométrie	37
2.4.2	Diffraction d'un monocristal ou d'une poudre	39
2.5	Analyse multigrains en CED	40
2.5.1	Description	41
2.5.2	Détermination des orientations	42
2.6	Autres méthodes de caractérisation	43
2.6.1	Microscopie électronique à balayage	43
2.6.2	Microscopie optique	44
 II Exploration des diagrammes de phase		45
 3 Optimisation du chauffage laser en CED		47
3.1	Traitement en surface pour limiter la réflectivité	48
3.2	Géométries utilisées	48
3.3	Tests de milieux transmetteurs de pression	50
3.3.1	Préparation des échantillons	50
3.3.2	Résultats des tests de chauffe	51
3.4	Mesure de l'équation d'état du matériau sélectionné comme milieu transmetteur de pression, le KI	53
 4 Caractérisation du diagramme de phase de l'étain		65
4.1	Présentation des différentes phases de l'étain	65
4.1.1	Phases de l'étain à température ambiante	65
4.1.2	Diagramme (P, T) de l'étain	67
4.1.3	Courbe de fusion	67
4.2	Mesure du diagramme de phase de l'étain jusqu'à 110 GPa/4000 K	69
 III Étude des mécanismes de transitions		95
 5 Mécanismes de la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$ de l'étain		97
5.1	Mécanisme proposé pour la transition $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$	98
5.2	Mesure des conditions des transformations $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$	99
5.3	Relations d'orientation pour le premier cycle $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$	101
5.3.1	Transition directe $\beta \rightarrow \gamma$	101
5.3.2	Réversion $\gamma \rightarrow \beta$	102
5.4	Relations d'orientation pour les cycles suivants	103
5.5	Un nouveau mécanisme pour les transitions $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$?	105
5.5.1	Description de la relation d'orientation	105
5.5.2	Mécanisme de transition associé à la relation d'orientation	107
5.6	Perspectives	109

6	Le fer, un matériau modèle pour l'étude du couplage transition de phase, maclage et plasticité	111
6.1	Diagramme de phase du fer	111
6.2	Mécanismes de transition martensitiques	113
6.2.1	Transition d'une structure fcc à bcc	113
6.2.2	Transition d'une structure fcc à hcp	114
6.2.3	Transition d'une structure bcc à hcp	114
6.3	Sélection de variants pour le mécanisme de Burgers	116
6.4	Comparaison entre les mécanismes et microstructures induites lors des transitions $\alpha-\gamma$, $\gamma-\epsilon$ et $\alpha-\epsilon-\alpha$ du fer	119
7	Vers une mesure des déformations lors d'une transition martensitique induite par la pression : étude optique	131
7.1	Expérience test : observation de la transition $\alpha-\epsilon$ du fer par microscopie optique . .	132
7.1.1	Conditions expérimentales	132
7.1.2	Observation optique	132
7.2	Principe de la corrélation d'image	134
7.2.1	Idée générale de la corrélation d'images	134
7.2.2	Mouchetis à haute pression	135
7.3	Mesure des déformations dans le plan	136
	Conclusion et perspectives	161
	Bibliographie	163
	Annexes	175

Introduction générale

La pression appliquée sur la matière peut entraîner des changements drastiques dans ses propriétés physiques et chimiques : par exemple induire de nouvelles phases ou structures cristallines qui n'existent pas à pression atmosphérique. Des conditions extrêmes de pression sont présentes dans les intérieurs planétaires, dans les étoiles ou dans les planètes géantes : 364 GPa (3.64 millions d'atmosphères) au centre de la Terre. L'étude de la matière sous haute pression permet de mieux comprendre la formation et l'évolution de ces astres. L'utilisation de la pression peut également permettre de développer de nouveaux matériaux aux propriétés uniques, ayant des applications potentielles dans les domaines de la mécanique (dureté/résistance), l'électronique, de l'énergie (stockage d'énergie chimique).

La métallurgie est la branche de la science des matériaux qui étudie les métaux, leurs alliages et leurs propriétés. De l'extraction à la transformation, une bonne compréhension des processus qui contrôlent leurs structures, microstructures et propriétés est requise. Leur étude amène à comprendre comment les conditions extérieures peuvent influencer les évolutions de microstructures et donc des propriétés telles que la dureté, la ductilité ou encore la ténacité. Comprendre l'effet des chargements thermomécaniques sur les microstructures permet le développement de nouveaux matériaux aux propriétés intéressantes, comme les superalliages à hautes températures, ou encore les matériaux à mémoire de forme.

Les transitions de phase solide-solide induites par la température sont largement utilisées en métallurgie. Par exemple, la transition γ - α dans les aciers est fortement exploitée pour moduler leurs propriétés. Jusqu'à présent, l'utilisation des hautes pressions en plus des hautes températures n'a été que peu mise en avant en métallurgie pour améliorer les propriétés des matériaux [1]. On observe pourtant que la microstructure obtenue en phase haute pression laisse des traces lors du retour à l'ambiante [2]. Les hautes pressions pourraient donc permettre la synthèse de matériaux présentant de nouvelles propriétés. Plusieurs explications sur leur faible utilisation peuvent être avancées :

- Les hautes pressions nécessaires aux transitions peuvent être difficiles à atteindre sur de gros volumes ;
- Les phases obtenues sous pression ne sont pas, dans la majeure partie des cas, métastables à l'ambiante ;
- Les méthodes de caractérisation *in situ* sous pression ne sont accessibles que depuis quelques années. On ne connaissait donc pas les microstructures formées sous conditions extrêmes.

Ces différents points ont rendu difficile la compréhension des mécanismes de transition et de l'influence que ceux-ci peuvent avoir sur les propriétés matériaux. Les études *in situ* en pression se sont beaucoup développées depuis quelques années et permettent maintenant d'explorer les différentes transitions qui s'opèrent sous pression.

Peut-on saisir les principes qui les gouvernent et les exploiter de manière stratégique pour concevoir

des matériaux métalliques aux caractéristiques souhaitées ? Le cœur du problème est de comprendre les transformations de phase induites par la pression et comment elles pourraient être utilisées pour créer de nouveaux matériaux avec de meilleures propriétés mécaniques et thermiques. En particulier, il convient de savoir si les mécanismes à l'origine de ces transformations sous pression sont similaires à ceux observés lors des changements de phase en température à pression ambiante.

Le principal objectif de cette thèse est d'explorer divers aspects de la caractérisation des phases cristallines et des transitions entre celles-ci. Nous nous sommes intéressée à deux métaux purs d'intérêt majeur : le fer et l'étain. Avant d'étudier des mécanismes de transitions de phase, il est indispensable de bien connaître les différentes phases impliquées et leur plage respective de stabilité. C'est un travail que nous avons réalisé pour l'étain, dont les stabilités des phases solides et la courbe de fusion étaient incomplètement caractérisées au-dessus de 20 GPa. Son diagramme de phase a été systématiquement étudié jusque 110 GPa et 4000 K. Le diagramme de phase du fer a été étudié par de nombreuses équipes et les domaines de stabilité des phases solides et liquides sont bien connus dans le domaine du Mbar (100 GPa).

Une vision globale du diagramme de phase permet alors d'examiner de manière plus ciblée les éventuels mécanismes de transition. Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à la transition $\beta - \gamma$ dans l'étain, et aux transitions $\alpha - \epsilon$, $\alpha - \gamma$, $\gamma - \epsilon$ dans le fer. Nous avons évalué le caractère displacif (appelé aussi martensitique) ou reconstructif du mécanisme de ces transitions pour nos conditions (compression statique et hydrostatique). Ceci passe en particulier par la mesure d'éventuelles relations d'orientation entre les phases. Nous avons également identifié les mécanismes d'accommodation des contraintes (plasticité, maclage) qui peuvent accompagner ces transformations. Les microstructures résultantes sont le produit de ces mécanismes : transformation et accommodations. Elles sont très différentes selon les transitions étudiées.

Plan du mémoire

Ce manuscrit est composé de trois parties. La première partie fait une mise en contexte de l'étude des transitions de phase en conditions extrêmes. Des rappels de cristallographie et de mécanique permettent d'avoir les bases nécessaires à la bonne compréhension des enjeux de la métallurgie sous pression. Un second chapitre est dédié à la description des techniques expérimentales ainsi qu'aux méthodes d'analyses utilisées lors de cette thèse. Cela permet d'introduire les concepts clés liés à la cellule à enclumes de diamant et à la diffraction aux rayons X. En particulier, les systèmes utilisés sur les lignes de lumière des synchrotrons sont commentés. Nous décrivons également les méthodes d'analyse et de caractérisation des échantillons.

La deuxième partie porte sur l'application de ces procédés à l'étude des diagrammes de phase. Le premier chapitre concerne l'optimisation des procédés expérimentaux que nous avons mis en œuvre afin d'améliorer l'efficacité du chauffage laser. Puis, le premier métal d'intérêt, l'étain, est présenté. La caractérisation de son diagramme de phase à très haute pression et très haute température n'est pas encore bien connue, en particulier en raison de son importante réflectivité. Ayant optimisé le chauffage laser à haute pression, nous avons pu caractériser le diagramme de phase de l'étain et sa courbe de fusion à très haute pression (~ 110 GPa).

Enfin, la troisième partie s'attache à l'étude des mécanismes de transition de phase. Nous divisons cette étude en trois chapitres. En premier lieu, nous proposons l'étude des transitions se déroulant à moins de 20 GPa par diffraction aux rayons X. Sont alors successivement étudiés les changements de phase se déroulant dans l'étain et dans le fer pur. Dans le cas de l'étain, nous nous intéressons à une transition dont le mécanisme est insuffisamment connu. Cela permet notamment de proposer un nouveau mécanisme de transition. Une fois que les principes généraux qui accompagnent une

transition de phase sont bien établis, nous pouvons nous intéresser plus en détail à l'influence des chargements thermomécaniques sur les transitions de phases. Cela permet de comprendre pleinement le mécanisme de transition et de saisir les couplages possibles entre plasticité, maillage et transition de phase. Pour cela, on utilise le fer pour lequel les structures impliquées sont simples. Pour terminer, nous complétons les observations faites par diffraction aux rayons X en développant un dispositif expérimental permettant la réalisation de corrélation d'images numériques sous pression. Le cas test utilisé est à nouveau le fer pour faciliter l'étude. Le dispositif ainsi élaboré permet d'obtenir des informations globales et locales sur les déformations subies par l'échantillon lors de la transition de phase.

Première partie

Méthodes et Procédés

1	Outils conceptuels	15
1.1	Éléments de cristallographie	15
1.1.1	Réseau de Bravais	15
1.1.2	Directions cristallines et indices de Miller	16
1.1.3	Représentation plane des orientations cristallines	17
1.2	Transition de phase	18
1.2.1	Classification d'Ehrenfest des transitions solide-solide	18
1.2.2	Différences entre mécanismes displacif et restructif	19
1.2.3	Relations d'orientation et variants	21
1.3	Éléments de mécanique	21
1.3.1	Contraintes et déformations	21
1.3.2	Mécanismes d'accommodation de la contrainte en conditions extrêmes	22
1.4	Plasticité	22
1.5	Maillage	23
1.5.1	Description cristallographique d'une macle	24
1.5.2	Systèmes de maillage pour les structures cubiques	25
1.5.3	Systèmes de maillage pour les structures tétraogonales	25
1.5.4	Systèmes de maillage pour la structure hcp	26

2	Outils expérimentaux	29
2.1	La Cellule à Enclumes de Diamant	29
2.1.1	Description	29
2.1.2	Milieu transmetteur de pression	31
2.2	Mesure de la pression	32
2.2.1	Déplacement de la fluorescence : rubis et borate de strontium dopé au samarium	32
2.2.2	Autres jauges de pression	33
2.3	Chauffage en CED	35
2.3.1	Le chauffage résistif	35
2.3.2	Le chauffage laser	35
2.4	Diffraction aux Rayons X (DRX)	37
2.4.1	Principe et géométrie	37
2.4.2	Diffraction d'un monocristal ou d'une poudre	39
2.5	Analyse multigrains en CED	40
2.5.1	Description	41
2.5.2	Détermination des orientations	42
2.6	Autres méthodes de caractérisation	43
2.6.1	Microscopie électronique à balayage	43
2.6.2	Microscopie optique	44

Outils conceptuels

Le comportement des métaux sous contraintes est l'un des aspects les plus essentiels et complexes de l'étude des matériaux. Les métaux, en raison de leur résistance, de leur ductilité et de leur conductivité élevées, sont largement utilisés dans une multitude d'applications industrielles, allant des structures de génie civil aux pièces d'avions en passant par les dispositifs électroniques. Comprendre comment les métaux réagissent lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations externes est crucial pour concevoir des matériaux et des composants fiables et sûrs.

Le comportement des métaux sous pression mobilise un grand nombre de mécanismes de déformation en réponse à une contrainte : transition de phase, plasticité, maclage etc. Il convient d'être à même de les identifier et de les décrire, en utilisant les outils de cristallographie et de mécanique des milieux continus adaptés. Nous présentons ces outils dans ce chapitre.

1.1 . Éléments de cristallographie

1.1.1 . Réseau de Bravais

Le réseau de Bravais est un concept fondamental en cristallographie et en physique des solides. Il décrit la structure périodique des cristaux, c'est-à-dire la manière dont les atomes, les ions ou les molécules sont arrangés dans l'espace.

Il est défini comme un ensemble infini de points discrets, appelés noeuds du réseau et représentant les atomes constitutifs du cristal, qui sont disposés de manière régulière dans l'espace. Ce réseau infini est généré à partir d'une maille, i.e. la plus petite unité de répétition dans le cristal. La structure globale est alors obtenue par simple réplication de cette maille dans les trois directions de l'espace.

La maille est définie dans l'espace par 3 longueurs (a , b , c) et par 3 angles (α , β , γ). Ces 6 paramètres sont représentés schématiquement sur la Fig. 1.1.

Chaque structure possède un groupe de symétrie constitué des opérations de translation et de rotation laissant le réseau de Bravais invariant. Dans l'espace tridimensionnel, on dénombre 14 types de réseau de Bravais que l'on peut classer en 7 catégories : les réseaux tricliniques, monocliniques, orthorhombiques, tétragonaux, rhomboédriques, hexagonaux et cubiques. Les relations entre les paramètres de maille a , b , c , α , β et γ pour chaque réseau sont donnés dans la Table 1.1.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéressons uniquement aux catégories des phases d'intérêts : les structures tétragonales, hexagonales et cubiques. Pour les phases hexagonales, une description structurale fréquemment utilisée est le rapport c/a .

1.1.2 . Directions cristallines et indices de Miller

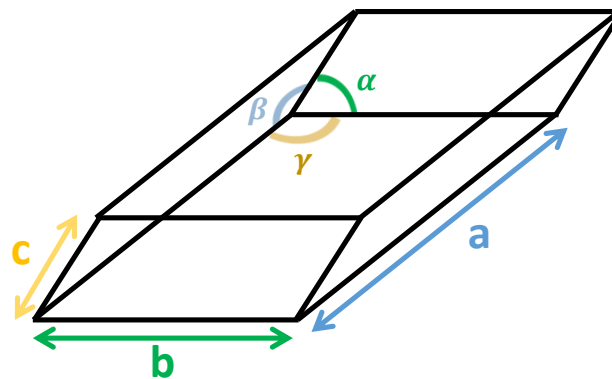


Figure 1.1 – Définition des six paramètres utilisés pour décrire une maille cristalline

Catégorie	Lien entre a, b, c	Lien entre α, β et γ	Nombre de sous-réseaux
Triclinique	/	/	1
Monoclinique	/	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	2
Orthorhombique	/	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$	1
Tétragonal	$a = b$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2
Hexagonal	$a = b$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	1
Cubique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	3

Table 1.1 – Relation entre les différents paramètres de maille pour chaque grande catégorie de réseau de Bravais. / signale une absence de relation remarquable.

Nous distinguons ici les structures cubiques et tétraogonales de la structure hexagonale. Pour les deux premières, on se place généralement dans la base définie par les arêtes de la maille élémentaire. Dans le cas d'une structure tétraogonale, la base est orthogonale; elle est orthonormée pour une structure cubique.

Les indices de Miller permettent d'identifier et de désigner les plans atomiques dans l'espace. Un plan cristallin est défini à l'aide des trois indices de Miller (hkl), avec h,k et l des entiers. Le plan ainsi défini passe par les points de coordonnées $(\frac{1}{h}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{k}, 0)$ et $(0, 0, \frac{1}{l})$. Il est à noter que si l'un des indices vaut 0, cela signifie que le plan n'intercepte jamais l'axe correspondant (voir Fig. 1.2).

Pour les directions, on parle d'indices de direction. Une direction est définie par les indices [uvw] tels qu'un des vecteurs directeurs de cette direction a pour coordonnées (u,v,w).

Les relations de symétrie données par les structures étudiées impliquent des invariances par permutations d'indices. Ainsi puisque les angles sont tous à 90° et que $a=b$ pour la structure tétraogonale, les axes a et b sont équivalents. On peut donc permuter les indices de Miller h et k et les indices de directions u et v. De la même façon, dans le cas cubique, les trois indices hkl et uvw sont permutable. Ainsi, le plan (100) a 5 équivalents pour une structure cubique [(010), (001), ($\bar{1}00$), (0 $\bar{1}0$) et (00 $\bar{1}$)], alors que ce même plan n'a que 3 équivalents pour une structure tétraogonale [(010), ($\bar{1}00$) et (0 $\bar{1}0$)].

Dans le cas d'une structure hexagonale, la structure est symétrique par rotation d'un angle de 120° autour de l'axe vertical c. Ce faisant, avec une notation à trois indices, les plans ($1\bar{1}0$), (100) et (010) sont équivalents. La redondance n'est pas évidente à voir. On utilise donc la notation à 4 indices

($hkil$), dite de Bravais-Miller, pour laquelle $i = -h-k$. Les plans équivalents deviennent alors $(1\bar{1}00)$, $(10\bar{1}0)$ et $(01\bar{1}0)$. L'équivalence par rotation est donc visible plus facilement. Pour tenir compte de cette notation à 4 indices, la base utilisée est composée des vecteurs du plan basal \vec{a}_1, \vec{a}_2 et \vec{a}_3 , et de l'axe c , représentés sur la Fig. 1.2.

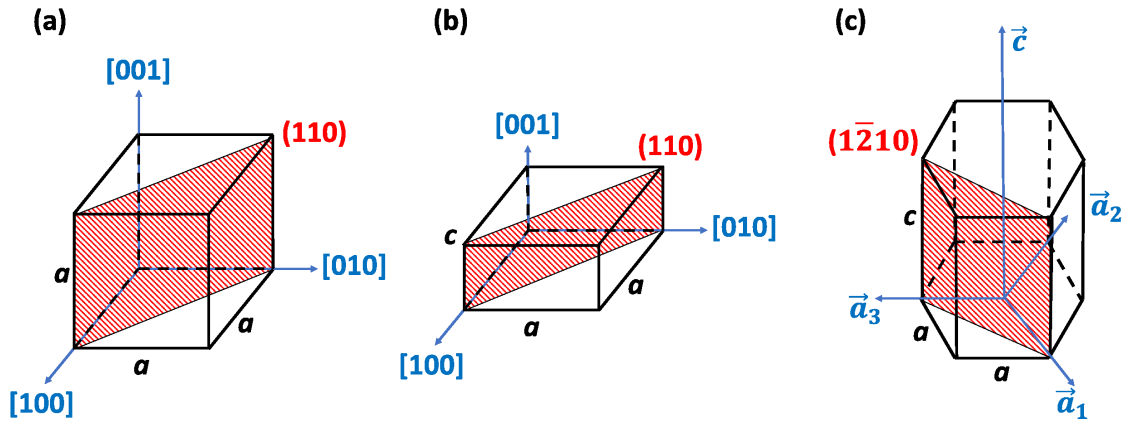


Figure 1.2 – Représentation schématique des structures (a) cubique, (b) tétragonale et (c) hexagonale. Des exemples de plans et de direction avec les notations de Miller-Bravais sont donnés.

L'orientation d'un cristal désigne la rotation qui amène le repère orthonormé de référence dans le repère du cristal. Pour les phases cubiques et tétragonales, cela correspond au repère mentionné plus haut. Pour la phase hexagonale, il faut faire le choix d'un repère orthonormé attaché à la maille. On considère généralement $x \parallel \vec{a}_1$ et $z \parallel \vec{c}$.

1.1.3 . Représentation plane des orientations cristallines

Il est possible de représenter en deux dimensions l'orientation d'un cristal dans les trois dimensions de l'espace. On parle de projection stéréographique. Le cristal est supposé être au centre d'une sphère de centre O , de rayon r et on définit le pôle nord N et le pôle sud S tels que sur la Fig. 1.3. Le disque équatorial situé au milieu de l'axe nord-sud de la sphère correspond au plan de projection. Pour tout point P appartenant à la sphère, on peut tracer la droite passant par S et P . L'intersection entre la droite SP et le plan de projection est un point (P').

La projection de chaque normale aux plans du cristal sur le plan de projection permet de construire la représentation stéréographique. Ce type de représentation peut être superposé sur un canevas de Wulff, qui est en fait la projection du réseau de longitudes et de latitudes d'un hémisphère. Cela permet de connaître avec précision la position du plan dans l'espace.

Si l'on se limite à une seule famille de plans (hkl), on parle alors de figure de pôle.

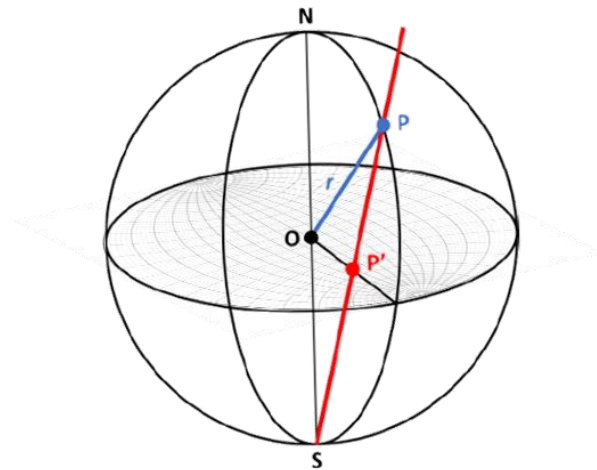


Figure 1.3 – Principe de la projection stéréographique. Le plan de projection contient un canevas de Wulff

1.2 . Transition de phase

Une transition de phase correspond à un processus de minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Elle se produit lorsque l'un des paramètres extérieurs (température ou pression par exemple) arrive à une valeur critique. Cela peut être aussi bien en phase solide, liquide, gaz ou entre deux de ces phases, comme dans le cas de la fusion d'une phase solide vers l'état liquide. Un changement de phase induit des changements des propriétés du matériau. Ainsi, le fer, ferromagnétique sous conditions ambiantes devient paramagnétique lors du changement de phase induit par la pression.

Connaissant l'évolution des phases en fonction de la température et de la pression, il est possible de représenter en 2D les domaines de stabilités de chaque état physique. On parle alors de diagramme de phase (P, T). Sur un tel diagramme, on trouve les lignes d'équilibres, ou de transitions de phase, qui correspondent aux limites dans lesquelles deux phases peuvent coexister en équilibre. Les phases métastables ne sont généralement pas représentées n'étant pas à l'équilibre thermodynamique. On voit également apparaître des points triples correspondant à des points d'intersection de lignes d'équilibre. On peut ainsi observer la coexistence entre trois phases à ces conditions précises de pression et température.

Nous allons surtout nous intéresser ici aux transitions de phase solide-solide. Les observations menées sur de telles transitions de phase ont conduit à les regrouper entre elles en fonction des similarités dans leurs caractéristiques thermodynamiques ou dans les déformations de la matière associées, par exemple.

1.2.1 . Classification d'Ehrenfest des transitions solide-solide

La première tentative de classification des transitions a été proposée en 1933 par Ehrenfest [3]. Sa classification se fonde sur les discontinuités qui peuvent apparaître dans les dérivées successives de l'énergie libre. Il définit ainsi les transitions du premier et du second ordre. Cependant cette classification ne permet pas d'expliquer l'ensemble des transitions observées. Par conséquent, plusieurs révisions ont été effectuées par la suite, révisions qui ont été résumées par Jaeger [4]. Les noms sont identiques à la classification d'Ehrenfest, mais les définitions ont évoluées. C'est donc ces dernières que nous allons décrire ici.

Lorsque la transition s'effectue en présence d'une enthalpie de transition de phase (ou chaleur latente), on parle de *transition du premier ordre*. Durant cette transition, le système relâche ou absorbe une quantité fixe d'énergie, qui est généralement assez élevée (typiquement de l'ordre de 300 meV/at. pour une transition martensitique). Lors de ces transitions, une des variables d'état du système reste constante. Comme l'énergie ne peut pas se transférer instantanément entre le système et son environnement, certaines parties vont transiter avant d'autres. Du point de vue des matériaux étudiés sous pression, une transition du premier ordre engendre généralement une discontinuité dans le volume et peut s'accompagner d'un domaine de coexistence des phases.

A contrario, les *transitions du second ordre* sont des transitions s'effectuant sans aucune discontinuité de l'énergie libre. On parle également de changements de phase continus. Aucun saut de volume n'est alors observé.

Les transitions en pression du premier ordre présentent généralement des sauts de volume beaucoup plus important qu'en température. Il est alors légitime de se demander si les mécanismes impliqués dans ces transitions sont équivalents à ceux pour les transitions en température.

1.2.2 . Différences entre mécanismes displacif et restructif

Les transitions de phases peuvent également être classées selon des critères structuraux [5-8], et notamment sur la présence ou non de relation d'orientations (RO) (ou orientation relationship (OR) en anglais) entre les phases mères et filles, c'est à dire la correspondance entre certains plans et directions cristallographiques d'une phase à l'autre. A partir de cela, on distingue donc deux groupes : les mécanismes restructifs et les mécanismes displacifs, tout deux représentés schématiquement sur la Figure 1.4.

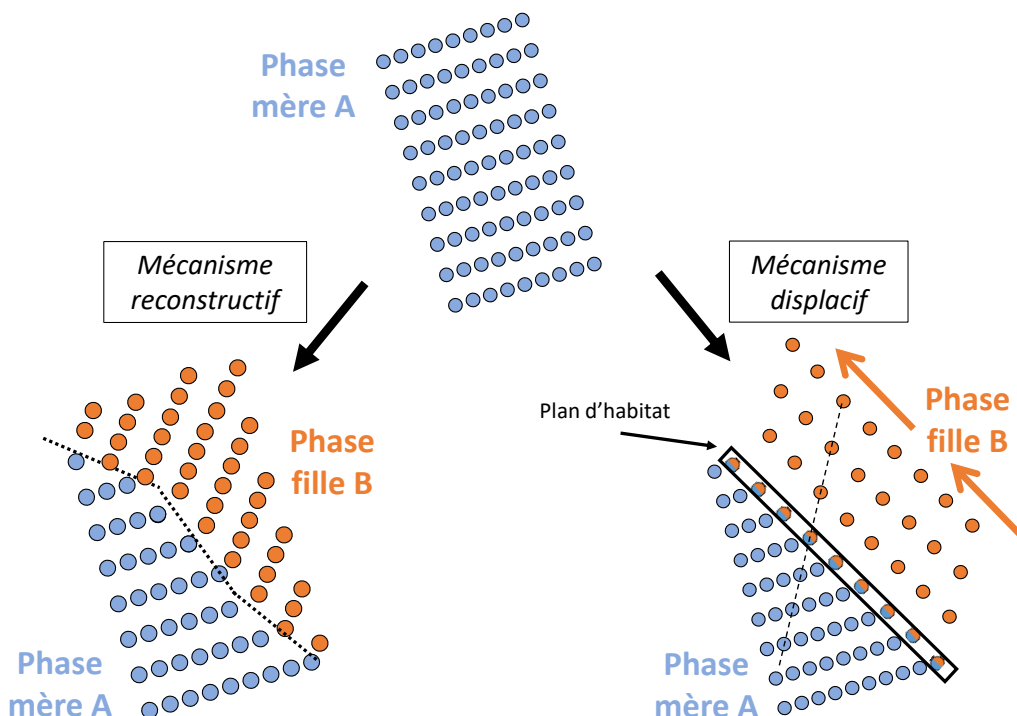


Figure 1.4 – Représentation schématique des catégories de mécanismes de transition. Les flèches oranges indiquent le sens de déplacement commun des atomes pour former la phase fille.

L'absence de RO entre les phases est un marqueur d'un mécanisme reconstructif. Un réarrangement complet de la structure a lieu pour former la nouvelle phase par croissance de grains. Cette transition nécessite d'avoir de la diffusion atomique. La microstructure ainsi obtenue est assez simple et n'induit pas de variation de la surface (absence de reliefs au niveau des surfaces libres). Un exemple de ce mécanisme se retrouve dans la transition B1-B2 du NaCl induite sous pression [9].

Au contraire, un mécanisme displacif (ou martensitique) présente une RO claire entre les phases mère et fille. Les transitions martensitiques tirent leur nom du métallurgiste allemand Adolf Martens (1850-1914) qui les a étudiées dans les alliages de fer. La transition s'opère sans diffusion. Elle se base sur des mouvements, tous identiques, coordonnés et limités dans l'espace, d'atomes, que l'on qualifie parfois de "militaires". Généralement, ces mouvements ont une composante de cisaillement ("shear") et éventuellement de "shuffle" (déplacement relatif de certains atomes par rapport à la structure sans conséquence sur la déformation macroscopique). La transition doit permettre de minimiser l'énergie de déformation. Un moyen de limiter l'énergie pour le système est que certains atomes ne bougent pas. Un plan ainsi conservé lors de la transformation est un candidat idéal comme interface entre phases mère et fille, lors de la coexistence des deux phases. Il est appelé "plan d'habitat" (voir Fig.1.4).

Les transitions martensitiques rentrent généralement dans la catégorie des transitions du premier ordre, et s'accompagnent donc d'un saut de volume. La microstructure résultante est plus complexe que pour une transition reconstructive avec souvent une forme caractéristique de plaquettes (Fig. 1.5-(a)), liées à l'existence des plans d'habitat, et des changements peuvent s'observer à l'échelle macroscopique comme l'apparition de reliefs à la surface (forme de toit d'usine, voir Fig.1.5-(b)), et une forte plasticité produite lors de la transition.

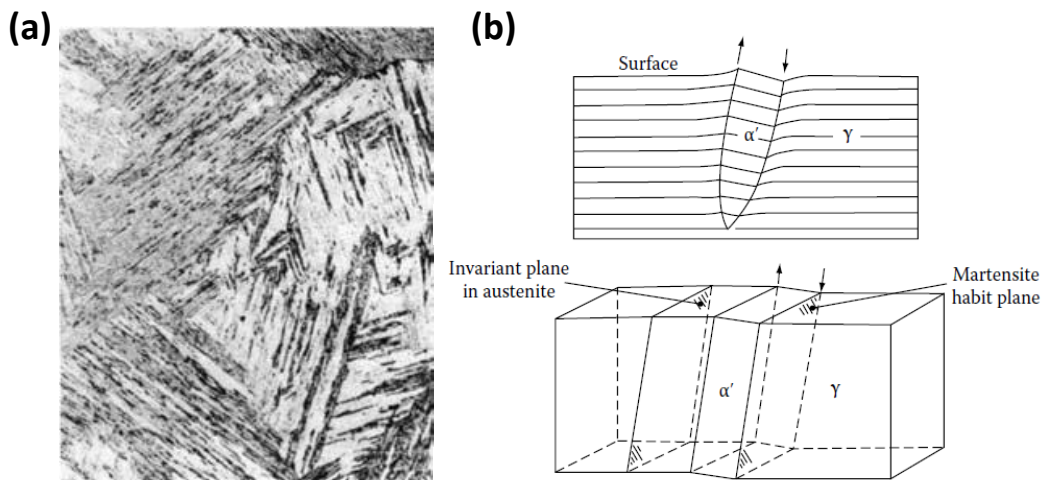


Figure 1.5 – Image et schémas adaptés de [8]. (a) Microstructure après formation de martensite dans un alliage de Fer-Nickel. (b) Illustration des changements qui s'observent en surface suite à une transformation martensitique.

Les exemples les plus communs de mécanismes displacifs sont induits par la température (transition hcp↔bcc dans le titane et transition fcc↔bcc dans les alliages de fer), comme décrits par Nishiyama [7]. En particulier, le refroidissement rapide de l'austénite (phase γ du fer) induit la formation de martensite (d'où le nom de transformation martensitique), caractéristique du durcissement des alliages (voir Fig.1.5) [7, 10]. Des études ont montré qu'un refroidissement lent n'induit pas la formation de martensite, ce qui indique un changement du caractère de la transition. De manière générale, les transitions martensitiques induisent de fortes déformations du matériau qui sont amenées à interagir

avec d'autres mécanismes de déformation qui seront décrits dans les parties suivantes.

1.2.3 . Relations d'orientation et variants

Les RO en cristallographie se réfèrent aux connexions entre certaines caractéristiques structurales de deux phases cristallines. Souvent, ces relations sont établies à partir d'observations expérimentales. Les RO sont identifiées en utilisant deux critères : d'abord, une condition sur les plans, puis une autre sur les directions cristallographiques. Si une RO existe entre les deux phases, cela signifie qu'il y a au moins deux plans parallèles et deux directions colinéaires en commun. D'autres coïncidences peuvent également être observées, mais ces deux conditions permettent une détermination précise de l'orientation du cristal après la transition. La RO est donc notée en utilisant les deux plans parallèles et les deux directions colinéaires.

À partir d'une orientation unique dans la phase mère, un certain nombre d'orientations filles se forment, que l'on appelle **variants**. Le nombre de variants créés dépend de la relation d'orientation et des structures cristallines impliquées. Par exemple, une structure cubique offre davantage de plans cristallins équivalents qu'une structure tétragonale ; il y aura donc plus de variants formés lors de la transition d'une structure cubique.

1.3 . Éléments de mécanique

1.3.1 . Contraintes et déformations

L'état de contrainte est l'ensemble des forces de cohésion qui se développent à l'intérieur d'un matériau sous l'effet d'un chargement. Si on considère un cube élémentaire, l'équilibre est maintenu en appliquant à chaque élément de surface une force. Chaque force peut être décomposée en trois composantes orthogonales, comme représenté sur la Fig. 1.6. La **tension normale** σ est portée par la normale au plan de la surface, et les deux autres sont contenues dans le plan de la surface, ce sont les **contraintes de cisaillement** τ .

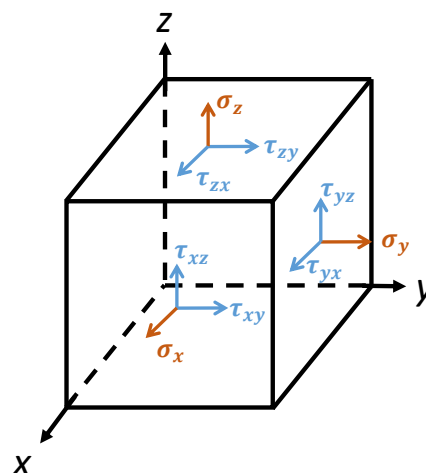


Figure 1.6 – Représentation des différentes composantes de tension appliquées sur les faces d'un cube élémentaire.

Le tenseur des contraintes $\bar{\sigma}$ rassemble l'ensemble de ces conditions surfaciques sous la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix}$$

Cependant, pour assurer l'équilibre des moments dans l'élément, nous avons la relation suivante : $\tau_{ij} = \tau_{ji}$. On peut donc définir la contrainte en un point à l'aide de six composantes seulement.

On peut le décomposer en deux tenseurs : la partie *sphérique*, et la partie *déviatorique*. Le tenseur sphérique $\bar{\sigma}_{\text{sph}} = -\frac{1}{3}\text{trace}(\bar{\sigma})\bar{I}$ est diagonal et correspond à un état de contrainte hydrostatique. \bar{I} est le tenseur identité. Les trois composantes diagonales sont égales, et les contraintes de cisaillement sont nulles. La partie déviatorique fait apparaître les contraintes de cisaillement.

Dans le cas des expériences sous pression, nous cherchons à obtenir une compression hydrostatique, dont le tenseur associé au chargement $\bar{\sigma}$ peut se résumer à sa partie sphérique. C'est par exemple le cas lorsque la compression se fait dans un milieu fluide.

Lorsque soumis à une contrainte extérieure, les points du solide peuvent se déplacer dans l'espace. On définit le déplacement d'un point comme la différence entre sa position actuelle et sa position initiale : $\vec{u} = \vec{x} - \vec{X}$. Le gradient de \vec{u} s'écrit $\nabla_X \vec{u} = \frac{\partial \vec{x}}{\partial \vec{X}} - \bar{I} = \bar{F} - \bar{I}$, où l'on a défini le tenseur gradient de la transformation \bar{F} .

\bar{F} est caractéristique de la transformation subie par le matériau. La conservation du volume permet par exemple d'obtenir la variation de volume entre l'état initial et déformé grâce au tenseur \bar{F} : $V = V_0 \det \bar{F}$.

Pour caractériser les variations de dimensions induites par la transformation, on définit différents tenseurs de déformation, comme le tenseur de Green-Lagrange de la façon suivante : $\bar{E} = \frac{1}{2}(\bar{F}^T \cdot \bar{F} - \bar{I})$.

1.3.2 . Mécanismes d'accommodation de la contrainte en conditions extrêmes

Les mécanismes d'accommodation des contraintes jouent un rôle crucial dans la résistance et la durabilité des matériaux. Les mécanismes d'accommodation couramment observés sont la déformation plastique, le maclage et le changement de phase. Il est à noter qu'ils ne sont pas indépendants, mais présentent quand même des caractéristiques uniques et jouent un rôle spécifique dans la réponse d'un matériau métallique aux contraintes extérieures.

Le principe des transitions de phases, pendant lesquelles la structure cristalline change pour s'adapter au chargement et minimiser l'énergie, a été décrit précédemment. Nous allons maintenant décrire plus en détail la plasticité et le maclage.

1.4 . Plasticité

La plasticité permet aux matériaux de se déformer de manière permanente sans se rompre. On parle alors de déformations plastiques. La plasticité est notamment activée grâce aux mouvements des dislocations.

La réponse d'un matériau métallique à une sollicitation mécanique se produit en deux temps : tout d'abord une partie linéaire pendant laquelle il existe une relation simple entre contrainte et déformation ; puis au delà d'une certaine limite (la limite d'élasticité), le comportement est dit plastique. Le matériau continue de se déformer sans rompre ; les déformations dans ce domaine seront irréversibles.

Dans le cas particulier des métaux, la plasticité est directement liée à la structure cristalline et aux mouvements de défauts linéiques, les dislocations, dans ce même réseau cristallin. Un mouve-

ment entraîne le glissement de certains plans atomiques les uns sur les autres. On parle de plans de glissement. Ce glissement est le mécanisme principal de déformation plastique.

Plusieurs facteurs peuvent impacter le comportement plastique des métaux. Par exemple, généralement, plus la température est élevée, plus le mouvement des dislocations est facile, ce qui augmente la plasticité.

1.5 . Maclage

Lorsque des plans atomiques se déplacent de manière distincte par rapport aux plans adjacents, du maclage (ou "twinning" en anglais) peut se produire pour accommoder les contraintes.

Deux types de maclage sont à différencier selon le type de formation :

- Les macles de croissance, formées lors de la cristallisation. Ces macles présentent généralement des bords parallèles et droits [11] (Fig. 1.7-(a)). L'exemple le plus connu de maclage par croissance est probablement la forme des cristaux de quartz comme représenté sur la Fig. 1.7-(b).
- Les macles de déformation, formées en réponse à une contrainte exercée sur le matériau, typiquement moins droites avec une forme d'aiguille (Fig. 1.7-(c)). Les atomes se déplacent alors selon une direction commune correspondant à un cisaillement.

Dans tous les cas, un plan est conservé entre la partie maclée et la partie non maclée : le plan de macle. Les structures cristallines de part et d'autre du plan de macle sont identiques, seule l'orientation diffère. Les orientations suivent des relations d'orientation que l'on nomme relations de macle.



Figure 1.7 – (a) Microstructure de macles de croissance dans le cuivre. Les macles présentent des bords parallèles et droits. Image issue de [11]. (b) Photographie d'un cristal de quartz présentant une macle par croissance : deux cristaux avec des orientations différentes et un réseau commun. (c) Microstructure de macles de déformation dans le zinc. Images issues de [11].

Le comportement mécanique et la relation entre contrainte et déformation peuvent être modifiés en présence de macles [12], mais également la texture [13, 14]. C'est un phénomène qui se produit très rapidement. Il est d'ailleurs possible d'entendre un bruit lors de la formation de macles dans le zinc ou l'étain. Nous allons nous intéresser dans la suite uniquement aux macles de déformation qui sont susceptibles d'intervenir sous pression et qui peuvent être associées aux changements de phase [15].

Selon l'opération de symétrie qui existe entre les deux parties de la macle, on parle [16] de :

- Macle par rotation, lorsque les orientations sont équivalentes par une rotation de 180° par rapport à un axe ;
- Macle par réflexion, lorsque les orientations sont symétriques par rapport à un plan ;

— Macle par inversion, lorsque les orientations sont symétriques par rapport à un point. Même si dans les cristaux de haute symétrie, les macles par rotation et par réflexion sont équivalentes [17], cela donne un aperçu du grand nombre de macles pouvant potentiellement intervenir dans le matériau. L'objectif central est alors de les décrire et de comprendre les facteurs qui vont influencer le choix du mode de maillage.

1.5.1 . Description cristallographique d'une macle

La description du maillage sera ici assez succincte. Pour plus de détails, les travaux de Yoo [18] et de Christian et Mahajan [17] peuvent être consultés.

La description du maillage du point de vue cristallographique correspond à une réorientation locale qui s'effectue par un déplacement d'atomes de type cisaillement. Les éléments nécessaires à la description d'une macle sont donnés en Fig. 1.8. La direction de cisaillement est notée η_1 . Le plan de macle K_1 est invariant lors de ce cisaillement : sa forme et sa position sont conservées. Un second plan n'est pas distordu durant la transformation mais voit sa position changer. Il s'agit du plan K_2 à l'état initial, plan qui devient K'_2 après cisaillement. Le plan contenant à la fois la direction η_1 , la normale au plan K_1 et la normale au plan K_2 est le **plan de cisaillement** P_c . L'intersection entre le plan K_2 et le plan de cisaillement définit une direction η_2 . Les longueurs le long de cette direction restent constantes pendant la transformation de macle.

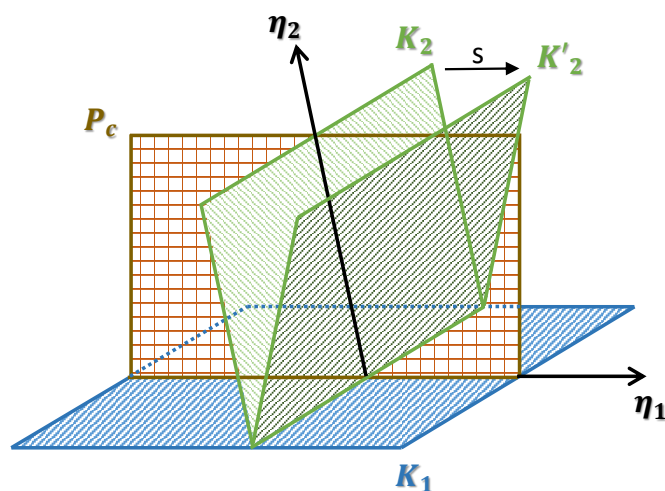


Figure 1.8 – Représentation schématique des plans K_1 et K_2 et des directions η_1 et η_2 utilisés pour la description des systèmes de maillage. P_c est le plan de cisaillement.

Un système de maillage est décrit en fixant soit le couple (K_1, η_2) soit, de façon équivalente, le couple (K_2, η_1) . Les systèmes de maillage ainsi obtenus peuvent être classés en trois catégories. Le maillage de type I est tel que K_1 et η_2 représentent un plan rationnel (dont les indices de Miller sont entiers) et une direction rationnelle. Le maillage de type II est tel que K_2 et η_1 représentent un plan rationnel et une direction rationnelle. Si les quatre grandeurs sont rationnelles, alors on parle de type mixte.

Les différents systèmes de maillage pour les matériaux qui nous intéressent (fer et étain) sont brièvement décrits dans les sous-sections suivantes. Ces systèmes sont classés par structure cristalline.

1.5.2 . Systèmes de maillage pour les structures cubiques

Les systèmes de macles dans les cristaux cubiques sont bien connus. On peut ainsi trouver dans la littérature un système de maillage pour une structure cubique à face centrée (fcc), deux systèmes pour une structure cubique centrée (bcc). Ces différents systèmes de maillage sont reportés dans la Table 1.2.

Structure	K_1	K_2	η_1	η_2	P_c	Nom donné dans le texte
fcc	(111)	(11 $\bar{1}$)	[11 $\bar{2}$]	[112]	(1 $\bar{1}$ 0)	(111)[112]
bcc	(112) (332)	($\bar{1}$ 12)	[$\bar{1}$ 11]	[111] [113]	(1 $\bar{1}$ 0)	(112)[111] (332)[113]

Table 1.2 – Paramètres pour la détermination des systèmes de maillage pour les structures fcc et bcc dans le cas du fer. Les relations proviennent des travaux de Christian et Mahajan [17].

Le maillage type (111)[112] dans une structure fcc a notamment pu être observé dans le cuivre [19, 20] et le nickel [21] par exemple. Les deux orientations (maclée et non-maclée) sont alors reliées par une rotation de 60 ° autour de l'axe [111]. On peut également décrire cette macle comme un défaut d'empilement des plans denses de type BCABCACBACB... [22, 23].

Les systèmes de maillage pour une structure bcc ont notamment été observés dans le fer pour le système (112)[111] [24-28] et dans les alliages de fer-nickel pour le système (332)[113] [29, 30], ainsi que dans le fer pur sous choc [31]. Ce premier système est le plus répandu expérimentalement et la relation entre les orientations peut également se déduire d'une rotation de 60 ° autour de l'axe [111].

1.5.3 . Systèmes de maillage pour les structures tétraogonales

Les mailles tétraogonales ne concerneront ici que l'étain. Ce dernier peut en effet cristalliser soit dans une maille quadratique centrée double (dbct) soit dans une structure tétraogonale centrée (bct). Pour l'étain, deux systèmes sont reportés pour la structure dbct, et un seul pour la bct. Ces différents systèmes de maillage sont reportés dans la Table 1.3.

Structure	K_1	K_2	η_1	η_2	P_c	Nom donné dans le texte
dbct	(301)			[10 $\bar{3}$]		(301)[10 $\bar{3}$]
	(101)			[10 $\bar{1}$]		(101)[10 $\bar{1}$]
bct	(101)			[010]		inversion c/a

Table 1.3 – Paramètres pour la détermination des systèmes de maillage pour les structures bct et double bct (dbct) dans le cas de l'étain. Les relations proviennent des travaux de Boukouvala et al. [32] et des références [33-35].

Le maillage de la phase quadratique centrée double (dbct) de l'étain a notamment été étudié dans

les travaux de Maruyama et al. [33], Lehman et al. [34] et de Ma et al. [35]. Les deux systèmes de maclages présentés ici, $(101)[10\bar{1}]$ et $(301)[10\bar{3}]$, sont assez similaires puisque ils peuvent tout deux s'expliquer par une rotation autour de l'axe $[100]$, de 57.2° et 62.8° respectivement.

Le maclage de la structure bct a été observé par exemple pour l'indium et l'étain [32]. Ce système de maclage peut se comprendre comme une inversion des axes a (ou b) et c de la structure bct.

1.5.4 . Systèmes de maclage pour la structure hcp

Sept systèmes de maclage ont été décrits dans la littérature pour une phase métallique présentant une structure hexagonale compacte (hcp). Ceux-ci ont été classifiés par Yoo en 1981 [18], Christian et Mahajan en 1995 [17] et Li et al. en 2015 [23]. Les sept systèmes de maclage sont reportés dans le tableau 1.4. La notation utilisée pour les indices de plans et de directions est à quatre indices $hkil$. Les cinq premiers systèmes sont les plus couramment observés. Il est à noter que de façon assez surprenante, les noms donnés à ces systèmes ne respectent pas la convention évoquée ci-dessus (K_1, η_2) mais utilisent une notation (K_1, η_1).

K_1	K_2	η_1	η_2	Nom dans la ref [23]	Observé dans
$(10\bar{1}1)$	$(10\bar{1}3)$	$[10\bar{1}2]$	$[30\bar{3}2]$	$(10\bar{1}1)[10\bar{1}2]$	Mg, Ti
$(10\bar{1}2)$	$(10\bar{1}2)$	$[10\bar{1}1]$	$[10\bar{1}1]$	$(10\bar{1}2)[10\bar{1}1]$	Be, Hf, Mg, Ti, Zn, Zr
$(10\bar{1}3)$	$(10\bar{1}1)$	$[30\bar{3}2]$	$[10\bar{1}2]$	$(10\bar{1}3)[30\bar{3}2]$	Mg
$(11\bar{2}1)$	(0002)	$[11\bar{2}6]$	$[11\bar{2}0]$	$(11\bar{2}1)[11\bar{2}6]$	Hf, Ti, Zr
$(11\bar{2}2)$	$(11\bar{2}4)$	$[11\bar{2}3]$	$[22\bar{4}3]$	$(11\bar{2}2)[11\bar{2}3]$	Ti, Zr
$(11\bar{2}3)$		$[11\bar{2}2]$		$(11\bar{2}3)[11\bar{2}2]$	Cd
$(11\bar{2}4)$		$[22\bar{4}3]$		$(11\bar{2}4)[22\bar{4}3]$	Ti

Table 1.4 – Paramètres pour la détermination des systèmes de maclage pour la structure hcp (cas du fer). Les relations proviennent des ref. [17, 18, 23, 36].

On peut classer ces systèmes en deux catégories : les macles de compression et de traction [18]. Si la formation de la macle induit une contraction (resp. une extension) le long de l'axe c (augmentation (resp. diminution) du ratio c/a), on parle alors de macle de compression (resp. macle de traction). Le type de macle influence la réponse mécanique d'un matériau. Par exemple, les macles de traction vont avoir un impact important sur la formation de déformation plastique comme le montre une récente étude [37]. En découle une dépendance du comportement au ratio c/a [18], comme le montre la Figure 1.9 qui représente l'évolution de la déformation de maclage pour différents systèmes en fonction du ratio c/a . En fonction de ce ratio, le système peut être en tension ou en compression. Par exemple, le système le plus répandu, $(10\bar{1}2)[10\bar{1}1]$, produit une macle en tension si $c/a < \sqrt{3}$ et une macle en compression si $c/a > \sqrt{3}$.

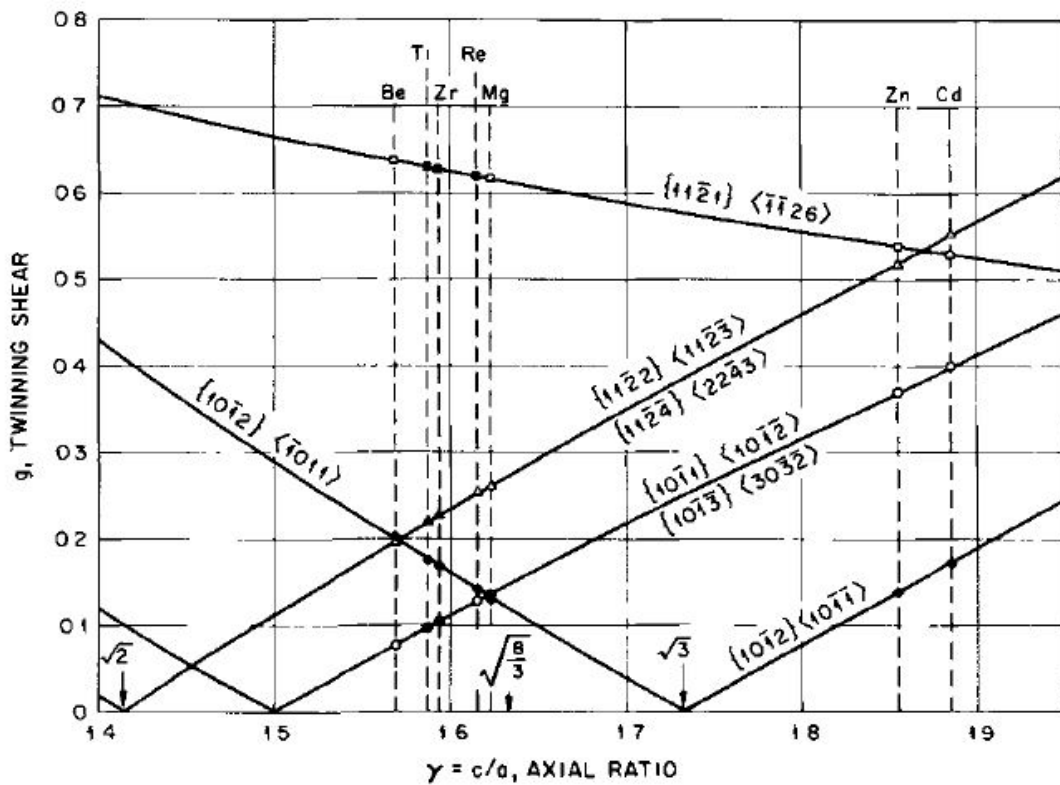


Figure 1.9 - Évolution de la contrainte de maillage en fonction du ratio c/a dans une maille hcp pour différents système de maillage; extraite de [18]. Une pente négative indique une maile en tension; une pente positive indique une maile en compression.

Outils expérimentaux

Les objectifs principaux de cette étude sont alors d'explorer expérimentalement de larges domaines de pression (jusqu'à 225 GPa) et température (jusqu'à 4500 K) pour deux métaux, le fer et l'étain, pour mieux caractériser les phases présentes et statuer sur leurs domaines de stabilité respectifs. Connaissant ainsi le diagramme de phase en pression/température, on s'intéressera aux mécanismes de transition de phase pour déterminer quel(s) type(s) de mécanismes d'accommodation des contraintes est (sont) activé(s) et comment ils interagissent entre eux.

L'étude expérimentale dans ces conditions extrêmes nécessite des moyens spécifiques pour réaliser, caractériser et analyser les différents échantillons. Ces moyens sont décrits dans ce chapitre.

Percy Williams Bridgman a développé, dans la première moitié de XXème siècle, un appareil expérimental permettant d'atteindre des pressions élevées, supérieures au GPa, et a mesuré l'effet de ces pressions sur la matière. Les nombreux développements qui ont suivi ses travaux récompensés par le prix Nobel de physique en 1946 permettent maintenant la réalisation d'étude *in situ* à des pressions statiques pouvant atteindre le TPa [38]. Les nouvelles sources synchrotron permettent par ailleurs une caractérisation plus fine des échantillons avec un nombre grandissant de diagnostics possibles : diffraction aux rayons X (XRD), spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), tomographie, etc.

Le dispositif expérimental principal utilisé dans cette thèse (la cellule à enclumes de diamant) et les éléments connexes à son utilisation (mesure de pression, chauffage) seront tout d'abord décrits. Puis, un rapide point sera effectué sur les différentes méthodes de caractérisation : diffraction aux rayons X, microscopie optique et électronique.

2.1 . La Cellule à Enclumes de Diamant

2.1.1 . Description

La Cellule à Enclumes de Diamant, CED (ou Diamond anvil cell (DAC) en anglais) est un des dispositifs expérimentaux les plus utilisés pour générer des hautes pressions. La première CED a été fabriquée par Weir et al. en 1959 [39]. Son fonctionnement assez simple repose sur le principe fondamental de la statique : $|F| = PS$. Pour atteindre des pressions (P) élevées, il faut appliquer une grande force (F) sur une petite section (S). Une représentation schématique de la CED est proposée sur la Fig. 2.1.

Les deux enclumes en diamant se font face. La première est fixe tandis que la seconde peut glisser sur des cylindres lorsqu'on applique une force. La forme de l'enclume et la faible déformation des diamants (haut module de Young à ~ 1000 GPa et faible coefficient de Poisson à 0.15) permettent de

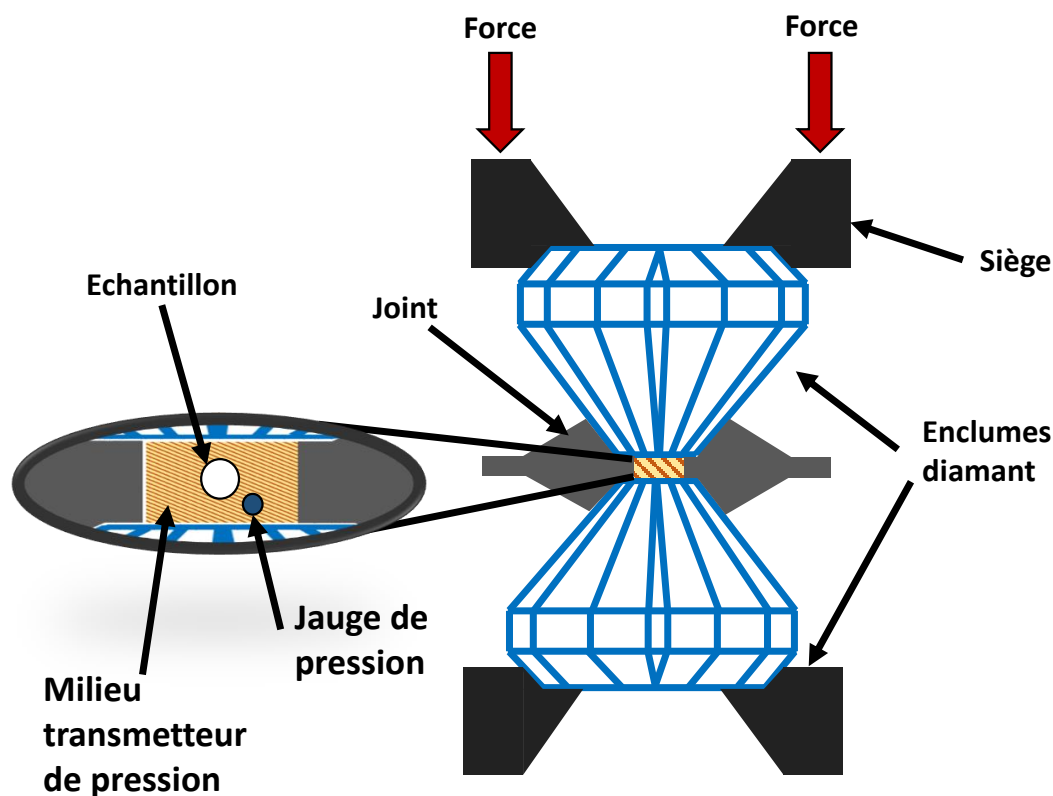


Figure 2.1 – Schéma de principe d'une Cellule à Enclumes de Diamant

concentrer toute la force appliquée en face arrière sur la tête, qui possède un diamètre beaucoup plus petit (~ 20 à $500 \mu\text{m}$). Un joint métallique est placé entre les deux diamants pour éviter tout contact entre les têtes. Ce joint est percé en son centre afin de créer une chambre expérimentale parfaitement confinée à haute pression. On place l'échantillon d'intérêt dans cette cavité que l'on remplit ensuite d'un milieu transmetteur de pression MTP (ou *pressure transmitting medium* (PTM) en anglais). En appliquant une force sur l'enclume, le joint métallique se déforme plastiquement, le volume de la cavité expérimentale diminue, et la pression augmente donc. Il est important de sélectionner un joint métallique qui possède une ductilité importante et une grande dureté, typiquement du rhénium. Le milieu transmetteur utilisé peut être fluide ou solide. Les conditions de pressurisation seront alors quasi-hydrostatiques ou non-hydrostatiques respectivement. Le MTP peut également servir de jauge pour la mesure de pression. Si cela n'est pas possible, une autre jauge de pression est ajoutée dans la cavité expérimentale.

L'extrême dureté des diamants permet d'atteindre des pressions statiques allant jusqu'à 600 GPa en utilisant des enclumes toroïdales [40]. Dans le cas d'enclumes standard, des pressions jusqu'à 300 GPa peuvent être atteintes relativement facilement grâce à la CED. De plus, les diamants sont transparents à la plupart des rayonnements électromagnétiques, des rayons X durs jusqu'aux infrarouges de basse énergie. Seul un domaine allant de 3.5 eV à 8 keV et correspondant au rayonnement ultraviolet et aux rayons X mous est absorbé par les enclumes. Utiliser des diamants permet donc la réalisation de nombreuses caractérisations *in situ* telles que la diffraction aux rayons X durs, l'absorption infrarouge ou encore l'analyse Raman.

Les CED utilisées dans cette thèse sont des CED à membranes [41]. La force appliquée pour augmenter la pression est contrôlée à l'aide d'un gonfleur externe. Le gaz injecté gonfle une membrane

qui vient elle-même pousser le diamant. Cela permet entre autres de pouvoir être très précis lors de l'augmentation de pression (petit pas), et de conserver la cellule en place lors des expériences de diffraction aux rayons X. Une photographie des différents éléments d'une CED à membrane est présentée en Fig. 2.2.

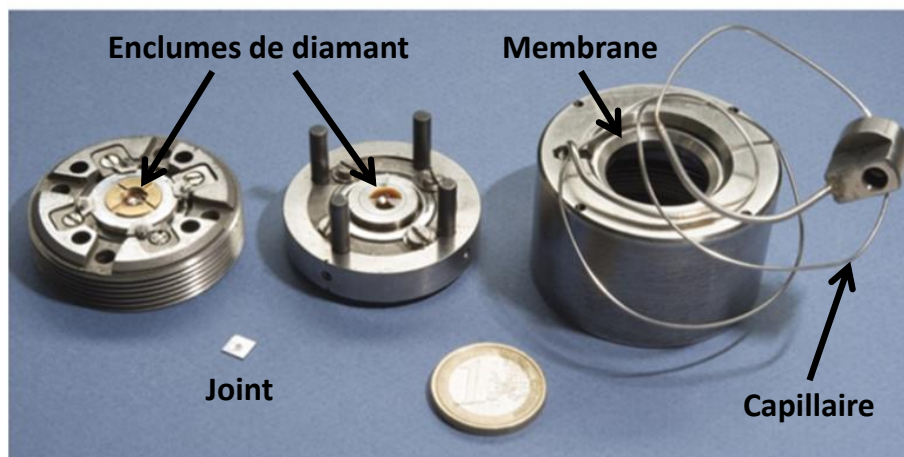


Figure 2.2 – Photographie des composants d'une CED à membrane. De gauche à droite, on peut observer le côté immobile de la cellule (côté cylindre), le joint métallique, le côté mobile de la cellule (côté piston), une pièce de 1 euro pour l'échelle, et le capot de la cellule contenant la membrane et le capillaire utilisé pour gonfler la membrane et appliquer la pression dans la cellule.

2.1.2 . Milieu transmetteur de pression

L'utilisation d'un MTP pour entourer l'échantillon est un des éléments importants à prendre en compte lors de la réalisation d'une expérience en CED. Ce milieu homogénéise les contraintes au sein de l'échantillon. Dans les expériences réalisées, deux types de MTP ont été utilisés : les solides et les gaz. Un bon milieu transmetteur doit être inerte pour ne pas réagir avec les différents éléments dans la cellule (joint, échantillon entre autres), avoir une faible résistance au cisaillement et ne pas interférer avec la mesure que l'on souhaite effectuer. Des exemples de chargement en gaz et solide sont présentés sur la Fig. 2.3.

Un chargement gazeux permet d'atteindre des conditions quasi-hydrostatiques. Les conditions sont même purement hydrostatiques avant la solidification de ces milieux. La résistance au cisaillement a notamment été caractérisée pour 11 milieux transmetteur de pression par Klotz et al. [42]. Les premiers signes de non-hydrostaticité dépendent fortement du milieu choisi. Pour le Néon, ceux-ci apparaissent vers 15 GPa pour une solidification à 4.8 GPa, alors qu'ils apparaissent seulement vers 23 GPa pour l'Hélium qui se solidifie à 12.1 GPa. Cette caractérisation fine justifie une utilisation répandue des gaz nobles pour atteindre des conditions quasi-hydrostatiques sur un large domaine de pression ; l'Hélium étant le milieu transmetteur de pression qui développe le moins de contraintes déviatoriques sous pression [43, 44]. Dans certains cas, il n'est cependant pas possible d'utiliser l'hélium comme MTP. C'est par exemple le cas dès que l'on souhaite chauffer.

Un chargement solide présentera naturellement plus de contraintes déviatoriques qu'un chargement gazeux. Toutefois, bien choisis, les MTP solides présentent un certain nombre d'avantages. On choisit préférentiellement des oxydes comme le MgO ainsi que des sels comme le NaCl, le KCl ou le KBr. Ces sels sont relativement faciles à manipuler ce qui facilite le chargement et sont quasiment inertes

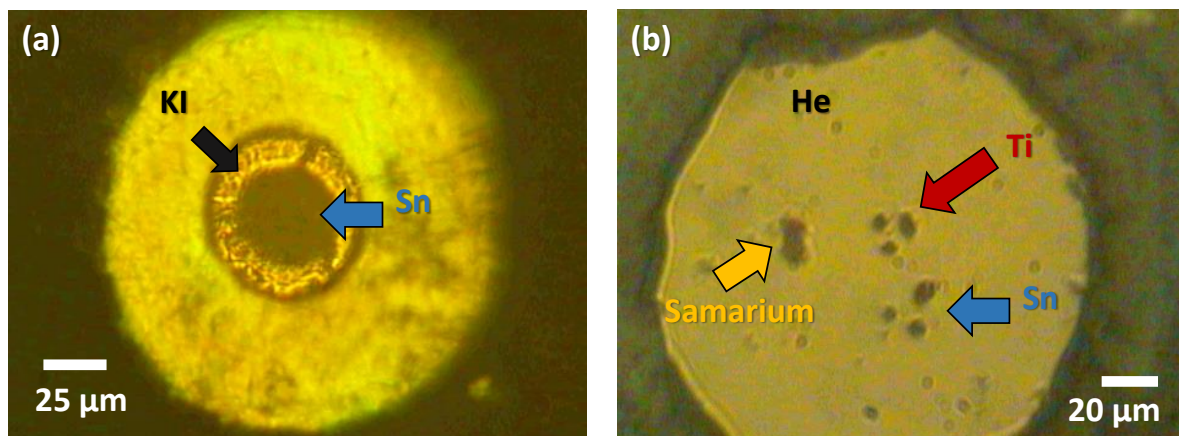


Figure 2.3 – Exemples de chargement en CED pour (a) une feuille d'étain chargée entre deux couches de KI (chargement solide) pour effectuer du chauffage laser ; et (b) des grains de poudre de titane et d'étain chargés dans de l'hélium (chargement en gaz) pour étudier les transitions martensitiques. Le samarium permet la mesure de pression.

chimiquement. Par ailleurs, leur structure cristalline est bien connue et est assez simple : une structure B1 type NaCl (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) à basse pression, et une structure B2 type CsCl (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) à haute pression. Ces structures simples limitent le nombre de pics de diffraction susceptibles de recouvrir le signal de l'échantillon. Par ailleurs, leurs équations d'état sont connues [45, 46], ce qui permet de les utiliser aussi comme jauges de pression et donc de désencombrer la chambre expérimentale. Enfin, ils sont très utiles pour confiner l'échantillon lors du chauffage laser (voir la section 2.3.2 *Chauffage en CED*).

Il est à noter que lors d'un chauffage, les contraintes déviatoriques, i.e. non-hydrostatiques, peuvent se relaxer rendant le milieu un peu plus hydrostatique.

Lors de nos expériences, nous avons utilisé des gaz nobles (Hélium et Néon) comme milieux transmetteurs pour des températures de 300 à 900 K. Pour les expériences nécessitant le recours au chauffage laser, nous avons utilisé des chargements solides (KCl, KI, Al_2O_3 , MgO) pour isoler thermiquement notre échantillon.

2.2 . Mesure de la pression

Connaître précisément la pression est un élément important dans les expériences en CED. On ne peut pas l'estimer directement, par exemple à partir de la pression de membrane, car elle dépend de nombreux paramètres qui varient à chaque expérience (taille des diamants, du joint, profondeur d'indentation etc.). Plusieurs types de jauges peuvent être utilisées selon les conditions expérimentales :

- Une jauge de luminescence pour laquelle le déplacement des lignes de fluorescence est calibré en pression. Un laser et un spectromètre sont nécessaires dans ce cas.
- Un élément pour lequel l'équation d'état (la relation entre le volume, la température et la pression) est connue. L'utilisation de la diffraction aux rayons X est alors requise.

2.2.1 . Déplacement de la fluorescence : rubis et borate de strontium dopé au samarium

Un moyen efficace de mesurer la pression sans utiliser la diffraction aux rayons X consiste à placer un composé luminescent proche de l'échantillon d'étude. Le composé le plus commun est le rubis

($Cr^{3+} : Al_2O_3$). L'ion Chrome présent dans le rubis présente en effet majoritairement deux raies de fluorescence : R_1 à 6942.48 Å et R_2 à 6927.0 Å sous conditions ambiantes. Le déplacement de la raie R_1 a suscité un grand intérêt depuis sa proposition comme jauge de pression en 1972. Une calibration récente basée sur l'ensemble de ces travaux fut proposée en 2020 [47] :

$$P = A \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \left[1 + B \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) \right], \quad (2.1)$$

où P est la pression en GPa; λ_0 la position de la raie R_1 sous conditions ambiantes; $\Delta\lambda$ le déplacement de cette même raie; et A et B sont des constantes telles que $A = 1.87(\pm 0.01) \cdot 10^3$ GPa et $B = 5.63(\pm 0.03)$. Nous suivons les recommandations du standard en adoptant cette équation pour comparer les différentes données collectées, et en tant que référence pour établir les équations d'état des différents matériaux.

Bien que très performant jusqu'à 150 GPa en raison de sa grande luminescence, l'utilisation du rubis n'est pas recommandée à partir du moment où l'on souhaite étudier un matériau au delà de la température ambiante [48]. Dans une telle configuration, il est possible d'utiliser une autre jauge luminescente : le borate de strontium dopé au samarium ($SrB_4O_7 : Sm^{2+}$). La calibration en pression et température a notamment été proposée par Datchi et al. [48] en se basant sur l'échelle de calibration du rubis de Mao [49] :

$$P = C\Delta\lambda \left(\frac{1 + K_1\Delta\lambda}{1 + K_2\Delta\lambda} \right). \quad (2.2)$$

Nous proposons ici des paramètres qui tiennent compte du changement de calibration dans le rubis [47] : $C = 4.003$ GPa; $K_1 = 7.71 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1}$; $K_2 = 1.78 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ et $\Delta\lambda$ est le déplacement de la raie ${}^7D_0 - {}^5F_0$ par rapport à sa position sous conditions ambiantes (6854.1 Å). Cette équation est valable pour des pressions et des températures allant jusqu'à 200 GPa et 900 K, la dépendance en température du déplacement de cette ligne de fluorescence étant négligeable. Le samarium est donc une très bonne jauge de pression pour des expériences en chauffage résistif par exemple.

2.2.2 . Autres jauges de pression

La pression peut également se mesurer par diffraction des rayons X. Les paramètres d'intérêt sont alors la pression P et le volume atomique V (éventuellement la température T) : on parle d'équation d'état $P(V, T)$. On les obtient en suivant l'évolution des paramètres de maille d'une jauge pré-calibrée en fonction de la pression. L'équation de Rydberg-Vinet [50] permet de décrire l'évolution de la pression en fonction du volume à température fixée (ici l'ambiante) :

$$P(V, 300K) = 3K_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \exp \left[\frac{3}{2} (K'_0 - 1) \left(1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \right], \quad (2.3)$$

où K_0 , K'_0 et V_0 sont des paramètres exprimés à pression ambiante qui représentent respectivement le module d'incompressibilité, sa dérivée première par rapport à la pression et le volume à 300 K. Pour tenir compte d'une éventuelle composante liée à la température, on peut ajouter à cette expression un terme dit de pression thermique. Les détails sur l'expression de cette pression thermique peuvent être trouvés notamment dans les travaux de Dewaele et al. [46].

Plusieurs critères entrent en jeu lors du choix du calibrant de pression :

- Sa compressibilité doit être suffisamment importante pour permettre une détermination précise des paramètres de maille et donc du volume,
- Le calibrant ne doit pas changer de phase dans le domaine d'intérêt en pression,

- Le calibrant ne doit pas réagir avec l'échantillon d'intérêt ou avec le milieu transmetteur de pression.

Les jauges de pressions les plus utilisées sont d'une part les métaux de transition de Z élevé (W ou Au par exemple [45, 51]) car ils présentent des signaux de diffraction très intenses même en petite quantité, et ils restent dans la même phase sur un très large domaine de pression, mais ils sont peu compressibles ($K_0 \simeq 298$ GPa pour W et $K_0 \simeq 173$ GPa pour Au); d'autre part les sels (NaCl, KCl ou KBr par exemple [46, 52]) qui ont l'avantage d'avoir une assez bonne compressibilité ($K_0 \simeq 17$ GPa pour KCl, $K_0 \simeq 15$ GPa pour KBr et $K_0 \simeq 24$ GPa pour NaCl). Il est toutefois important de noter que la plupart des déterminations d'équations d'état pour ces matériaux ont été réalisées en utilisant la luminescence du rubis mais avant la publication de la calibration de la jauge rubis [47]. Une recalibration a donc été effectuée avant d'utiliser les équations d'état d'intérêt. Les paramètres qui ont été utilisés sont donnés dans la table 2.1.

Élément	V_0 (Å ³ /at)	K_0 (GPa)	K'_0	Réf pour EOS
W	31.71	307.9	4.4	Dewaele et al. (2004) [45]
Au	67.95	161.9	6.1	Takemura et al. (2008) [51]
B2-KCl	56.89	12.9	6.2	Dewaele et al. (2012) [46]
B1-NaCl	44.90	23.5	5.5	Dewaele et al. (2019) [52]

Table 2.1 – Paramètres des équations d'états de Rydberg-Vinet corrigés pour tenir compte de la nouvelle calibration [47] pour les calibrants utilisés dans cette thèse.

Une comparaison entre les calibrations publiées et les recalibrations en tenant compte de la ref [47] est proposée sur la Fig. 2.4.

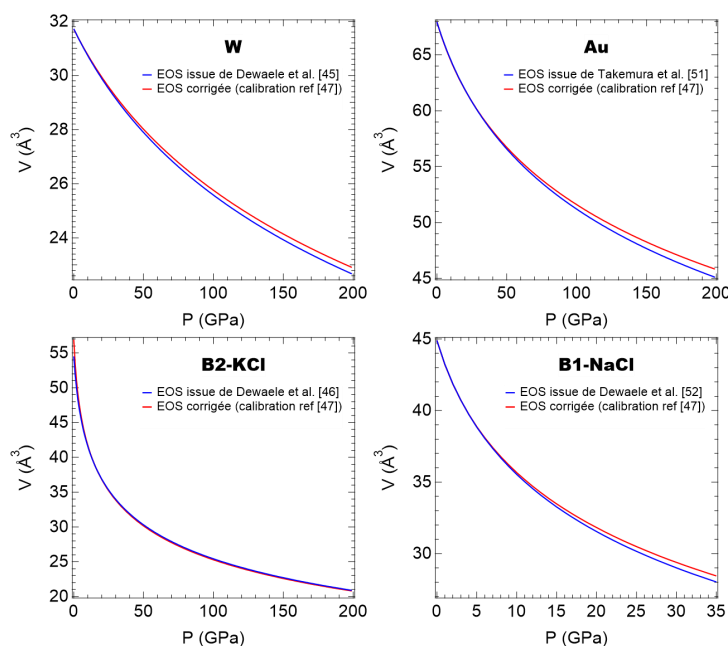


Figure 2.4 – Comparaison des EOS pour les calibrants de pression en fonction de la calibration de la jauge rubis utilisée : EOS publiée en bleu, et EOS corrigée en rouge.

Il apparaît sur ces courbes que la pression est sous-estimée lorsque l'on utilise pas la récente calibration du rubis [47]. L'effet est d'autant plus marqué lorsque la pression augmente : vers 200 GPa, la différence entre les calibrations atteint ~ 9 GPa pour le tungstène ; ~ 15 GPa pour l'or ; et ~ 3 GPa pour la phase B2 du KCl. Pour la phase B1 du NaCl, elle est de ~ 2 GPa à 35 GPa (pression limite de stabilité de cette phase). Cette rapide analyse montre l'importance d'utiliser un standard de calibration entre les différentes EOS pour obtenir des données comparables entre elles.

2.3 . Chauffage en CED

Il est possible de coupler hautes pressions et hautes températures dans une CED. Selon la région du diagramme pression-température envisagée, deux méthodes ont été utilisées dans le cadre de ce travail pour chauffer l'échantillon sous pression :

- le chauffage résistif pour des pressions modérées (inférieures à 30 GPa) et qui permet d'atteindre ~ 900 K.
- le chauffage laser qui permet d'atteindre des températures jusqu'à 5000 K, mais avec une précision plus faible à basse température.

Ces deux techniques sont brièvement décrites dans les sections qui suivent.

2.3.1 . Le chauffage résistif

Le chauffage résistif n'a été que peu utilisé dans ces travaux. La description qui est faite du dispositif est assez succincte. Pour plus de détails, les travaux de Dubrovinskaia et al. [53] et de Liermann et al. [54] peuvent être consultés.

Dans le dispositif le plus simple de chauffage résistif, on place un cylindre résistif chauffant autour de la cellule [53]. Cela permet de chauffer de façon homogène l'ensemble de la cellule. Ce système de chauffe est limité en température à cause des problèmes d'oxydation ou de graphitisation du diamant (par exemple). Afin de réduire ces effets indésirables, une enceinte sous vide est associée au four. Le chauffage résistif en CED est utilisé pour des températures n'excédant généralement pas les 900-1100 K [54] en raison de limitations techniques, en particulier la tenue en température des composants de la CED qui sont en acier. Cependant, une étude récente réalisée par Immoor et al. [55] a permis de chauffer des échantillons par chauffage résistif jusqu'à 1900 K. Cependant, à haute température, il devient plus difficile d'effectuer une montée en pression sans saut de pression. L'explication retenue dans les travaux de Immoor et al. [55] est une expansion thermique du piston et des cylindres qui réduisent le glissement des pièces.

La mesure de température s'effectue généralement grâce à deux thermocouples de type K. Le premier est placé sur le manchon chauffant. Le second est en contact avec un des deux diamants. On suppose alors que le diamant et l'échantillon sont à la même température.

Ce moyen de chauffage est très précis et permet une grande stabilité dans le temps. En revanche, le dispositif mis en place dans ce cas engendre des temps de montée/descente en température qui peuvent devenir relativement longs (typiquement ~ 1 h pour augmenter la température de 400 °C).

2.3.2 . Le chauffage laser

Pour monter plus haut en température, il est possible d'utiliser le chauffage laser. Ce type de chauffage consiste à focaliser un ou plusieurs lasers sur l'échantillon placé dans la chambre expérimentale de la CED [56-59]. Cette méthode permet de couvrir le domaine de température de ~ 1000 K jusqu'à ~ 6000 K. Il est à noter que plus la pression augmente, plus il est difficile de chauffer l'échantillon du fait de la moins bonne isolation thermique des diamants.

Les métaux absorbent bien le rayonnement infrarouge proche, on peut donc utiliser des lasers dont la longueur d'onde est de l'ordre du micromètre pour chauffer nos échantillons. Toutefois, il est nécessaire d'isoler l'échantillon du diamant pour éviter que l'ensemble de l'énergie déposée par les lasers soit perdu par conduction dans les diamants. Le chargement d'échantillon pour le chauffage laser qui a été utilisé dans cette thèse consiste à effectuer un isolement par sandwich. L'échantillon est entouré de deux couches (au moins) d'isolant thermique. Cet isolant a une double vocation : il sert en plus de milieu transmetteur de pression et de calibrant de pression lors des expériences de diffraction. On utilise classiquement des sels tels que NaCl, KCl ou encore KBr, dont les équations d'état en pression et température sont bien connues [45, 46].

La focalisation du laser s'effectue à l'aide d'objectifs placés non loin de la CED. La tâche focale qui en résulte forme un spot de chauffe d'environ $\sim 10 \mu\text{m}$ de diamètre. La distribution de température au sein de ce point de chauffe montre une décroissance rapide de la température en quelques microns [60]. Chauffer simultanément des deux côtés permet de réduire cet effet. Contrairement au chauffage résistif, l'utilisation de lasers produit un chauffage local de l'échantillon.

La mesure de température s'effectue par pyrométrie ponctuelle : le spectre du rayonnement émis est collecté et l'intensité émise à différentes longueurs d'ondes λ est ajustée, généralement sur la gamme [400-950 nm] sur l'équation de Planck [61] :

$$I(\lambda, T) = \epsilon \frac{2hc^5}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (2.4)$$

où h est la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide, k_B la constante de Boltzman, et ϵ est l'émissivité de l'échantillon. Si $\frac{hc}{\lambda k_B T} \gg 1$, ce qui correspond au cas $T \leq 5000$ K, on peut utiliser l'approximation de Wien :

$$I(\lambda, T) = \epsilon \frac{2hc^5}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Dans le cadre de l'approximation du corps gris, ϵ est constant, inférieur à 1 pour toutes les longueurs d'ondes, et est ajusté sur les données expérimentales. La détermination de la température par ce protocole permet d'obtenir une précision de l'ordre de ± 100 K pour des températures allant jusqu'à 4000 K [57, 62].

En plus de la pyrométrie ponctuelle, une technique de pyrométrie quatre couleurs (ou 4C), développée sur la ligne de lumière PSICHE du synchrotron SOLEIL a pu être utilisée. Cette technique permet de réaliser une cartographie des températures au sein de l'échantillon d'un côté de l'échantillon. Cette méthode de mesure est décrite dans la présentation de N. Guignot [63], et le dispositif est largement inspiré des travaux de Campbell et al. [64] et de Lord et al. [65].

La cartographie de température s'effectue par l'analyse de quatre images de l'échantillon (typiquement 100×100 pixels), chacune obtenue pour une longueur d'onde différente (du visible au proche infrarouge). Chaque image est focalisée indépendamment rendant ainsi la méthode achromatique. La Figure 2.5 présente des captures d'écran du logiciel utilisé pour réaliser la pyrométrie 4C. Le traitement s'effectue en plusieurs étapes. Une région d'intérêt est définie et les quatre images sont corrélées de sorte à obtenir une coïncidence des maxima d'émission (Fig. 2.5-(a)). Pour chaque pixel, les intensités des quatre images sont analysées à l'aide d'une loi de Wien (Fig. 2.5-(b)). Cela permet d'obtenir la cartographie de température lors du chauffage laser (Fig. 2.5-(c)).

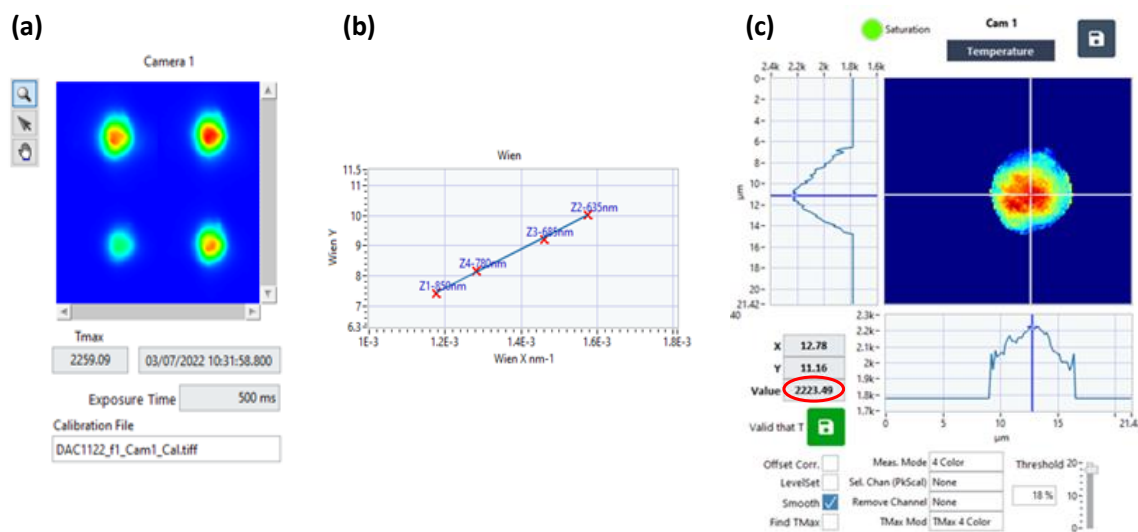


Figure 2.5 – Captures d’écran du logiciel permettant l’analyse par pyrométrie 4C. (a) Corrélation des quatre images obtenues pour différentes longueur d’ondes. (b) Corrélation des intensités de chaque image par une loi de Wien pour déterminer la température. (c) Cartographie de température sur un échantillon d’étain. La température mesurée au niveau de la croix est entourée en rouge (2225 K).

2.4 . Diffraction aux Rayons X (DRX)

Afin de pouvoir étudier la matière en conditions extrêmes, une des méthodes de caractérisation les plus utilisées est la diffraction aux rayons X, DRX (ou X-ray diffraction (XRD) en anglais). Elle permet notamment de déterminer la structure cristalline, la symétrie ou encore les paramètres de maille.

2.4.1 . Principe et géométrie

Pour observer un phénomène de diffraction, la longueur d’onde du faisceau incident doit être du même ordre de grandeur que la taille de l’objet diffractant. Dans le cadre d’étude cristallographiques, il est alors nécessaire d’utiliser les rayons X dont la longueur d’onde est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Un phénomène de diffraction pourra alors se produire entre le rayonnement X et les plans cristallins.

L’angle diffractant est fonction de la longueur d’onde émise et de la structure cristalline. On observera des interférences constructives (donc une intensité maximale) lorsque la différence de marche sera égale à un nombre entier n de longueurs d’onde λ . Cette condition est décrite par la loi de Bragg [66] :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.6)$$

où θ est l’angle entre le faisceau incident et le plan cristallin, et d_{hkl} est la distance interréticulaire. Une représentation schématique est disponible en Fig.2.6.

Plusieurs configurations existent pour induire la diffraction. On peut faire varier la longueur d’onde : on parle alors de diffraction aux rayons X par dispersion d’énergie. Dans notre cas, la longueur d’onde est fixée et on peut faire tourner la CED autour de son axe. Les rayons X traversent l’échantillon et le signal de diffraction est collecté sur un détecteur plan placé après la cellule. On parle

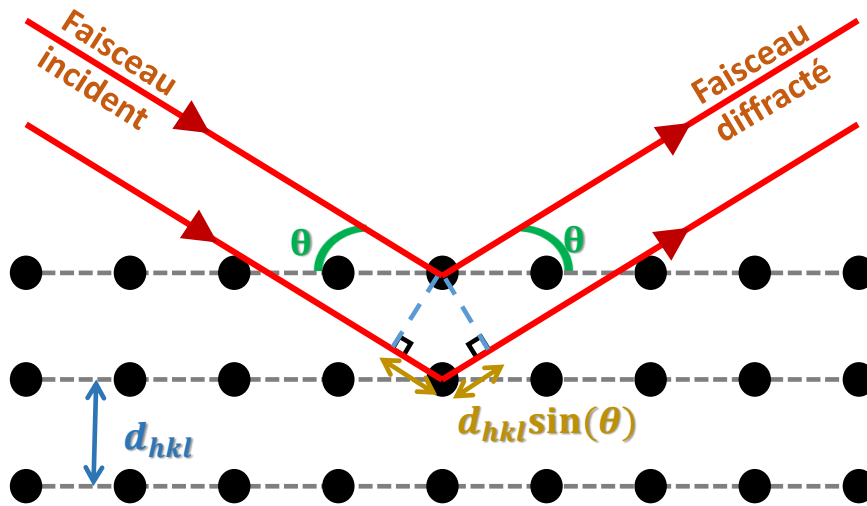


Figure 2.6 – Illustration de la diffraction de Bragg pour des plans cristallins d'indice de Miller (hkl) espacés d'une distance interréticulaire d_{hkl} .

dans ce cas de diffraction aux rayons X en dispersion angulaire (voir Fig.2.7). Connaissant l'angle θ pour lequel on observe la diffraction, on peut remonter aux différentes valeurs de d_{hkl} , et ainsi à tous les paramètres de la maille cristalline, i.e. $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ (Fig. 1.1) :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \langle hkl \rangle \mathbf{S} \langle hkl \rangle$$

avec :

$$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} (bc \sin \alpha)^2 & abc^2 \cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma & ab^2c \cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta \\ abc^2 \cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma & (ac \sin \beta)^2 & a^2bc \cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha \\ ab^2c \cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta & a^2bc \cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha & (ab \sin \gamma)^2 \end{pmatrix}$$

Ces équations permettent d'obtenir à partir d'un cliché de diffraction les informations essentielles permettant de trouver la structure cristalline.

L'utilisation de la CED pour les expériences de diffraction impose plusieurs contraintes. Tout d'abord, la taille de l'échantillon est réduite. L'intensité de la diffraction dépend de la taille de l'échantillon. De plus, pour obtenir des temps d'acquisition assez courts, ce qui est crucial pour les études *in situ* de changements de phase ou le chauffage laser, il est nécessaire d'utiliser un rayonnement X dont la brillance est très importante. La brillance est environ 13 ordres de grandeurs plus élevée sur les synchrotrons par rapport aux sources de laboratoire. L'utilisation du rayonnement synchrotron permet donc l'obtention de données de très bonne qualité et résolues en temps.

De plus, l'utilisation d'une CED induit une limitation dans l'ouverture angulaire atteignable (~ 15 à 35°). L'angle de diffraction est directement relié à la longueur d'onde par la loi de Bragg. En utilisant le rayonnement synchrotron et ses faibles longueurs d'ondes (typiquement $\lambda=0.3738 \text{ \AA}$), on parvient à collecter suffisamment de pics de diffraction différents pour identifier la structure cristalline.

Deux types de données ont été collectées lors de nos expériences : l'acquisition des spectres panoramiques et des spectres dits de multiexposition. Les spectres panoramiques sont obtenus en collectant des données pendant que la cellule tourne autour de son axe (de quelques degrés pour une poudre, à typiquement $\sim 30-40^\circ$ quand on caractérise un mono/polycristal). Un seul spectre de diffraction est produit. Pour les multiexpositions, la cellule tourne d'une trentaine de degrés, mais

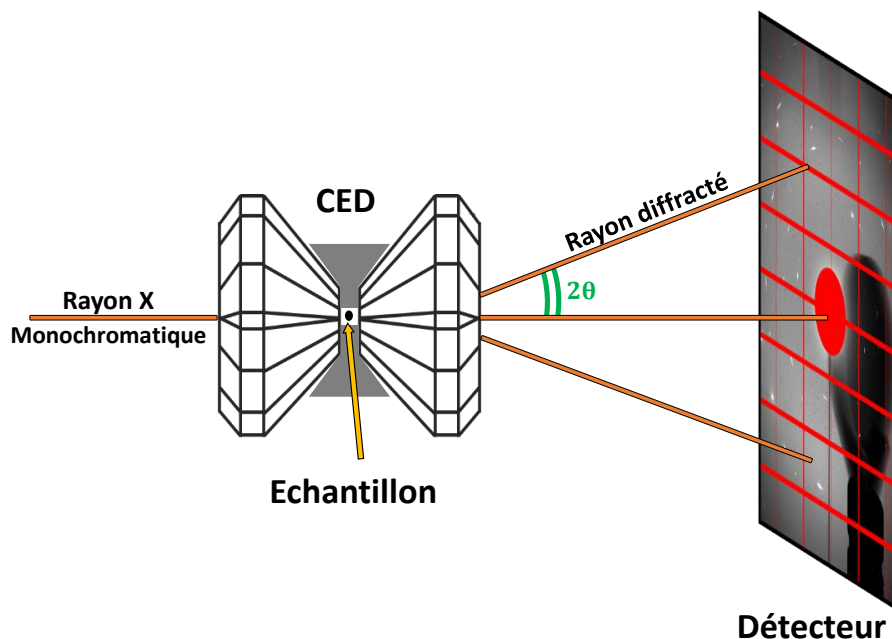


Figure 2.7 – Dispositif expérimental de diffraction aux rayons X en dispersion angulaire

cette fois plusieurs spectres sont collectés, un à chaque pas de rotation de la cellule (typiquement de 0.25 à 2°). L'analyse de ces spectres est détaillée dans la section 2.5 *Analyse multigrains en CED*.

Les expériences de cette thèse ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne de lumière PSICHE, ou à l'ESRF sur les lignes hautes pressions ID15b et ID27. Les longueurs d'ondes utilisées vont de 0.3738 \AA ($\sim 33 \text{ keV}$) à PSICHE et sur ID27 à 0.4104 \AA ($\sim 30 \text{ keV}$) sur ID15b. Dans tous les cas, la distance entre l'échantillon et le détecteur (PILATUS à PSICHE, EIGER à l'ESRF) est calibrée précisément en utilisant de la poudre de CeO_2 . Les différences entre ces lignes viennent principalement de la source (flux plus important à l'ESRF) et de la taille du faisceau de rayons X (le faisceau étant plus large sur PSICHE et sur ID15b que sur ID27). Le chauffage laser s'effectue avec des lasers YAG de 100 W disponibles sur les lignes PSICHE et ID27.

2.4.2 . Diffraction d'un monocristal ou d'une poudre

Selon la nature de l'échantillon étudié, le cliché de diffraction observé sera différent.

Un monocristal soumis à un faisceau X produit sur le détecteur une image composée de tâches de diffraction bien définies (Fig. 2.8-(a)). Chaque famille de plans est en effet représentée par un point unique dans l'espace réciproque. Lorsque l'on a suffisamment de pics de diffraction, la détermination de la structure du cristal et de son orientation dans l'espace est possible. Un polycristal peut être vu comme un ensemble de monocristaux. Tant que le nombre de cristaux est limité, le comportement en diffraction d'un polycristal est la composition du comportement de chaque monocristal qui le compose.

Une poudre est constituée d'un grand nombre de cristaux dont les orientations sont aléatoirement réparties dans l'espace. On s'attend donc à obtenir presque toutes les orientations cristallines possibles. Le cliché de diffraction est la somme des clichés de diffraction de chaque cristal de la poudre. Le résultat est alors la formation d'anneaux de diffraction continus (anneaux de Debye) car presque toutes les orientations sont présentes (Fig. 2.8-(b)).

En revanche, comme c'est souvent le cas dans les expériences en CED, les échantillons ne sont pas suffisamment grands pour avoir toutes les orientations cristallines possibles, et l'échantillon peut

présenter une orientation préférentielle sans pour autant être un monocristal. L'échantillon est alors dit texturé. Dans ce cas, les anneaux de Debye se réduisent à des arcs de cercle concentriques (Fig. 2.8-(c)). Dans les directions où de nombreux plans (hkl) remplissent les conditions de Bragg, l'arc de cercle sera intense ; il sera peu intense lorsque peu de plans (hkl) sont en condition de diffraction.

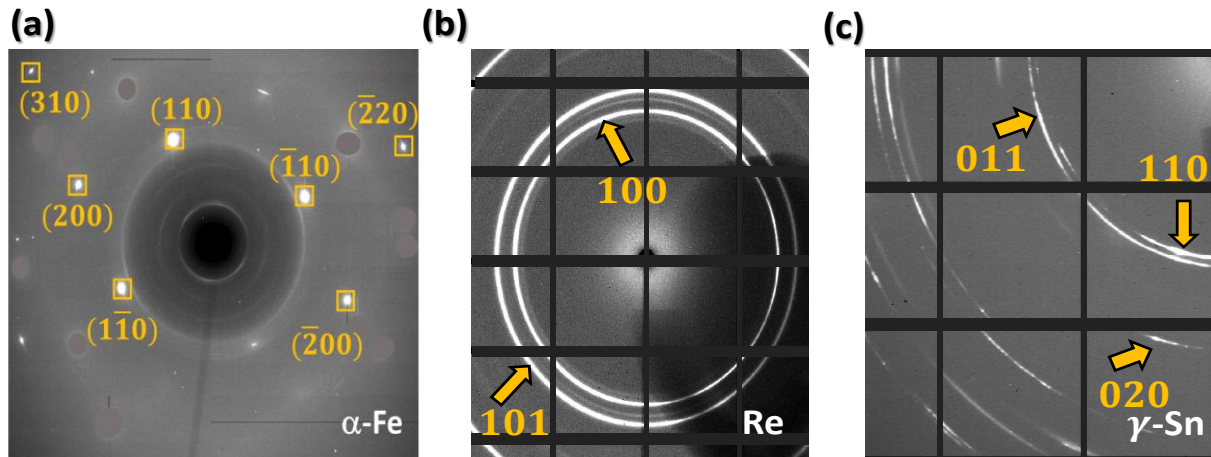


Figure 2.8 – (a) Cliché de diffraction d'un monocristal de fer α (bcc) à 212 °C et 6.4 GPa collecté sur la ligne ID27 de l'ESRF. Les tâches de diffraction du fer sont encadrées en jaune. L'orientation a pu être déterminée et les indices de Miller correspondant à chaque tâche sont indiqués. (b) Cliché de diffraction d'une poudre parfaite prise sur le joint en rhénium (hcp). Les anneaux continus peuvent être indexés chacun par une famille de plans. (c) Cliché de diffraction de l'étain γ (bct) à 20 °C et \sim 30 GPa collecté sur la ligne PSICHE. Les arcs de cercle peuvent être indexés par une famille de plans. Cette figure correspond à un échantillon texturé.

Les clichés de diffraction ainsi obtenus peuvent être intégrés par rapport à l'angle azimutal. Nous utilisons le logiciel DIOPTAS [67]. Il permet d'obtenir le diffractogramme de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction. Le spectre ainsi obtenu permet de multiples analyses telles que la détermination des phases présentes ou des paramètres de maille par exemple. Pour obtenir ces derniers, une des méthodes d'analyse efficace est le raffinement du spectre intégré par la méthode de Le Bail. Les paramètres de mailles sont affinés de sorte à ce que les positions des pics de diffraction théoriques correspondent avec les positions expérimentales.

Il est à noter que dans tous les cas, en raison de l'utilisation de la CED, des réflexions parasites sont collectées. Mais elles peuvent facilement être distinguées : elles viennent soit des diamants, et forment des pics de diffraction circulaires et très intenses type monocristal ; soit des composants de la CED (joint, sièges), et forment des anneaux continus peu intenses type poudre.

2.5 . Analyse multigrains en CED

En CED, certains échantillons sont de petite taille et ne peuvent être considérés ni comme un monocristal, ni comme une poudre. L'échantillon sera alors intermédiaire : un ensemble de cristaux qui auront des pics définis, quelquefois contenus dans un anneau de diffraction diffus. Une méthode d'analyse efficace de ce type d'échantillon est l'analyse multigrains.

2.5.1 . Description

Cette technique a d'abord été développée dans les années 1990 au Danemark (travaux de Poulsen et al. [68]). Cette méthode s'est ensuite propagée, et est maintenant assez utilisée pour : déterminer des orientations de grains [69-71] ; étudier les microstructures et textures [72, 73] ; ou encore suivre les transitions de phases [74-76]. L'analyse multigrain a été développée assez récemment dans le domaine des hautes pressions, son adaptation étant complexe en raison de l'ouverture angulaire limitée due à l'utilisation d'une CED, et permet de caractériser *in situ* l'évolution de la microstructure sous pression [75-78].

Pour plus de détails sur les principes fondamentaux de la cristallographie multigrains et ses applications, les articles de Sørensen et al. [79] et de Oddershede et al. [80] peuvent être consultés. Nous ne décrivons ici que les bases nécessaires à notre étude. L'acquisition correspond à une collecte de spectre de multiexpositions comme décrit dans la section précédente. Selon l'angle de rotation de la cellule, les plans cristallographiques seront en conditions de diffraction ou non. Ainsi, en fonction des images collectées, une tâche de diffraction apparaîtra puis disparaîtra. On repère la position des pics de diffraction correspondante par l'angle azimutal η . Connaissant ainsi la position de chaque pic de diffraction sur le détecteur (η et d_{hkl}) ainsi que l'angle de cellule pour lequel il apparaît (ω), il est possible de retrouver le vecteur de diffraction du plan dans l'espace, et donc de remonter à une orientation de grain par exemple. La géométrie exacte ne sera pas décrite ici, les détails peuvent se trouver dans les travaux de Oddershede et al. [80]. L'indexation des pics se fait via le logiciel ImageD11 développé à l'ESRF. La Figure 2.9 montre une capture d'écran de ce logiciel dans laquelle la position des pics est représentée dans l'espace (η , 2θ) et comparé à des positions de pics théoriques.

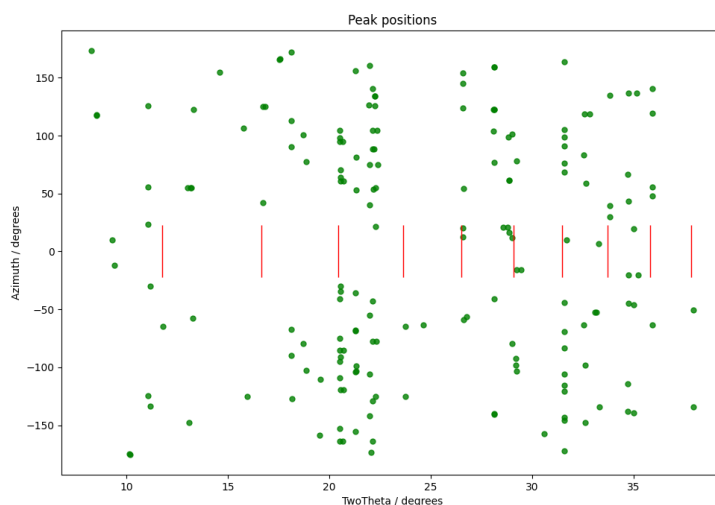


Figure 2.9 – Position des pics de diffraction dans l'espace (η , 2θ) d'un échantillon de fer à ~ 6 GPa. Le seuil de détection est volontairement pris faible pour avoir un nombre important de pics. Certains correspondent bien au fer (position théorique en rouge), d'autres proviennent du milieu transmetteur de pression par exemple.

Un point important concerne la façon dont sont sauvegardées les images issues du détecteur. Il est important d'identifier la matrice O , qui servira de paramètre d'entrée pour le programme d'indexation, et qui représente la rotation entre le repère de l'image sur le détecteur et le repère du laboratoire. S'il n'est pas pris en compte, ce changement par rapport à la configuration réelle va influencer la détermination de l'orientation des vecteurs de diffraction dans l'espace. Sur PSICHE, nous avons

utilisé la matrice $\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ et la matrice $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ sur ID15b lors de nos analyses multigrains.

2.5.2 . Détermination des orientations

L'intérêt majeur de cette technique appliquée à ces travaux de thèse est de pouvoir obtenir précisément les orientations des grains *in situ*. Ceci permet alors de trouver/vérifier une potentielle RO lors d'un changement de phase. L'analyse des données s'effectue à l'aide des outils du projet TIMEleSS, disponibles dans le projet FABLE (<https://github.com/FABLE-3DXRD/TIMEleSS>). Ces outils ont été spécifiquement adaptés pour l'analyse des données issues d'expériences en CED. La procédure d'indexation des grains se fait en utilisant le logiciel GrainSpotter [81]. Une fois que chaque pic de diffraction est caractérisé géométriquement, un grand nombre d'orientations cristallines aléatoires est généré. Le logiciel tente alors d'assigner les vecteurs de diffraction à l'une de ces orientations cristallines. Des exemples illustrant cette procédure peuvent être trouvés dans les travaux de Rosa et al. [75] ou de Langrand et al. [76].

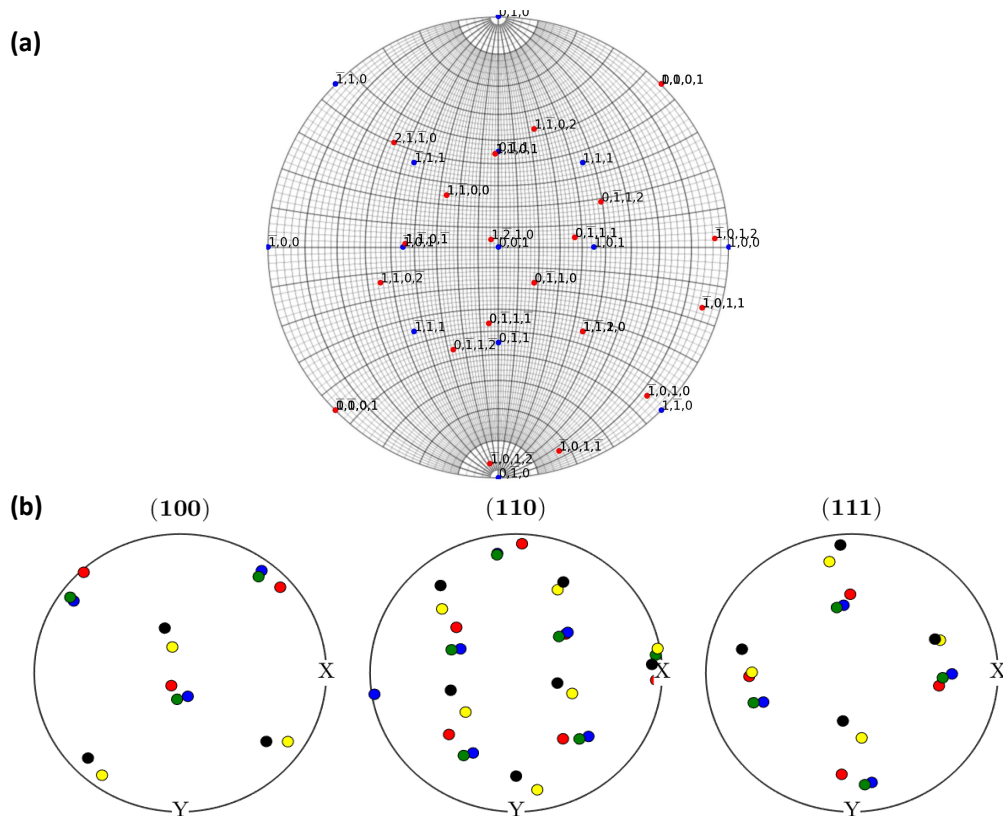


Figure 2.10 – (a) Projection stéréographique pour deux orientations de fer dans des structures différentes. En bleu, fer α (structure cubique centrée); en rouge, fer ϵ (structure hexagonale compacte). Cela permet rapidement d'identifier les coïncidences de plans entre les différentes phases. (b) Figures de pôles d'un échantillon polycristallin de fer α , permettant de mettre en évidence une texture apparente.

Une fois les orientations des grains déterminées, nous pouvons tracer les projections stéréographiques et figures de pôles associées à chaque orientation de grain, comme représentées en Fig. 2.10. Les projections stéréographiques sont réalisées à l'aide des outils disponibles dans la bibliothèque Pycotem [82], initialement développée pour l'analyse de clichés de diffraction en microscopie élec-

tronique en transmission. Elles permettent de réaliser l'identification précises de tous les plans. Il est également possible de tracer les orientations de cristaux pour deux structures cristallines distinctes. On peut alors trouver facilement les coïncidences de plans (et directions) et remonter aux relations d'orientation entre les deux phases. L'exemple donné en Fig. 2.10-(a) concerne un grain de fer dans sa structure cubique centrée (en bleu), et un grain de fer dans sa structure hexagonale compacte à haute pression (en rouge). Une nette coïncidence est obtenue entre le plan $(110)_{bleu}$ et le plan $(0001)_{rouge}$. Cette coïncidence permet de remonter à la relation de Burgers qui existe entre ces deux phases (plus de détails sont fournis ultérieurement).

Les figures de pôles sont tracées via la bibliothèque MTEX écrite en Matlab [83]. Elles permettent de représenter un nombre plus important de grains, grains qui peuvent être de structures différentes. Dans le cas d'un grand nombre de grains dans un échantillon, cela permet notamment de déterminer si l'échantillon possède une texture. C'est par exemple le cas sur la Fig. 2.10-(b). L'échantillon en question est du fer dans sa phase cubique centrée et présente 5 grains majoritaires qui ont tous une orientation similaire. L'une des limitations concernant les figures de pôles pour la détermination des relations d'orientation est qu'il faut tracer une figure de pôles par famille de plans. Ainsi, si l'on ne connaît pas la relation d'orientation attendue, il peut être difficile de la trouver.

2.6 . Autres méthodes de caractérisation

2.6.1 . Microscopie électronique à balayage

Le diagnostic X permet la réalisation de mesures *in situ*. Il est également intéressant d'avoir les informations microstructurales avant et après réalisation de l'expérience. Ces mesures *ex situ* ont pu être effectuées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). La Figure 2.11-(a) montre par exemple une image en électrons secondaires d'un échantillon avant chargement. En particulier la technique de cartographie EBSD (Electron Back Scattered Diffraction, ou diffraction des électrons rétrodiffusés) permet d'obtenir les orientations des grains de notre échantillon. Ceci n'a été réalisé que lorsque les échantillons de départ étaient issus de feuilles, les grains de poudre étant trop petits pour ce type d'étude.

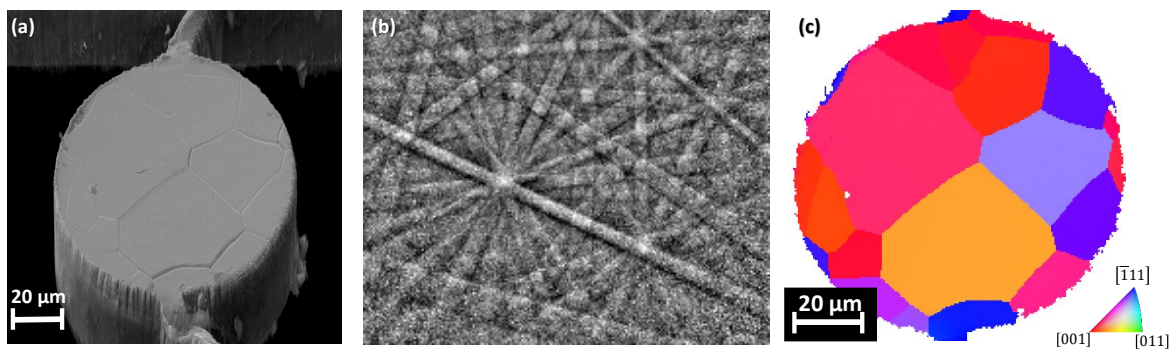


Figure 2.11 – (a) Image obtenue au MEB en utilisant les électrons secondaires (mode SE) sur un échantillon de fer avant chargement en CED. (b) Bandes de Kikuchi obtenues par diffraction sur un échantillon d'étain. Ces bandes permettent de remonter à une orientation cristalline. Crédit : E. Barraud. (c) Cartographie EBSD d'une feuille de fer. Le code couleur utilisé est rappelé dans le triangle standard en insert. La projection en figure de pôle inverse proposée est selon l'axe X.

Dans le cadre de l'EBS, on s'intéresse à la diffusion élastique des électrons, et en particulier la diffraction d'une partie de ces électrons rétrodiffusés selon les conditions de Bragg. L'intersection des cônes de diffraction avec le détecteur forme des bandes (bandes de Kikuchi, voir Fig. 2.11-(b)). Ce diagramme permet alors, connaissant la structure cristalline, de remonter à l'orientation dans l'espace, et de tracer des cartographies d'orientation (Fig. 2.11-(c)).

Les orientations ainsi obtenues sont exprimés dans le repère de l'enceinte du MEB. On les exporte généralement en utilisant les angles d'Euler en respectant la convention de Bunge [84]. Un passage dans le repère "absolu" affecté à l'échantillon est réalisé, notamment pour comparer efficacement les microstructures initiale et finale de notre échantillon. En effet, des manipulations ont lieu pour successivement observer au MEB, charger en CED, et observer à nouveau au MEB notre échantillon. Le placer exactement dans la même position avant et après expérience sous pression n'est pas possible.

Le MEB utilisé est un MIRA3 TESCAN équipé d'un détecteur EBSD Oxford Symmetry 2. La tension d'accélération des électrons était de 20 kV. Pour traiter les données brutes issues de l'EBS, nous avons utilisé les outils disponibles dans la bibliothèque MTEX écrite en Matlab [83].

2.6.2 . Microscopie optique

Une autre méthode permet d'observer *in situ* les échantillons sans faire appel aux rayons X. Les enclumes diamants sont transparentes dans le visible. Il est donc possible d'observer directement l'échantillon à l'intérieur de la cellule. Cette technique permet de suivre notamment les changements de surface qui peuvent apparaître lors d'une transition martensitique (voir section 1.2.2). Les observations optiques sont également au coeur d'une analyse par corrélation d'images sous pression qui permet l'analyse des déformations en dehors et au cours de la transition. Ce point sera discuté dans le chapitre 7.

Le microscope utilisé est un Witec alpha300 R (Fig. 2.12) qui permet également la mesure de spectroscopie à l'aide d'un laser. Les objectifs utilisés sont des Olympus $\times 25$ et $\times 50$. Les images ont une taille de 752×480 pixels.

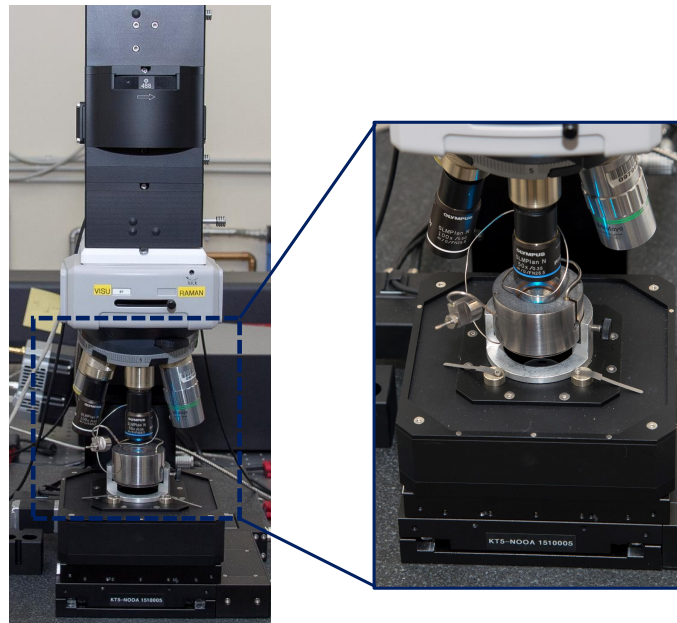


Figure 2.12 – Microscopie optique utilisé, permettant également des mesures par spectroscopie.

Deuxième partie

Exploration des diagrammes de phase

3	Optimisation du chauffage laser en CED	47
3.1	Traitement en surface pour limiter la réflectivité	48
3.2	Géométries utilisées	48
3.3	Tests de milieux transmetteurs de pression	50
3.3.1	Préparation des échantillons	50
3.3.2	Résultats des tests de chauffe	51
3.4	Mesure de l'équation d'état du matériau sélectionné comme milieu transmetteur de pression, le KI	53
4	Caractérisation du diagramme de phase de l'étain	65
4.1	Présentation des différentes phases de l'étain	65
4.1.1	Phases de l'étain à température ambiante	65
4.1.2	Diagramme (P, T) de l'étain	67
4.1.3	Courbe de fusion	67
4.2	Mesure du diagramme de phase de l'étain jusqu'à 110 GPa/4000 K	69

Optimisation du chauffage laser en CED

Un des objectifs de cette thèse est de déterminer le diagramme de phase et la courbe de fusion de l'étain (Sn). Comme décrit dans le chapitre précédent, à haute pression et pour atteindre les hautes températures, on utilise le chauffage laser infrarouge. Or, un des challenges liés à l'étain provient de son importante réflectivité. Différentes études ont montré un saut brutal de la réflectivité notamment au passage de la première transition de phase sous choc [85-88]. Une étude conduite au sein du laboratoire a permis de mettre en évidence une évolution rapide de la réflectivité de l'étain avec la pression en statique (voir Fig. 3.1) : elle passe de 60 % à l'ambiante [89] à ~90 % à 20 GPa. L'absorption du laser infrarouge de chauffe est donc limitée.

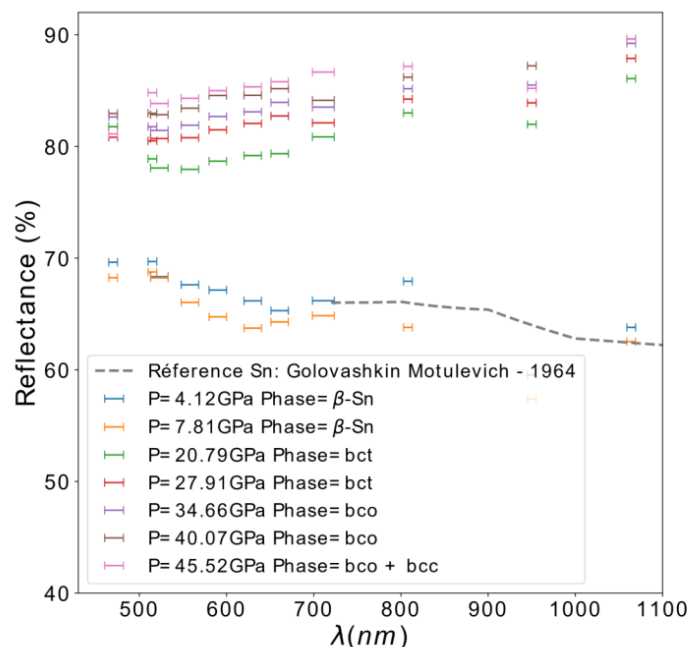


Figure 3.1 – Mesure de la réflectivité de l'étain en fonction de la pression. Expérience réalisée au sein du laboratoire. La longueur d'onde d'intérêt pour le chauffage laser se situe vers 1050 nm. Crédits : C. Pépin, P. Dumas et F. Dembelé

L'échantillon doit être isolé thermiquement pour éviter les pertes par conduction dans les diamants. Nous avons alors cherché à compenser la basse absorption de l'étain par la meilleure isolation thermique possible, ce qui nous a conduit à tester différents milieux transmetteurs de pression. Nous avons également veillé à utiliser une géométrie de cellule adéquate et nous avons travaillé la surface de l'échantillon afin de limiter sa réflectivité.

3.1 . Traitement en surface pour limiter la réflectivité

La réflectivité d'un métal est d'autant plus importante que la surface de celui-ci est bien polie. Afin de rendre la surface moins miroir sans dégrader la qualité cristalline, nous avons mis en place un traitement de surface en utilisant l'usinage laser. La surface de l'échantillon est impactée ponctuellement à l'aide d'un laser femtoseconde (laser Sastuma d'AMPLITUDE SYSTEMES) avec un diamètre de $0.5\ \mu\text{m}$ et une faible énergie. Cela permet d'indenter la surface sans y faire de trou. La Fig. 3.2 montre une comparaison entre un échantillon traité et un non traité. L'augmentation de la rugosité est perceptible visuellement.

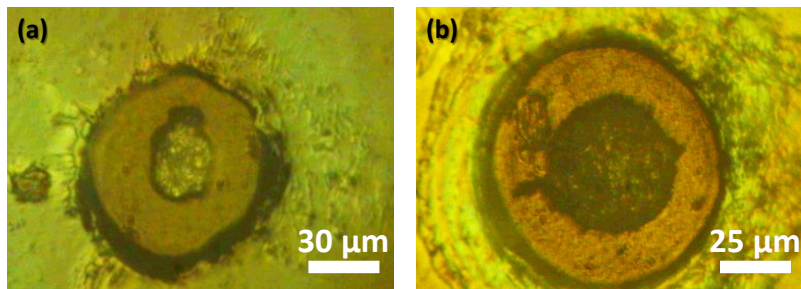


Figure 3.2 – (a) Grain de poudre d'étain écrasé : sa surface est lisse et réfléchissante. (b) Échantillon d'étain issu d'une feuille sur laquelle le traitement d'impact au laser femtoseconde a été effectué. La surface est irrégulière.

3.2 . Géométries utilisées

Pour atteindre des pressions élevées, la chambre expérimentale est réduite. Une bonne isolation est alors difficile à réaliser. Deux géométries, schématisées sur la Fig 3.3, ont donc été mises en oeuvre pour étudier le diagramme de phase de l'étain en pression/température :

1. Pour des pressions inférieures à $\sim 120\ \text{GPa}$, un dépôt d' Al_2O_3 est effectué sur la tête des diamants. La couche est suffisamment fine ($< 0.8\ \mu\text{m}$) pour ne pas perturber l'observation optique. L'effet de cette couche est l'apparition sur les spectres de DRX du signal de l' Al_2O_3 (qui reste négligeable). L'échantillon d'étain est issu d'une feuille d'étain traitée par impact au laser femtoseconde.
2. Pour les pressions supérieures, nous utilisons des diamants ayant préalablement été usinés avec un faisceau d'ions au MEB-FIB (Focused Ion Beam). Ils comportent une cuvette (ou "pit") creusée au centre de la tête. Cela permet d'augmenter significativement la quantité de MTP pouvant être introduite pour isoler l'échantillon des diamants. Le pit sur une tête de diamètre $70\ \mu\text{m}$ a typiquement un diamètre de $15\ \mu\text{m}$ et une profondeur de $6\ \mu\text{m}$. La taille de l'échantillon étant très réduite, on utilise des grains de poudre. Ils ne peuvent pas être traités par impact laser.

La première géométrie est assez standard pour le chauffage laser en CED. La seconde géométrie apporte quelques avantages pour l'étude dans le régime Mbar. A ces pressions l'écart entre les diamants est très réduit et est de l'ordre de 2-5 μm . La présence de pits permet de placer une épaisseur plus importante de milieu transmetteur pour isoler ; l'échantillon d'intérêt peut alors être un peu plus épais. Un échantillon épais permet de collecter rapidement plus de signal en DRX par exemple, le temps d'acquisition étant crucial dans les expériences de chauffage laser.

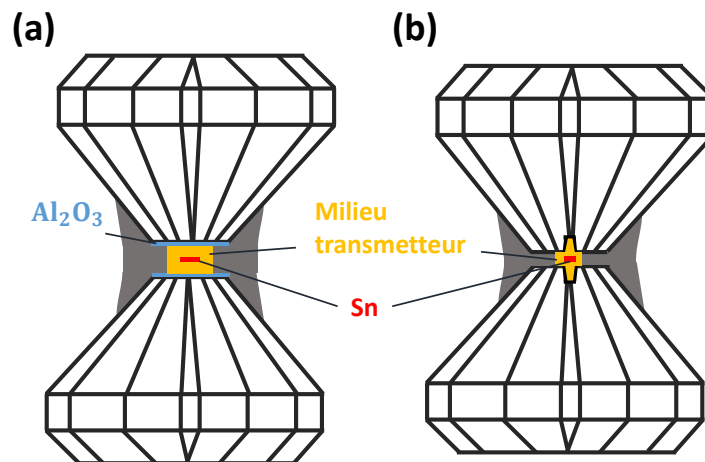


Figure 3.3 – (a) Géométrie utilisée pour des pressions inférieures à 120 GPa. (b) Géométrie utilisée pour les hautes pressions.

La Figure 3.4 montre un échantillon chargé selon la seconde géométrie. On constate qu'il devient difficile de distinguer les bords de l'échantillon à haute pression. Par ailleurs, nous avons pu observer que de forts gradients de pression se développaient entre le pit et la zone externe de la cavité expérimentale : lorsque la pression du milieu transmetteur à la bordure de la cavité expérimentale était de ~ 190 GPa, elle était ~ 40 GPa supérieure à la pression au centre de la cellule.

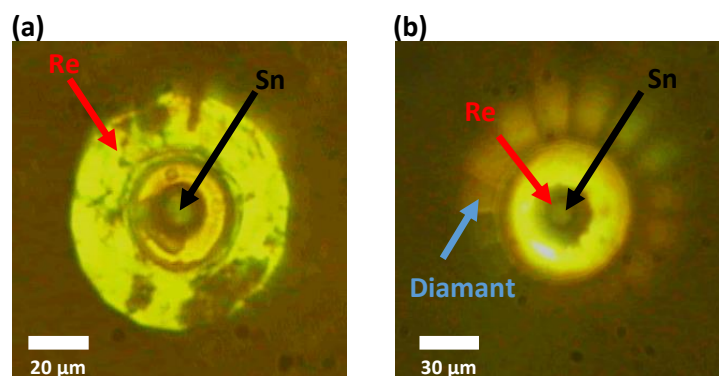


Figure 3.4 – (a) Echantillon d'étain à ~ 7 GPa. La tête des diamants fait 70 μm . L'échantillon est placé juste au niveau du pit. Le joint en rhénium et le KI (milieu transmetteur) sont bien visibles. (b) Même échantillon à ~ 120 GPa. Le joint a flué et vient complètement entourer l'échantillon dans son milieu transmetteur. L'observation de l'échantillon est difficile optiquement. L'écart entre les diamants est considérablement réduit, d'où l'apparition du diamant.

3.3 . Tests de milieux transmetteurs de pression

Pour trouver la meilleure isolation thermique possible, une série d'expériences a été consacrée à la détermination d'un milieu transmetteur de pression permettant un chauffage de l'étain stable et pour des puissances laser raisonnables. Différents MTP ont été sélectionnés parmi les catégories les plus couramment utilisées : un chargement avec un gaz noble (l'argon), deux chargements en utilisant des sels (KCl et KI), et deux chargements en utilisant des oxydes (MgO et Al₂O₃). Les conditions expérimentales pour chaque chargement sont fournies dans la Table 3.1.

Milieu transmetteur	Domaine de pression (GPa)	T_{max}	P_{lasers}
KCl	70→230		47 W [x2]
KI	3→60	2600 K	20 W [x2]
Al ₂ O ₃	5→30	1700 K	20 W [x2]
MgO	30→120	2300 K	40 W [x2]
Ar	20→45		20 W [x2]

Table 3.1 – Conditions expérimentales pour les différents milieux transmetteurs de pression testés. L'absence de valeur dans la colonne T_{max} indique que la température n'était pas mesurable et que le spot laser n'était pas visible. Les échantillons étaient chauffés des deux côtés avec la même puissance laser ([x2]).

3.3.1 . Préparation des échantillons

Les chargements solides se font sous forme de "sandwich" : l'échantillon d'étain est isolé des diamants par une couche du milieu transmetteur de part et d'autre (géométrie basse pression Fig. 3.3-(a)). Un exemple de chargement est fourni sur la Fig. 3.5-(a). La seule exception concerne le chargement à l'argon. Dans ce cas, pour éviter que l'échantillon soit en contact avec le diamant, on le place sur des petits plots de hBN (nitrure de bore). Cela permet d'entourer pleinement l'échantillon lors du chargement (voir Fig3.5-(b)). Dans tous les cas, un dépôt d'Al₂O₃ avait été réalisé sur les têtes des diamants, et les échantillons ont été traités par impact au laser femtoseconde.

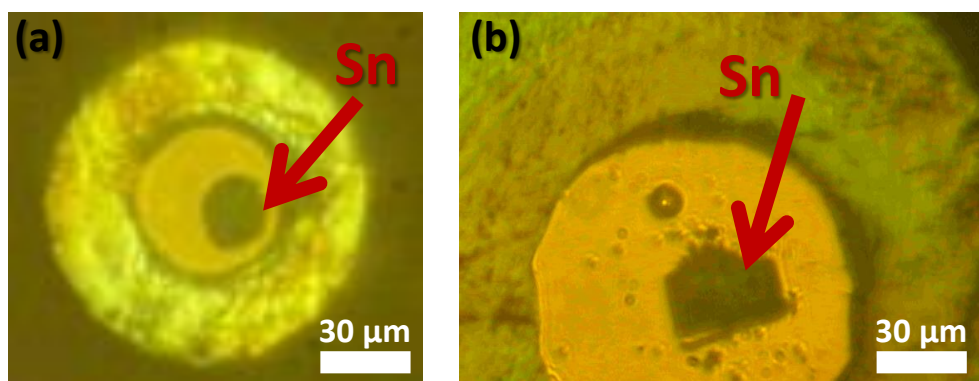


Figure 3.5 – (a) Échantillon d'étain chargé dans du MgO. Les géométries pour les autres échantillons avec chargement solide sont identiques à celle-ci. (b) Échantillon d'étain chargé dans de l'argon. L'échantillon est placé sur des plots de hBN pour être isolé des diamants.

Les expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière PSICHE (synchrotron SOLEIL), et pour chaque type de chargement, nous avons comprimé la cellule à température ambiante, puis essayé de chauffer à l'aide des lasers à différents endroits de l'échantillon. La pression est déterminée à l'aide des équations d'état du rhénium [90] pour les chargements à l'argon et à l' Al_2O_3 et de celles des différents MTP ([46] pour KCl, [91] pour KI, [92] pour MgO) pour les autres chargements. La température est déterminée par pyrométrie. L'ensemble des données collectées en pression/température permettent à la fois d'obtenir des informations structurales du diagramme de phase de l'étain, et de déterminer le milieu transmetteur le plus adapté à son chauffage haute pression.

3.3.2 . Résultats des tests de chauffe

Dans la table 3.1, les températures maximales atteintes sont fournies avec les puissances lasers développées. Dans le cas de l'argon et du KCl, le chauffage n'est pas efficace. Même en développant une puissance laser importante, aucune température n'est mesurable avec précision. Cela signifie que la température est inférieure à ~ 1200 K. Le traitement de surface seul est donc insuffisant pour atteindre des niveaux de réflectivité suffisamment faibles pour le chauffage. Une altération de la surface par le MTP par un effet de Poisson est requise. Or, ces milieux mous n'altèrent pas, ou peu, la surface de l'échantillon qui conserve une faible rugosité. On est donc dans des conditions qui favorisent la réflectivité et donc réduisent l'efficacité du chauffage laser.

Un milieu beaucoup plus dur, l' Al_2O_3 en poudre, permet de réduire l'effet de réflexion par indentation de la surface de l'échantillon. Toutefois, l'étain étant très mou, l'indentation par l' Al_2O_3 est trop importante et l'épaisseur de l'échantillon diminue rapidement de $\sim 5 \mu\text{m}$ (à pression ambiante) à moins de $1 \mu\text{m}$ (à 30 GPa). Si l'on continuait la compression, l'épaisseur diminuerait encore fortement. L'intensité du signal de DRX étant proportionnelle au volume d'échantillon scanné, dans cette expérience, la diffraction de l'étain devient faible comparée à celle de l' Al_2O_3 . La Figure 3.6 montre un spectre intégré obtenu dans ces conditions. L'intensité des pics de diffraction est deux à trois fois plus faible que celle de l' Al_2O_3 . L'analyse quantitative des données de DRX devient difficile à mettre en oeuvre.

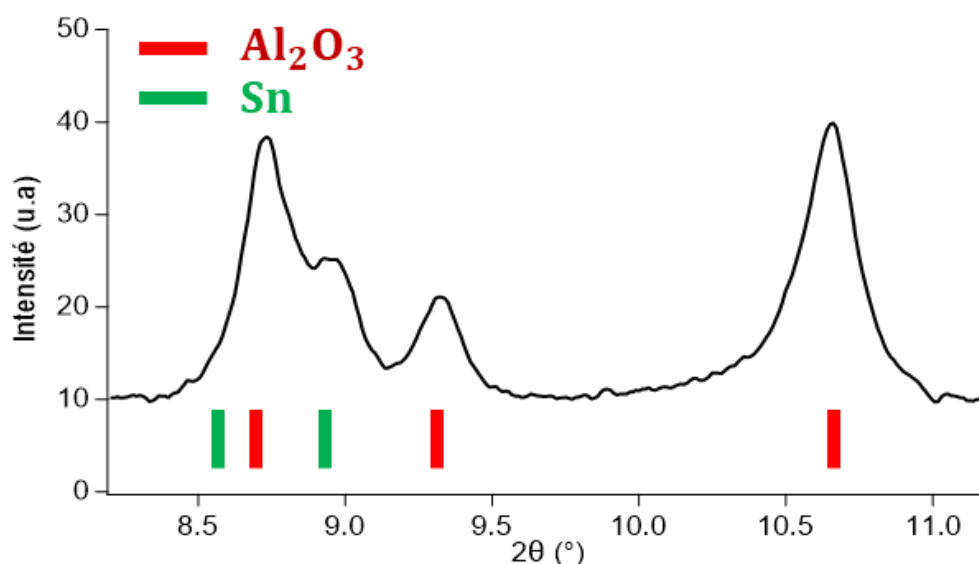


Figure 3.6 – Spectre de diffraction intégré obtenu à partir de DIOPTAS. Les deux phases sont indiquées en rouge pour Al_2O_3 et en vert pour Sn. L'intensité des pics de diffraction est deux à trois fois plus faible que celle de l' Al_2O_3 .

Le chauffage réalisé en présence de MgO a bien fonctionné. L'échantillon est bien isolé, et l'on peut atteindre des températures importantes avec une puissance laser raisonnable. Toutefois, nous avons pu observer que les spots de chauffe n'étaient pas très stables dans le temps, ce qui peut poser des problèmes lors d'une chauffe laser assez longue (type rampe de chauffe). Nous n'expliquons pas cette instabilité de chauffe, le MgO ayant déjà été utilisé pour le chauffage laser de métaux sous pression [93, 94]. Cela peut provenir du chargement, ou d'une éventuelle réaction avec l'échantillon d'étain.

Le KI a été testé pour ses propriétés intéressantes par rapport aux autres sels, qui en font un bon candidat potentiel pour le chauffage de l'étain. Sa conductivité thermique à l'ambiante est plus faible que pour le KCl et le KBr ($\lambda_{KI} = 2.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [95], $\lambda_{KBr} = 4.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [96] et $\lambda_{KCl} = 6.53 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [96]), et sa courbe de fusion est similaire à celle du KBr [97]. Dans le domaine d'étude de Pistorius (jusqu'à 4 GPa), les courbes de fusion du KCl, KBr et KI sont similaires (voir Fig. 3.7). L'extrapolation jusqu'à 70 GPa suggère un comportement similaire au KBr, mais le manque de données à haute pression limite l'utilisation de cette courbe de fusion. Enfin, la réflectivité diminue si l'indice de réfraction du milieu qui entoure l'étain augmente :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (3.1)$$

où R est la réflectivité, n_1 et n_2 les indices de réfraction de l'étain et du milieu qui l'entoure respectivement. Le KI possède un indice de réfraction plus important que le KCl : $n_{KCl}=1.6$ et $n_{KI}=1.82$ à 4 GPa [98].

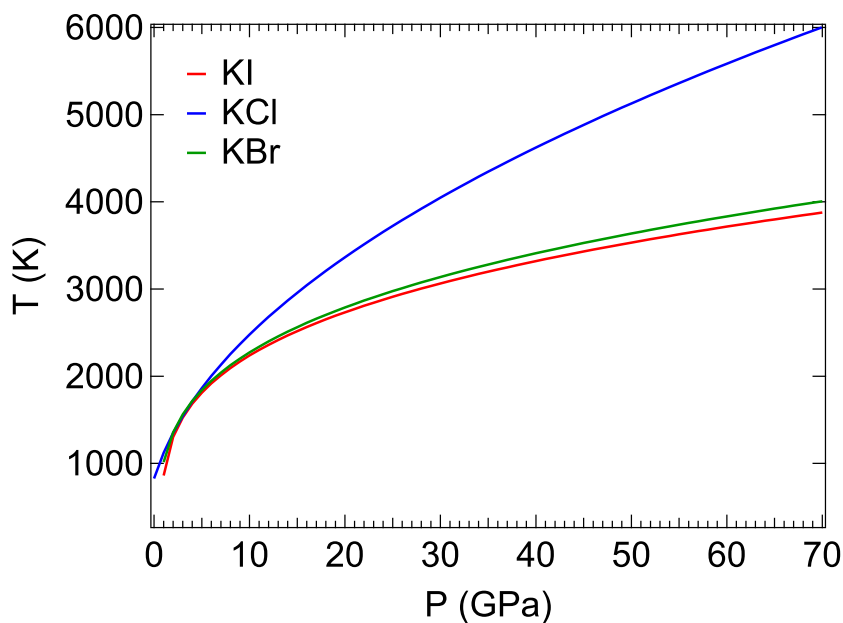


Figure 3.7 – Comparaison des courbes de fusion du KCl, KBr et KI. Les équations suivent des lois de Simon avec les paramètres de la référence [97]. Elles sont extrapolées jusqu'à 70 GPa.

Les mesures montrent qu'il est possible de chauffer l'étain dans le KI jusqu'à la fusion avec une puissance laser modérée. Par ailleurs, sa haute luminescence (pour des pressions inférieures à 70 GPa) permettent un alignement plus précis des lasers de chauffe avec le spot de rayons X par rapport aux

autres MTP. Aucune réaction chimique n'a été observée dans le domaine de pression scanné entre le milieu transmetteur, l'échantillon ou les diamants pour chaque cellule.

Suite à ces observations, le choix s'est porté sur le KI comme milieu transmetteur de pression pour le chauffage laser de l'étain. L'équation d'état utilisée lors de ces tests avait été déterminée en conditions non hydrostatiques et sur un domaine de pression limité (0-60 GPa) [91, 99]. Nous avons donc déterminé l'équation d'état du KI jusqu'à 150 GPa, afin de pouvoir utiliser convenablement ce sel comme MTP et comme jauge de pression. L'hélium a été sélectionné comme MTP pour limiter les effets non-hydrostatiques inévitables à ces pressions [42]. Les données collectées ont permis de déterminer les paramètres d'une équation d'état de Rydberg-Vinet. Ces mesures ont fait l'objet d'un article dans *High Pressure Research* intitulé "Equation of state of KI up to 150 GPa". Cet article est reporté dans les pages suivantes. La version publiée est consultable via le doi suivant : <https://doi.org/10.1080/08957959.2023.2233680>

3.4 . Mesure de l'équation d'état du matériau sélectionné comme milieu transmetteur de pression, le KI

Equation of state of KI up to 150 GPa

Robin Fréville^{a,b}, Agnès Dewaele^{a,b}, Nicolas Guignot^c, Gaston Garbarino^d and Mohamed Mezouar^d

^aCEA, DAM, DIF, F-91297 ArpaJon (FR); ^bUniversité Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, 91680, Bruyères-le-Châtel (FR); ^cSynchrotron Soleil, BP 48, 91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France; ^dEuropean Synchrotron Radiation Facility, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

ARTICLE HISTORY

Compiled March 11, 2024

ABSTRACT

The equation of state of potassium iodide, KI, has been determined up to 156 GPa at 298 K by angular dispersive X-ray diffraction in diamond-anvil-cell. Helium pressure transmitting medium was used to minimize non-hydrostatic stress on the sample. The B2 phase is stable at least between 2 GPa and 156 GPa. Pressure-volume data were fitted using a Rydberg-Vinet equation of state. The volume, isothermal bulk modulus and its pressure derivative of B2-KI at ambient pressure are $V_0 = 79.2 \pm 2.5 \text{ \AA}^3$, $K_0 = 11.9 \pm 1.2 \text{ GPa}$ and $K'_0 = 6.01 \pm 0.11$. It allows using KI as a pressure calibrant in high pressure experiments.

KEYWORDS

Diamond anvil cell; pressure transmitting medium; X-ray-diffraction

1. Introduction

Alkali halides are used in high pressure experiments as pressure gauges, pressure-transmitting media and/or thermal insulators [1–3]. They have a high softness, which reduces non-hydrostatic stresses around the sample; a high compressibility, which increases their accuracy as pressure gauges; they present a simple crystal structure, which limits the number of X-ray diffraction peaks during high pressure experiments and they are not very reactive. Most of them adopt a B1 structure (space group $Fm\bar{3}m$, rocksalt, structure type NaCl) at low pressure, and a B2 structure (space group $Pm\bar{3}m$, structure type CsCl) at high pressure. NaCl is widely used in high pressure experiments as a thermal insulator of the sample in laser-heated diamond anvil cells, as well as KCl and KBr. Their P-V-T equations of state (EOS) have been measured so that they can be used to measure pressure at the same time [4]. We propose here another alkali halide: potassium iodide, KI.

KI is a potential alternative to KBr or KCl for use in laser-heated diamond anvil cell experiments. Thermal insulators for laser-heated diamond anvil cell should have a high melting curve so that the insulation persists under high temperature, and have a low thermal conductivity. KI melting curve is similar to KBr and KCl at high pressure [5], slightly higher than NaCl [6–8]. One important feature of KI is that under ambient,

Corresponding author R. Fréville. Email: robin.freville@cea.fr

its thermal conductivity is 2 to 3 times smaller than the thermal conductivity of KBr and KCl ($\lambda_{KI} = 2.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [9], $\lambda_{KBr} = 4.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [10] and $\lambda_{KCl} = 6.53 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [10]).

KI undergoes a B1 to B2 phase transition at around 2 GPa [11], similarly to KCl and KBr. Its EOS was measured by energy-dispersive X-ray diffraction in a diamond-anvil cell with white mineral oil as pressure transmitting medium [12] up to 30 GPa; and measured by angular-dispersive X-ray diffraction up to 67 GPa but without any pressure transmitting medium [13]. In both cases, P-V data suffer from a bias due to the non-hydrostatic conditions [14,15].

In this article, we report high-precision measurements of the ambient temperature EOS of KI up to 156 GPa under quasi-hydrostatic conditions. The He-pressure transmitting medium is used to minimize non-hydrostatic compression; effects of unavoidable non-hydrostatic stresses are discussed to obtain the best EOS parameters.

2. Experimental procedure

The starting sample was a KI powder grain (99.99% purity) purchased from Alfa Aesar with thickness smaller than the space between the two diamond anvils under pressure. Due to the high hygroscopy of KI (higher than KCl or KBr), the powder was heated at least 2h in a secondary vacuum oven at 550 K prior to the loading. KI was loaded in diamond anvil cells with culet size of 400 μm (for low pressure: Run 1) and $100 \times 300 \mu\text{m}$ (for high pressure: Run 2) along with grains of NaCl (Run 1) or W (Run 2) as pressure gauges [16,17] taken from commercial powders (NaCl (Alfa Aesar): 99.95% purity; W (Goodfellow): 99.9% purity). Rhenium gaskets with an initial hole of 300/70 μm (Run1/Run 2) were used. Sample and gauges were loaded in He at 1400b; the gasket hole shrunk to 200/35 μm (Run1/Run 2) diameter on pressure increase to ~ 5 GPa, much larger than the size of the samples (12/4 μm for Run1/Run 2) and pressure gauges (15/3 μm for Run1/Run 2), so that the high pressure cavity was mostly filled with helium (see Fig.1-(b)).

B1-NaCl was chosen as pressure calibrant for Run 1 because it has a small bulk modulus, which makes it accurate. For Run 2, we chose W because of its simple body-centered cubic structure and intense X-ray diffraction (XRD) signal, even for micrometer sized samples. Pressure was estimated from NaCl and W volumes measured with XRD and EOS using data from refs [16,17]. Since these two gauges have been calibrated against ruby, uncertainties in pressure is close to the the uncertainty of ruby pressure scale: $\pm 2.5 \%$ at 150 GPa [18]. The EOS for the two pressure gauges [16,17] were proposed before the publication of the international practical pressure scale (IPPS-Ruby2020 [18]). We modified the Rydberg-Vinet EOS parameters to take into account this new calibration: for B1-NaCl, $K_0 = 23.48 \text{ GPa}$, $K'_0 = 5.47$ and $V_0 = 44.904 \text{ \AA}^3/\text{atom}$; for W, $K_0 = 307.89 \text{ GPa}$, $K'_0 = 4.40$ and $V_0 = 31.71 \text{ \AA}^3$.

Experiments were performed at the PSICHE beamline of the SOLEIL synchrotron (France) and at the ID27 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, France). Pressure steps varied between 0.2 GPa (at low pressure) and 3 GPa (at high pressure). After each pressure change and stabilization, angular dispersive XRD data were collected using an incident x-ray beam (wavelength = 0.3738 \AA) of $8 \times 12 \mu\text{m}^2$ full width at half maximum (FWHM) spot and a PILATUS detector (PSICHE) or an incident x-ray beam of $0.8 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ FWHM spot and an EIGER detector (ID27), both calibrated using a reference CeO_2 sample. The sample to detector distance was about $\sim 370 \text{ mm}$ in both cases.

The bidimensional images were integrated using Dioptas software [19]. A Le Bail refinement of XRD patterns was then performed with Jana2020 software [20]. XRD peaks have also been individually fitted to estimate non-hydrostatic stress.

3. Results and discussion

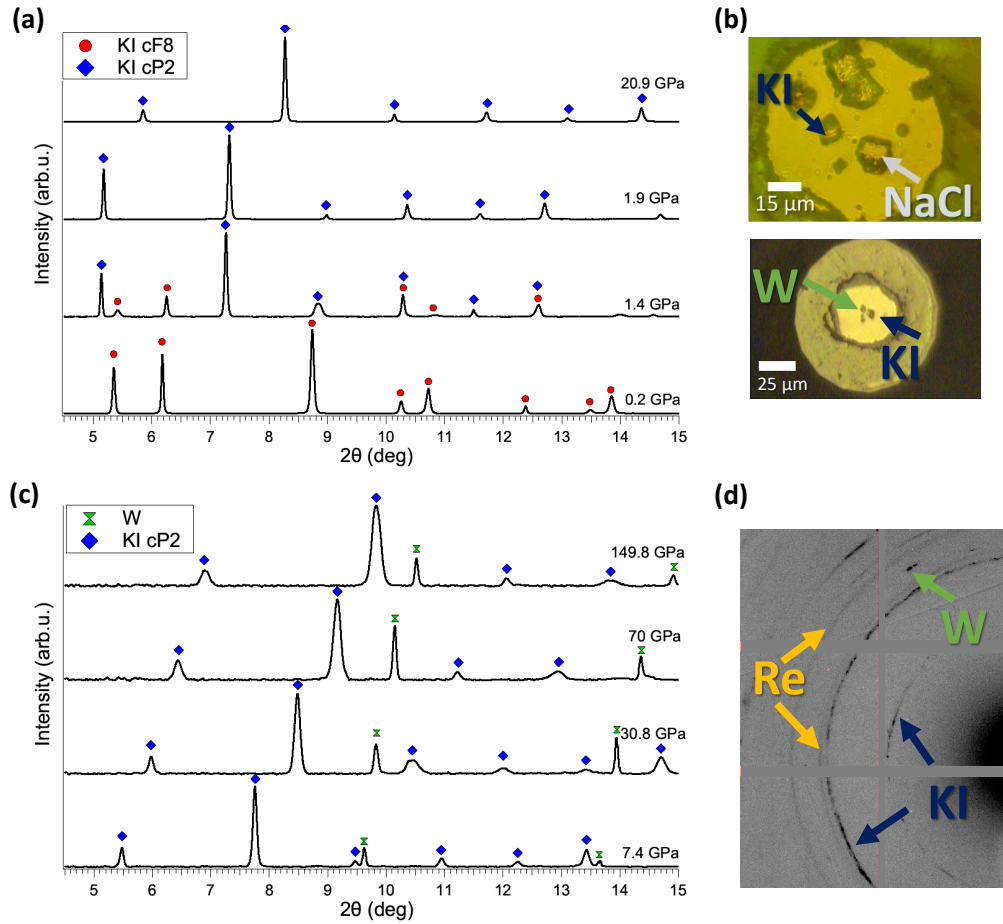


Figure 1.: Representative KI integrated X-ray diffraction patterns from (a) Run 1 (c) Run 2. Red disks are for B1-KI, blue diamonds for B2-KI, and green symbols stand for the body-centered cubic phase of W. (b) Pictures of the high pressure chamber in Run 1 at ~ 3 GPa (top), and in Run 2 at ~ 5 GPa. The sample and pressure gauge used for data collection are indicated with arrows. (d) XRD signal collected at ~ 75 GPa in Run 2. W, KI and a weak parasitic signal from Re gasket are indicated by coloured arrows

3.1. X-Ray Diffraction data

In Run 1, sample was compressed up to ~ 20 GPa followed by a decompression to ambient pressure; in Run 2, it was compressed from 7.89 to 150 GPa. Figure 1-(d) shows an example of the XRD signal collected in Run 2 (both XRD signal of KI and

W are recorded). At ESRF, the sample and pressure gauge were distant enough ($> 10 \mu\text{m}$) to collect one XRD pattern for each compound. In both runs, B2-KI exhibits a powder XRD signal, while W grains are observed to be single crystals (see Figure 1-(d)) and NaCl a textured powder. Figure 1-(a)-(c) shows typical integrated XRD patterns for both runs. The pressure-volume data from our two runs are consistent in the pressure range where they overlap: for instance, for a volume of about $\sim 56.82 \text{ \AA}^3$, we observe a pressure difference of 0.1 GPa (9.74 GPa for W in Run 2 and 9.84 GPa for NaCl in Run 1), which is inside our measurement uncertainties.

We measured the KI B2 \rightarrow B1 phase transition at 1.35 ± 0.15 GPa. We were not able to determine the B1 \rightarrow B2 transition pressure as our sample was already in the B2 phase when XRD experiments began. 1.35 ± 0.15 GPa is slightly lower (~ 0.4 GPa) than the value reported for B1 \rightarrow B2 transformation [11]. This difference can be due to a slight hysteresis in the transition.

3.2. Evidences of non-hydrostaticity

Above 12 GPa at room temperature, Helium is solid and the stress on sample and pressure gauge has been reported to become non-hydrostatic in DAC above $\simeq 20$ GPa [15,21]. A first evidence of this is XRD peaks broadening [14]. This peak broadening is due to microstress in a powder material, i.e. the difference in stress between neighboring crystallites that constitute the powder plus the pressure gradients in the zone scanned with X-ray beam [14]. Both microstress and pressure gradients increase under non hydrostatic compression, because pressure gradients build under uniaxial compression. In Run 1, the starting FWHM of the $(110)_{KI}$ XRD peak is 0.015 deg. at ~ 7 GPa, and 0.017 deg. at ~ 20 GPa: there is no significant peak broadening. In Run 2, the FWHM of the same XRD peak increases from 0.045 deg. at ~ 8 GPa to 0.068 deg. at ~ 30 GPa and 0.12 deg. at ~ 155 GPa (Fig.1): this qualitatively brings out non-hydrostatic compression. The larger FWHM in Run 2 than in Run 1 can be explained by experimental factors such as X-ray beam divergence. The zone scanned with X-rays is larger in Run 2, hence larger pressure differences.

A lattice strain theory estimates quantitatively the non-hydrostatic stress from interplanar distances d_{hkl} measured with XRD in the conventional DAC geometry [22–24]. For a cubic system, the lattice parameter a is directly related to all measured d_{hkl} : $a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ for a hydrostatic compression. As soon as non hydrostatic stresses are produced, $a_{hkl} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ deviate from each other due to elastic anisotropy. The stress conditions in the sample can then be evaluated from these relative shifts [15,22–25].

Figure 2 presents the difference between lattice parameters calculated from different peaks and from the mean value for KI (Figure 2-(a)) and for the two pressure gauges W and NaCl (Figure 2-(b)), which all have a cubic structure. Below ~ 23 GPa, all XRD peaks of NaCl and W correspond to the same volume. Above this pressure, small deviations in the lattice parameter are observed in W. This is in line with the measured peak broadening. At the same pressure of 23 GPa for Run 2, a_{hkl} of KI start to deviate from each other, which is a signature of non hydrostatic stresses. All experimental evidences thus point to the appearance of non hydrostatic compression in Run 2, above 23 GPa. However, $\Delta a_{hkl}/a_{mean}$ ($a_{mean} = (a_{110} + a_{111} + a_{211})/3$) remains of the same order of magnitude for W ($\pm 0.1\%$) and KI ($\pm 0.2\%$) between 40 and 140 GPa. It has to be noted that the small difference between 40 and 50 GPa comes from the overlap of the (111) diffraction peak of KI with the (110) one of W. At a given

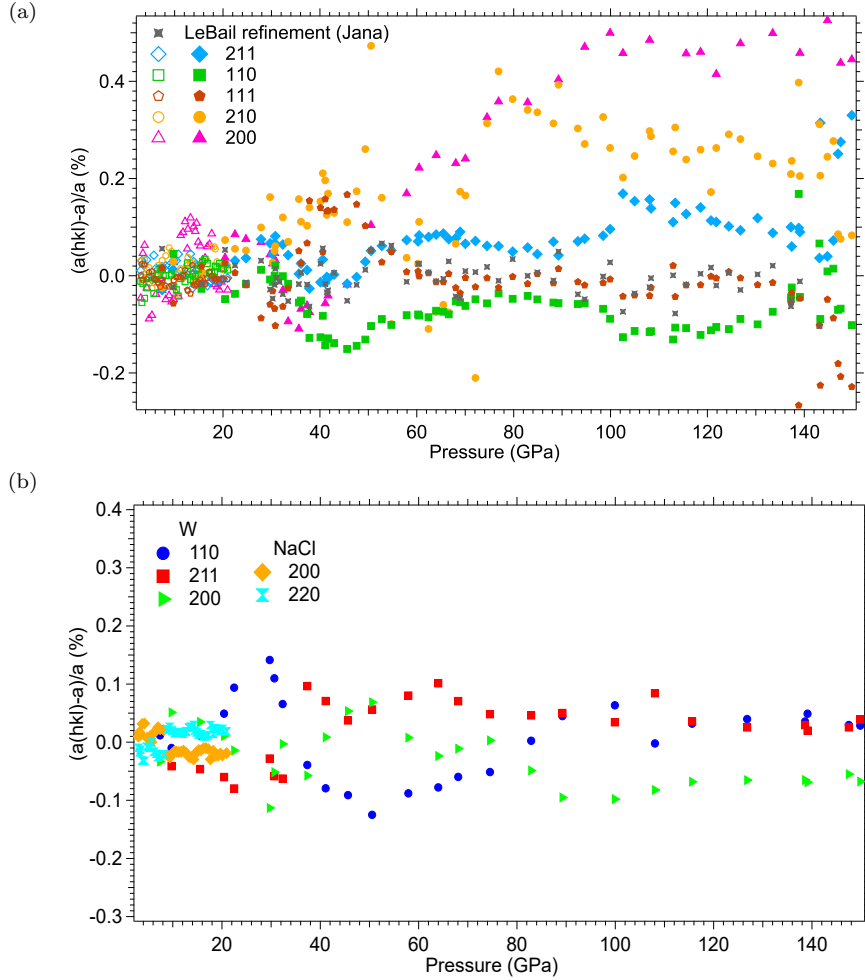


Figure 2.: Relative difference between the lattice parameter corresponding to by each diffraction peak class a_{hkl} and the average value a at each pressure step for (a) KI and (b) W and NaCl. For KI, we used only (211), (110) and (111) peaks to calculate the average value as (100), (200) and (210) reflections yields to higher lattice parameters. Note that the (100) and (200) are equivalent, we used (200) to reduce uncertainties. The lattice parameter provided by a LeBail refinement with Jana2020 software [20] is also plotted.

pressure, the uncertainty for the volume of KI calculated from the measured lattice parameter is then within ~ 0.6 %.

XRD peaks corresponding to (100), (200) and (210) are not plotted for KI in Figure 2, because we noticed that these reflections systematically yield higher lattice parameters than the others. This observation is consistent with previous ones on KCl and KBr [4]. In a cubic lattice, the XRD peaks of the (100), (200) and (210) reflections are the most affected by non-hydrostatic stresses in diamond anvil cells, if the elastic anisotropy parameter $S = 1/(C_{11} - C_{12}) - 1/(2C_{44})$, where C_{ij} are the elastic constant, is positive [25]. Elastic constants of B2-KI are unknown and we could not quantitatively estimate non-hydrostatic stress in KI sample; however, for B2-CsCl, which is stable under ambient and high pressure, S becomes positive at around 3 GPa [26]. If we assume the same behavior for KI, (111) XRD peak should provide the least biased

volume. We observe in Figure 2-(a) that the lattice parameter estimated from (111) reflection almost coincides with the value of cell parameter obtained with a LeBail refinement with Jana, within 0.05% (except around 50 GPa where no precise measurement of d_{111} was possible). The calculated atomic volume from cell parameter obtained during LeBail refinement with Jana are thus listed in Table 1 and are used for EOS parameters determination. The 0.15% uncertainty on volume corresponds to a pressure uncertainty of 0.5% at the maximum pressure reached here.

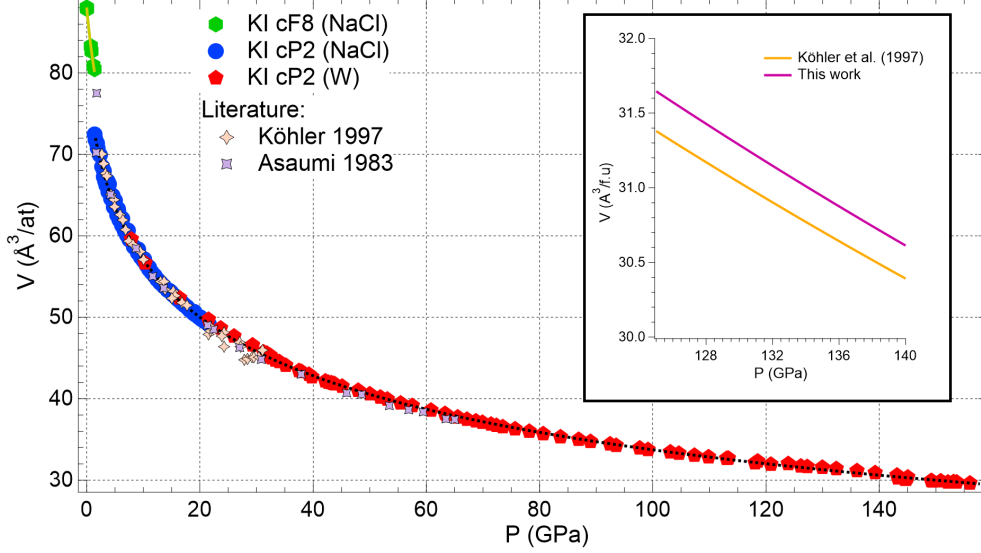


Figure 3.: Pressure-volume points for B1-KI and B2-KI measured in this work and literature [12,13]. The solid green line and the dashed black line are Rydberg-Vinet fits for the B1 and the B2 phases, respectively. Compound name between () indicates pressure gauge (see text). Inset: comparison between the EOS from this work and from Ref. [12] in the Mbar range.

3.3. EOS parameters

The EOS parameters have been obtained by a fit of the PV data (Table 1 and Figure 3) with a Rydberg-Vinet EOS using Igor Pro (Wavemetrics Inc.) software with a least-square algorithm. Rydberg-Vinet EOS is expressed as follows:

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

where K_0 is the isothermal bulk modulus, K'_0 is its pressure derivative and V_0 is the volume, all at ambient pressure.

The fit yields $K_0 = 11.9 \pm 1.2$ GPa, $K'_0 = 6.01 \pm 0.11$ and $V_0 = 79.2 \pm 2.5 \text{ \AA}^3$ for the B2 phase (these parameters are fictive as the phase is not stable at 0 GPa and represent the value they would have at ambient pressure). The uncertainties correspond to a 95% confidence level. The B1 phase is stable in a narrow domain and to prevent overfitting we only refined the isothermal bulk modulus. We fixed $V_0 = 88.04 \text{ \AA}^3/\text{atom}$, the value

		Run 1			Run 2			
P_{NaCl}	V_{B2}	P_{NaCl}	V_{B2}	V_{B1}	P_W	V_{B2}	P_W	V_{B2}
3.02	67.240	21.2	49.338		7.89	59.605	73.5	36.558
3.26	66.691	20.8	49.593		10.3	56.668	75.7	36.294
3.46	66.219	20.1	49.991		16.4	52.380	78.2	35.999
3.82	65.417	19.0	50.649		21.5	49.745	80.6	35.693
4.30	64.554	16.8	51.778		23.7	48.670	83.7	35.313
4.78	63.526	11.0	56.120		26.0	47.683	86.9	34.998
5.38	62.552	10.1	57.133		29.3	46.598	89.0	34.748
5.78	61.958	9.09	58.339		31.3	45.742	92.4	34.446
6.24	61.279	7.28	60.661		31.8	45.575	93.5	34.268
6.72	60.634	6.29	62.118		32.4	45.335	97.7	33.937
7.10	60.098	5.58	62.997		32.2	45.148	99.1	33.745
7.54	59.534	5.53	63.302		32.7	45.008	103.1	33.461
8.32	58.655	4.99	64.931		33.3	44.739	104.6	33.299
9.03	57.916	4.58	66.342		34.0	44.546	107.3	33.055
9.56	57.383	3.93	64.931		35.2	44.103	109.8	32.857
10.0	56.969	3.70	66.342		37.5	43.443	113.3	32.685
10.6	56.420	3.03	66.706		37.9	43.336	113.0	32.667
11.0	55.909	2.73	67.942		39.3	42.985	118.5	32.334
11.5	55.507	2.33	68.498		39.8	42.673	123.9	32.021
12.0	55.111	1.94	69.914		42.2	42.173	118.1	32.118
12.4	54.673	1.83	70.768		42.7	42.014	120.9	31.955
12.9	54.306	1.55	71.794		43.2	41.948	126.1	31.726
13.0	54.216	1.40	72.454	80.453	43.5	41.876	129.9	31.572
13.6	53.570	1.18		80.884	43.8	41.822	127.3	31.662
14.0	53.357	0.85		82.668	45.1	41.530	132.4	31.414
14.6	53.238	0.72		83.290	48.0	41.031	136.1	31.164
14.9	53.064	0.06		87.836	50.0	40.591	139.3	30.918
15.3	52.760	0.03		88.004	51.9	40.195	143.1	30.614
15.7	52.490	0.00		88.041	53.1	39.946	145.0	30.377
16.2	52.175				55.5	39.467	143.3	30.260
16.7	51.849				57.5	39.155	149.2	29.953
17.2	51.533				60.8	38.587	144.5	30.112
17.7	51.259				63.3	38.181	144.8	30.101
18.2	50.920				63.5	38.038	150.9	29.904
18.9	50.477				65.5	37.754	152.1	29.756
19.3	50.309				67.2	37.471	153.7	29.768
19.8	50.015				68.7	37.266	149.4	29.889
20.3	49.775				69.9	37.099	153.1	29.805
20.7	49.585				71.4	36.873	156.0	29.641
21.6	49.153				72.4	36.710		

Table 1.: Measured $P(\text{GPa})$ - $V(\text{\AA}^3/\text{at.})$ points for B1 and B2 phase of KI at 298 K. The relation between lattice parameter and atomic volumes are: $V_{B1} = a_{B1}^3/4$; $V_{B2} = a_{B2}^3$. The data are listed in the order they have been taken. The relative uncertainty on volume is smaller than 10^{-3} below 100 GPa, and 5×10^{-3} above 100 GPa; the uncertainty on pressure, measured with EOS of NaCl and W, is smaller than 2.5 %.

Phase	P range (GPa)	V_0 ($\text{\AA}^3/\text{f.u.}$)	K_0 (GPa)	K'_0	Method	Reference
KI B1	0-1.4	88.04 (fixed)	11.28 (± 1.4)	5.56 (fixed)	AD-XRD	This work, R-V EOS
KI B1	0-2	88.19	11.51	5.58	ED-XRD	Ref.[12], H11 EOS
KI B1	-	-	11.7	5.56	US	Ref.[27]
KI B2	1.4-150	79.2 (± 2.5)	11.9 (± 1.2)	6.01 (± 0.11)	AD-XRD	This work, R-V EOS
KI B2	1.9-67	-	24.2 (± 0.5)	4.31 (± 0.6)	AD-XRD	Ref.[13] , BM3 EOS
KI B2	2-30	81.37 (± 0.6)	10.1 (± 0.7)	5.77 (± 0.8)	ED-XRD	Ref.[12], H11 EOS

Table 2.: The 298 K EOS parameters for both phases of KI compared with the literature data. The results from the current study are in bold. AD-XRD: Angular dispersive XRD; ED-XRD: Energy dispersive XRD; US: ultrasounds; BM3: third-order Birch-Murnaghan EOS; R-V: Rydberg-Vinet EOS. Numbers in parentheses indicates fit error bars (95% confidence level).

measured during our experiment which is in agreement with the one proposed by Köhler [12], and $K'_0 = 5.56$, the value measured with ultrasounds [27]. We obtained $K_0 = 11.28 \pm 1.4$ GPa.

The fit results are listed in Table 2 and compared with previous studies [12,13,27]. For the B1 phase, the current K_0 value is in very good agreement with the value previously reported with energy-dispersive XRD [13] or ultrasound [27]. The B2 PV data measured here overall agree with Refs. [12,13] (Figure 3). However, the pressure range is wider and our data are less scattered. This allows a more precise determination of the different EOS parameters. The inset of Figure 3 compares the current EOS with the extrapolated EOS using Köhler et al.'s parameters [12]: Köhler et al.'s EOS overestimates pressure by $\simeq 1\%$ around 130 GPa. For a practical use of B2-KI as a pressure calibrant, the uncertainty on the pressure estimated using this EOS is the sum of the uncertainty on pressure calibration (2.5% [18]) and volume measurement, translated into pressure (0.5%): 3% in total.

3.4. Comparison with alkali halides

We compare below EOS parameters for alkali halides with various anions and cations. The cell parameter increases with both cation and anion size. This has consequences on the positions of diffraction peaks. Figure 4 displays the evolution of d -spacing for the (111) of two fcc metals: Gold (EOS from [25]) and Platinum (EOS from [16]), along with (110) reflection for the three alkali halides: KCl, KBr (EOS from [4]) and KI (EOS from this work). These reflections are the most intense on XRD patterns. The (110)_{KI} reflection never intersects the (111) reflection for Gold and Platinum. No overlap of these diffraction peaks occurs below 200 GPa, whereas it is the case for KCl and KBr. KI is then a good candidate to study some metals with no XRD peaks overlapping. However, using it, we noticed that it is more hygroscopic than lighter alkali halides.

Various alkali halides EOS parameters are listed in table 3 (see Refs. [4,28]). From KCl to KI, the anion volume increases and a decrease of the isothermal bulk modulus is observed. However, alkali halides with different cations and same cation have remarkably close bulk moduli: KCl and CsCl, KBr and CsBr, and KI and CsI. Increasing the size of the cation thus has little effect on bond strength. The compressibility of anions being larger than cations, their effect on the ionic solids bulk modulus is larger [29].

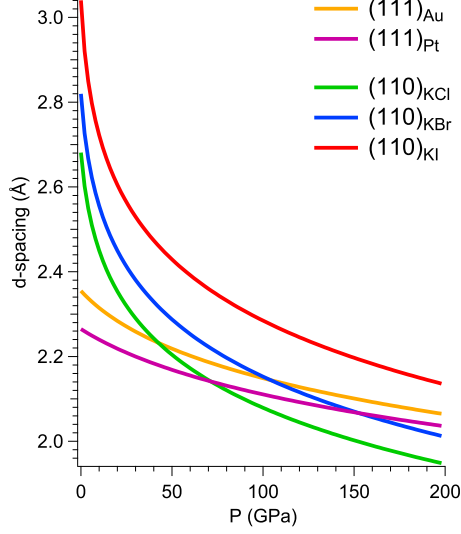


Figure 4.: Evolution of d -spacing with pressure for (111) reflection of Gold and Platinum and (110) reflection of KCl, KBr and KI.

		KCl	KBr	KI	CsCl	CsBr	CsI
B1	K_0 (GPa)	17.1	14.2	11.28			
	K'_0	5.5	5.5	5.56			
B2	K_0 (GPa)	17.2	14.9	11.9	16.74	14.34	11.89
	K'_0	5.89	5.81	6.01	5.67	5.87	5.81

Table 3.: EOS parameters from a Rydberg-Vinet EOS for different alkali halides. KCl and KBr parameters are from Ref. [4]; CsCl, CsBr and CsI parameters are from Ref. [28]. The three cesium halides are stable in their B2 phase at ambient conditions.

4. Conclusion

We measured the EOS of KI up to 156 GPa at 298 K with the He-pressure medium. The B2→B1 transition is measured around 1.35 GPa. Non-hydrostatic stresses develop in B2-KI sample above ~ 23 GPa, however we find that the volume estimated using a LeBail refinement of XRD data is not significantly affected by non-hydrostatic compression. The fit of B2-KI PV data with a Rydberg-Vinet EOS yields $K_0 = 11.9 \pm 1.2$ GPa $K'_0 = 6.01 \pm 0.11$ and $V_0 = 79.2 \pm 2.5 \text{ \AA}^3$. With this EOS, KI can be used as a pressure calibrant in diamond-anvil cell experiments up to 156 GPa, with an estimated uncertainty in pressure of the order of 3%.

Acknowledgements

We acknowledge synchrotron ESRF for the provision of beamtime under proposal HC-5077 and synchrotron SOLEIL. We thank Florent Occelli for his help with samples

loading.

References

- [1] Decker DL, Bassett WA, Merrill L, et al. High-Pressure Calibration: A Critical Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1972 Jul;1(3):773–836. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.3253105>.
- [2] Syassen K, Holzapfel WB. Isothermal compression of Al and Ag to 120 kbar. *Journal of Applied Physics*. 1978 Aug;49(8):4427–4430. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.325497>.
- [3] Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K. *J Geophys Res*. 1978 Mar;83(B3):1257–1268. Available from: <https://doi.org/10.1029/JB083iB03p01257>.
- [4] Dewaele A, Belonoshko AB, Garbarino G, et al. High-pressure–high-temperature equation of state of KCl and KBr. *Phys Rev B*. 2012 Jun;85(21):214105–. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.214105>.
- [5] Pistorius CW. Melting curves of the potassium halides at high pressures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1965;26(9):1543–1548. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369765900545>.
- [6] Boehler R, Ross M, Boercker DB. High-pressure melting curves of alkali halides. *Phys Rev B*. 1996 Jan;53:556–563. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.556>.
- [7] Boehler R, Ross M, Boercker DB. Melting of LiF and NaCl to 1 Mbar: Systematics of Ionic Solids at Extreme Conditions. *Phys Rev Lett*. 1997 Jun;78(24):4589–4592. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4589>.
- [8] An Q, Zheng L, Fu R, et al. Solid–liquid transitions of sodium chloride at high pressures. *The Journal of Chemical Physics*. 2006 10;125(15). 154510; Available from: <https://doi.org/10.1063/1.2357737>.
- [9] Abdulagatov I, Magomedov U. Thermal Conductivity of Aqueous KI and KBr Solutions at High Temperatures and High Pressures. *Journal of Solution Chemistry*. 2001;30(3). Available from: <https://doi.org/10.1023/A:1005223415475>.
- [10] Ballard SS, McCarthy KA, Davis WC. A Method for Measuring the Thermal Conductivity of Small Samples of Poorly Conducting Materials such as Optical Crystals. *Review of Scientific Instruments*. 2004 12;21(11):905–907. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.1745460>.
- [11] Potzel O, Taubmann G. The pressure induced B1-B2 phase transition of alkaline halides and alkaline earth chalcogenides. A first principles investigation. *Journal of Solid State Chemistry*. 2011;184(5):1079–1084. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459611001241>.
- [12] Kohler U, Johannsen PG, Holzapfel WB. Equation-of-state data for CsCl-type alkali halides. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1997;9(26):5581–. Available from: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/9/26/007>.
- [13] Asaumi K, Mori T. High-pressure optical absorption and x-ray-diffraction studies in RbI and KI approaching the metallization transition. *Phys Rev B*. 1983 Sep;28(6):3529–3533. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.3529>.
- [14] Takemura K. Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder x-ray diffraction techniques. *Journal of Applied Physics*. 2001;89(1):662–668. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.1328410>.
- [15] Dewaele A, Loubeyre P. Pressurizing conditions in helium-pressure-transmitting medium. *High Pressure Research*. 2007;27(4):419–429. Available from: <https://doi.org/10.1080/08957950701659627>.
- [16] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M. Equations of state of six met-

- als above 94 GPa. *Phys Rev B*. 2004 Sep;70(9):094112-. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.094112>.
- [17] Dewaele A. Equations of State of Simple Solids (Including Pb, NaCl and LiF) Compressed in Helium or Neon in the Mbar Range. *Minerals*. 2019;9(11):-.
- [18] Shen G, Wang Y, Dewaele A, et al. Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020). *High Pressure Research*. 2020; 40(3):299–314. Available from: <https://doi.org/10.1080/08957959.2020.179110>.
- [19] Prescher C, Prakapenka VB. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Press Res*. 2015;35:223–230.
- [20] Petricek V, Dusek M, Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2014;229(5):345–352. Available from: <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>.
- [21] Klotz S, Chervin JC, Munsch P, et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009;42(7):075413-. Available from: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/42/7/075413>.
- [22] Singh AK. The lattice strains in a specimen (cubic system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil device. *Journal of Applied Physics*. 1993 May;73(9):4278–4286. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.352809>.
- [23] Singh AK, Balasingh C, Mao Hk, et al. Analysis of lattice strains measured under non-hydrostatic pressure. *Journal of Applied Physics*. 1998 May;83(12):7567–7575. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.367872>.
- [24] Singh AK, Kenichi T. Measurement and analysis of nonhydrostatic lattice strain component in niobium to 145 GPa under various fluid pressure-transmitting media. *Journal of Applied Physics*. 2001 Sep;90(7):3269–3275. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.1397283>.
- [25] Takemura K, Dewaele A. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Phys Rev B*. 2008 Sep;78(10):104119-. Available from: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.104119>.
- [26] Simmons G, Wang H. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties: A handbook. Cambridge, MA: MIT Press; 1971.
- [27] Roberts R, Smith CS. Ultrasonic parameters in the born model of the sodium and potassium halides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1970;31(4):619–634. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369770901964>.
- [28] Dewaele A. Compression of CsCl and CsBr in the megabar range. *High Pressure Research*. 2020;40(3):402–410. Available from: <https://doi.org/10.1080/08957959.2020.1774754>.
- [29] Ida Y. Interionic repulsive force and compressibility of ions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 1976;13(2):97–104. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031920176900741>.

Caractérisation du diagramme de phase de l'étain

Avant d'étudier précisément les transitions de phases, il convient d'avoir une bonne connaissance du diagramme de phase global. Des optimisations expérimentales ayant été réalisées, nous pouvons explorer un large domaine de pression et température pour contraindre le diagramme de phase de notre premier métal d'intérêt : l'étain.

L'étain (numéro atomique $Z = 50$) se situe dans une position intermédiaire du tableau périodique : il est entre les semi-conducteurs (comme le silicium ou le germanium) et les éléments métalliques du groupe 14 (comme le plomb). Pb est connu pour avoir un diagramme de phase relativement simple avec 3 phases solides [100], alors que les semi-conducteurs subissent de multiples changements de phase sous pression/température [101, 102]. En tant qu'intermédiaire, Sn présente des changements structuraux inhabituels.

Dans son état brut sous conditions ambiantes, il est très mou et présente une ductilité moyenne. L'analyse de son diagramme de phase et des transitions associées s'est développée récemment, mais de nombreux points demeurent incertains. Les éléments de méthodes donnés dans les chapitres précédents nous permettent de tenter d'y répondre.

Ce chapitre est dédié à la description des éléments connus sur le diagramme de phase (P,T) de l'étain et ses variétés allotropiques. Les points d'intérêt autour de l'étain qui seront évoqués dans la suite sont présentés. Enfin, nous présentons l'étude réalisée dans cette thèse pour caractériser le diagramme de phase de l'étain dans la gamme [110 GPa ; 4000 K].

4.1 . Présentation des différentes phases de l'étain

Les phases de l'étain ont été déterminées à température ambiante et pour des pressions allant jusqu'à 200 GPa.

4.1.1 . Phases de l'étain à température ambiante

En conditions ambiantes, l'étain est stable dans sa phase métallique β -Sn ; phase qui cristallise dans une structure quadratique centrée double de groupe d'espace $I4_1/amd$ (avec 4 atomes par maille). Elle est également connue sous le nom d'*étain blanc*. β -Sn est stable à pression ambiante jusqu'à la fusion située à 505 K. En revanche, si on refroidit sous les 286 K l'étain à pression ambiante, il va cristalliser dans une structure de type diamant α -Sn que l'on nomme parfois *étain gris*. Le passage de β -Sn à α -Sn s'accompagne d'une augmentation de volume de 27 % [103]. Cette transition métal-

semi conducteur affecte grandement la tenue mécanique de l'étain, et en dessous de 223 K, l'étain tombe en poussière ; c'est ce qu'on appelle "la peste de l'étain".

Le domaine de stabilité de la phase β -Sn a été mesuré jusqu'à 15 GPa et 600 K [104-107]. Des compressions statiques ont également été réalisées à température ambiante jusqu'à ~ 230 GPa, mettant en évidence un diagramme de phase complexe avec plusieurs changements de phases [105, 108-110]. Ces différents changements de phase sont représentés sur la Fig.4.1 présentant l'évolution du volume par atome en fonction de la pression. Les données proviennent des références [108-110].

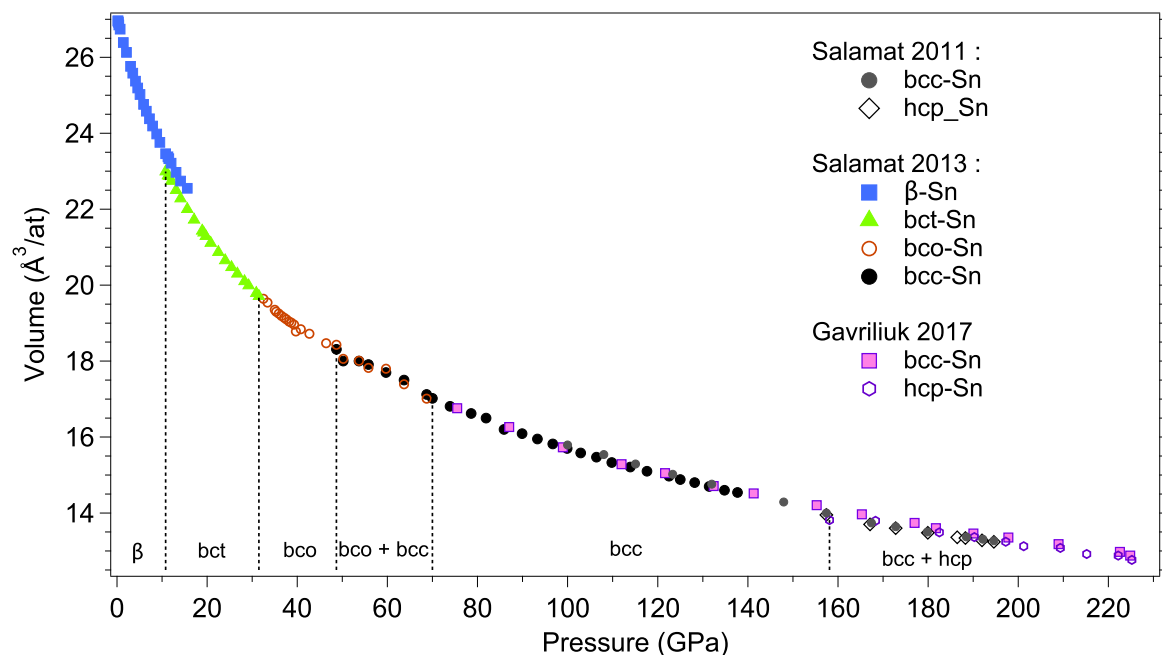


Figure 4.1 – Volume atomique en fonction de la pression pour les différentes phases de l'étain. Figure adaptée des travaux de Salamat et al. [108, 109] et de Gavriulik et al. [110].

La phase β -Sn est stable de l'ambiante jusqu'à environ 10.8 GPa, pression à partir de laquelle une transition vers une structure tétragonale centrée (bct ou γ -Sn) de groupe d'espace $I4/mmm$ a lieu. La distorsion initiale entre a et c est telle que le ratio c/a vaut ~ 0.91 . Lorsqu'on augmente encore la pression, le ratio c/a de la phase bct augmente légèrement jusqu'à ~ 0.934 . Pour un tel ratio, ce qui correspond à une pression d'environ 32 GPa, Salamat et al. [109] ont mis en évidence une distorsion de la maille bct. La nouvelle structure est orthorhombique centrée (bco) de groupe d'espace $Immm$. La distorsion observée est très faible : au moment de la transition, $a = 0.996b$.

En augmentant encore la pression, les trois paramètres de maille de la bco vont tendre vers la même valeur pour former une nouvelle phase : bcc-Sn de groupe d'espace $Im\bar{3}m$. La transition de phase entre la bco et la bcc se fait avec un très grand domaine de coexistence en pression. Les premières traces de phase bcc apparaissent dès 40 GPa, et la transition s'opère continûment jusqu'à 70 GPa (soit un domaine de coexistence de 30 GPa).

Une fois que l'étain est entièrement dans sa phase bcc-Sn, il le reste jusqu'à ~ 150 GPa. A cette pression, l'étain opère une transition de la phase bcc vers une phase hexagonale compacte (hcp) de groupe d'espace $P6_3/mmc$. Des calculs de DFT (Density Functionnal Theory) suggéraient que cette transition était possible, les énergies des deux phases bcc-Sn et hcp-Sn étant très proches sur un large domaine de pression (≤ 7 meV/at. entre 100 et 200 GPa) [108, 111]. Cette phase hcp a été observée expérimentalement par Salamat et al., et Gavriulik et al. [108, 110] lors de compressions à

température ambiante. Les données disponibles dans la littérature ne montent pas au delà de ~ 230 GPa à 300 K. A cette pression maximale, les deux phases bcc-Sn et hcp-Sn coexistent encore. Une étude théorique prévoit un retour de la phase bcc seule au delà de 1.3 TPa [112].

4.1.2 . Diagramme (P, T) de l'étain

Le diagramme de phase de l'étain jusqu'au TPa est présenté sur la Fig. 4.2-(a). Il est extrait de la ref. [113]. Le comportement en température de l'étain est encore sujet à débat, notamment sur les domaines de stabilité et sur la courbe de fusion à très haute pression [105, 114-117]. L'ensemble des données obtenues expérimentalement et par calcul *ab initio* ont été compilées par Deffrennes et al. [117]. Ces données sont reportés dans le diagramme de phase Fig.4.2-(b). Les domaines d'existence et de coexistence des phases ne sont que peu caractérisés. En particulier, les phases bct et bco (que nous assimilerons ici simplement à la phase bct en raison de la très faible déviation entre les paramètres *a* et *b*) sont des distorsions d'une maille bcc. Il est donc intéressant de savoir si cette phase bct est stable jusqu'à la fusion ou si une stabilisation vers la phase bcc s'opère. Par exemple, Weir et al. [118] ont observé une transition bct \rightarrow bcc avant la fusion alors que Briggs et al. [116] ont observé la coexistence entre les phases bct et bcc à 46 GPa jusqu'à la fusion.

Le domaine de stabilité de la phase hcp-Sn est supposé avoir une forme de cloche [112] (voir Fig.4.2). Cette forme particulière pourrait expliquer pourquoi la phase hcp-Sn n'a jamais été observée dans les travaux de Lazicki et al. [113] lors de compressions en rampe (proche de l'isentrope). Il serait intéressant de pouvoir chauffer la phase hcp de l'étain pour vérifier si son domaine de stabilité est bien sous forme de cloche, et si lors du retour à l'ambiante, la phase hcp est toujours stable.

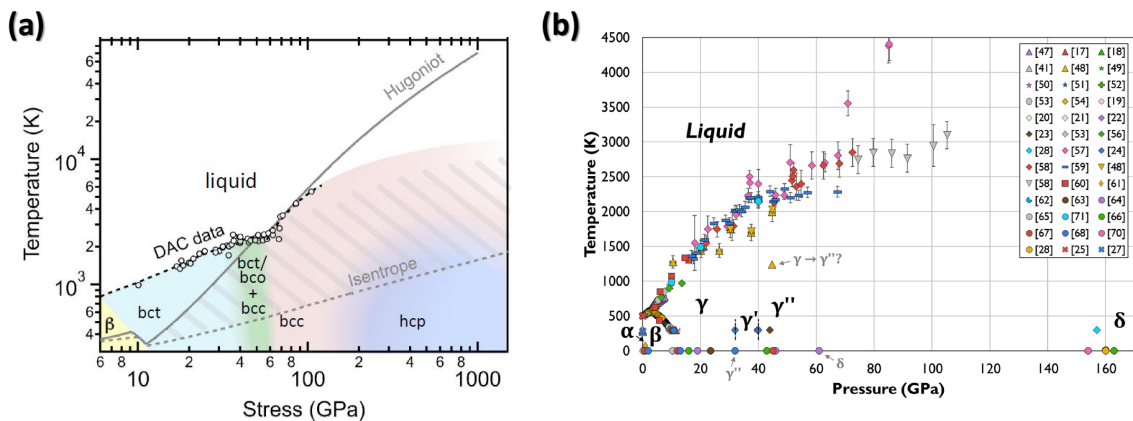


Figure 4.2 – (a) Diagramme de phase de l'étain extrait de [113] allant jusqu'au TPa. Ce diagramme de phase montre les incertitudes qui existent quant à la stabilité des phases, les frontières n'étant pas très bien définies. (b) Compilation des données expérimentales et issues de calcul *ab initio* proposée par Deffrennes et al. [117]. Les références en insert sont celles de [117]. La phase γ' correspond à la structure bco; la phase γ'' à la structure bcc; et la phase δ à la structure hcp.

4.1.3 . Courbe de fusion

Peu de données de diffraction permettent de contraindre la courbe de fusion lorsque l'on s'approche du Mbar. Des données de choc sur l'étain permettent de contraindre la courbe de fusion jusqu'à 50 GPa [119], tandis que les mesures de DRX en CED avec chauffage laser permettent d'atteindre 68 GPa [120] et 72 GPa [115, 116] au maximum. Plus aucune mesure par DRX ou choc n'est disponible

au-delà dans la littérature pour contraindre la courbe de fusion. Briggs et al. [116] ont réalisé des études jusqu'à 105 GPa mais en utilisant un diagnostic autre que la DRX (voir les points à partir de ~ 75 GPa sur la Fig. 4.2-(b)). Dans cette étude, la puissance des lasers de chauffe est augmentée graduellement avec un suivi de la température. La Figure 4.3 illustre ce type d'évolution obtenu pour la température en fonction de la puissance laser. Lorsque l'évolution de la température en fonction de la puissance laser forme un plateau, le système est supposé être à l'équilibre liquide-solide. Cela signifie que toute l'énergie apportée par les lasers est transformée en chaleur latente pour assurer la fusion du solide. La température de fusion est déduite de cette façon. Cette méthode est moins précise que la DRX, et il n'y a aucun moyen de vérifier que le plateau de température correspond bien au début de la fusion et pas à un autre phénomène (une réaction chimique par exemple). Geballe et Jeanloz [60] ont par ailleurs montré que la chaleur latente due à la fusion n'était probablement pas la source du plateau observé lors de ce type d'expériences (la taille du plateau observé ne coïncide pas avec la taille attendue théoriquement). De plus, les points de fusion trouvés via ce diagnostic conduisent à la formation d'un plateau dans la courbe de fusion vers 70 GPa/2700 K. Ce comportement n'est pas attendu pour une courbe de fusion sous pression et mérite donc d'être éclairci. Enfin, il est à noter que ces études sont difficiles à mettre en place, la réflectivité de l'étain dans l'infrarouge étant très élevée [89] (voir aussi Fig. 3.1). C'est ce qui nous a conduit à optimiser l'échantillon pour le chauffage (voir chapitre 3).

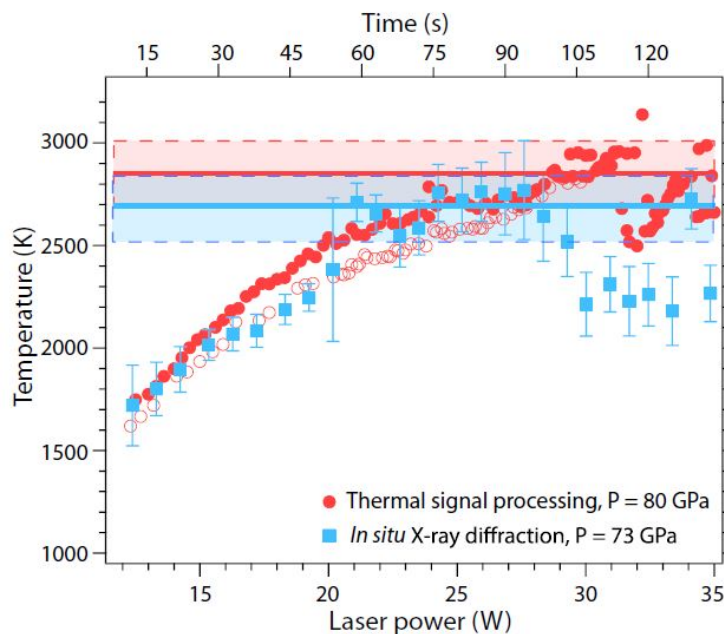


Figure 4.3 – Exemple de diagnostic en température utilisé par Briggs et al. [116]. La puissance laser est augmentée progressivement. L'apparition d'un plateau est liée à la fusion. Les symboles rouges (pleins et vides) correspondent chacun à un des deux côtés où est réalisé le chauffage.

4.2 . Mesure du diagramme de phase de l'étain jusqu'à 110 GPa/4000 K

Après optimisation du milieu transmetteur de pression et des géométries pour le chauffage laser, nous avons pu étudier le diagramme de phase de l'étain sous conditions extrêmes de pression/température. Cette étude s'est déroulée lors de six allocations de temps de faisceau à SOLEIL (PSICHE) et à l'ESRF (ID27), pour permettre la collection d'un grand nombre de données.

Les domaines de stabilité ont ainsi pu être mieux définis via des compressions à température ambiante jusqu'à ~230 GPa, mais aussi en température jusqu'à 4000 K/110 GPa. Nous n'avons pas réussi à chauffer nos échantillons au delà de cette pression pour caractériser le diagramme de phase (P, T) dans le domaine du Mbar. Les données collectées permettent :

- de confirmer l'apparition de la phase hcp-Sn à 300 K ;
- la détermination des équations des lignes de transitions de phase bct-bcc avec présence d'un large domaine de coexistence ;
- de déterminer la position d'un point triple bct-bcc-liquide situé à 18.9 GPa/1410 K ;
- de proposer une courbe de fusion minimum à haute pression ;
- de démontrer l'efficacité de la pyrométrie 4C.

Nous avons pu mesurer des points de solide bcc-Sn jusqu'à 1000 K au dessus de la température de fusion proposée par Briggs et al. [116] vers 90 GPa. L'équation de la courbe minimum de fusion proposée suit une loi de Simon :

$$T_m = 581 \left(\frac{P - 2.86}{6.44} + 1 \right)^{0.71} \quad (4.1)$$

Ces résultats ont été regroupés dans un article intitulé "High-Pressure-high-Temperature phase diagram of tin" soumis à *Physical Review B*. Cet article est reporté dans les pages suivantes. Les annexes et données tabulées liées à cet article sont disponibles en fin de manuscrit.

High Pressure-high Temperature phase diagram of tin

Robin Fréville and Agnès Dewaele

CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France

*and Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en
Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France*

Nicolas Guignot

Synchrotron Soleil, L'orme des merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

Philippe Faure

CEA, DAM, VALDUC, Is-sur-Tille 21120, France

Laura Henry

Synchrotron Soleil, L'orme des merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France

*and Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en
Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France*

Gaston Garbarino and Mohamed Mezouar

European Synchrotron Radiation Facility,

BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

(Dated: March 11, 2024)

Abstract

The high pressure-temperature behavior of tin has been measured with X-ray diffraction and laser-heated diamond anvil cells up to 225 GPa at 300 K and to 110 GPa and ~ 4000 K. Temperature has been measured using conventional point pyrometry as well as a four-colour mapping pyrometer. The stability fields of Sn liquid and solid phases (β -Sn, bct γ -Sn, bcc-Sn, hcp-Sn) have been constrained. The high pressure hcp-Sn phase has been observed but at higher pressure than under hydrostatic compression. The bcc-bct transition conditions are measured, up to a bcc-bct-liquid triple point at 18.9 GPa/1410 K. A lower bound for bcc-Sn melting line is proposed (Simon equation): $T_m = 581((P - 2.86)/6.44 + 1)^{0.71}$ (P in GPa, T_m in K).

I. INTRODUCTION

Tin has an intermediate position between semi-conducting (Si, Ge) and metallic (Pb) elements of the group 14. Pb has a relatively simple phase diagram [46], while semi-conducting elements experience several phase transitions in pressure and temperature [33, 45]. As an intermediate, Sn presents unusual bonding changes as a function of pressure and temperature. At ambient conditions, Sn is stable in its metallic β -Sn phase (space group: $I4_1/amd$). However, upon cooling below 286 K, Sn undergoes a phase transition to brittle α -Sn with a diamond structure [19] and a 27 % volume expansion, a phenomenon known as "tin pest". The compression behaviour of Sn is well known below 20 GPa [5, 12, 23, 47] and room temperature compression has been performed to 230 GPa [12, 18, 38, 39], evidencing multiple phase changes.

Above 10.8 GPa, Sn transforms into a body-centered tetragonal structure (bct) γ -Sn (space group: $I4/mmm$) with an initial c/a ratio of ~ 0.91 . Upon further compression, Salamat et al. [38] have evidenced a distortion from the bct structure to an orthorhombic one (bco, space group: $Immm$) with a small deviation between a and b ($a = 0.996 \times b$) at around 32 GPa. The bco phase then transforms sluggishly into a body-centered cubic (bcc) phase (space group: $Im\bar{3}m$) with a coexistence range of 30 GPa (from 40 to 70 GPa). The bcc-phase of tin remains stable up to ~ 150 GPa, where a bcc to hcp (hexagonal close packed, space group: $P63/mmc$) phase transition begins. Hcp-Sn was observed by static compression at 300 K [18, 39]. One theoretical study predicts a return to the bcc phase above 1.3 TPa, and a bell shaped domain of stability for the hcp phase [43]. This could

explain why this structure was not observed during ramp compression on tin, where the P-T path are close to an isentrope [29].

Upon heating, the exact phase diagram of tin (melting curve and solid phases stability) remains debated [11, 12, 26]. A review has been performed recently by Deffrennes et al. [11]. The melting curve was studied by shock compression up to 50 GPa [32, 37] and with laser-heated diamond anvil cell using an optical detection of melting up to 68 GPa [40] and with a X-ray diffraction diagnostic up to 72 GPa [7, 8]. Above this pressure, no X-ray diffraction experiments were carried out. Briggs et al. performed thermal analysis (increase in the laser power and observation of a plateau in temperature when the sample melted) up to 105 GPa to measure the extension of the melting curve beyond 72 GPa. The measured melting curve forms a plateau around 2700 K between 72 GPa and 105 GPa [7].

We report here *in situ* measurements with X-ray diffraction (XRD) of laser-heated tin in diamond anvil cells, up to 110 GPa at 4000 K. Additionally, we have collected data at room temperature up to 20 GPa under hydrostatic compression, and up to ~ 230 GPa under non-hydrostatic compression. The stability of solid phases of tin is discussed, and new data are provided to constrain the melting curve of tin in the Mbar range.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

A. Sample preparation

Two types of samples were used during our experiments: laminated tin foil (99.95 % purity, Goodfellow) of 5 μm starting thickness and tin powder grains (99.8 % purity, Alfa Aesar). The experimental conditions for each run are described in Table I.

For laser-heating runs (Sn33-Sn48), the starting samples were discs with diameters varying from 10 to $\sim 70\text{-}\mu\text{m}$, cut with a femtosecond laser coming either from the laminated foil or from powder grain crushed to form a $\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ thick platelet. All samples were loaded in a diamond-anvil cell (DAC) equipped with diamond culet size varying from 300 to 70 μm in order to cover the 0-230 GPa pressure range, and a rhenium gasket. Each sample was loaded in the gasket hole between two platelets of a pressure transmitting medium (PTM), that also acted as a thermal insulator between the diamonds and the sample, and as pressure gauge. During pressure increase, the sample discs diameter increased, indicating a plastic

strain enabled by the softness of tin. Sample thickness was thus less than 5 μm for all studied samples.

The high reflectivity of high-pressure Sn in the infrared range [20] renders laser-heating challenging for this metal, and we had to optimize the sample assembly design. First, to increase sample thermal insulation, KI was used as PTM in most runs because it has a smaller thermal conductivity than other alkali halides [17]. Second, an insulating Al_2O_3 treatment was used on several anvils. Third, Sn sample surfaces were depolished either with femtosecond laser patterning or by mechanical scratching of the surface, in order to decrease the reflection of heating laser, similarly to what has been previously done for another metal with a high reflectivity [25]. Our experience is that femtosecond laser patterning does not affect the bulk of the sample [16]. No chemical reaction could be detected from XRD spectra of samples with such surface treatment. The de-polishing survived after compression to high pressure as seen on samples pictures presented in Supplemental Materials [1]. To finish, for the highest pressure runs, cavities of 6 μm depth were drilled on the diamond anvil surface in order to increase the thickness of the pressure chamber and subsequent thermal insulation.

One experiment (run Sn30) was dedicated to the study of the $\beta\text{-Sn}\leftrightarrow\text{bct-Sn}$ transition under hydrostatic compression. The starting samples were two Sn powder grains, placed in the center of the experimental chamber with one Au powder grain to measure the pressure inside the chamber. They were loaded in helium to achieve hydrostatic pressurizing conditions [14, 27] (see the Supplemental Material [1]).

B. XRD and laser-heating setups

Experiments were carried out at the PSICHE beamline of the SOLEIL synchrotron (France) and at the ID27 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, France). Angular dispersive X-ray diffraction (XRD) data were collected using an incident X-ray beam (wavelength = 0.3738 \AA) of $8\times 12 \mu\text{m}^2$ full width at half maximum (FWHM) spot on CdTe 2M PILATUS detector (PSICHE) and an incident X-ray beam of $0.8\times 0.8 \mu\text{m}^2$ FWHM spot on an EIGER detector (ID27), both calibrated using a reference CeO_2 sample. The sample to detector distance was about ~ 370 mm in both cases.

Pressure at 300 K was determined using the equations of state (EOS) of KCl [13], MgO [15], KI [17] and Au [44]. Since these gauges derived from ruby calibration [15],

Run	Anvil culet (μm)	Sample	PTM/ P marker	Pyrometer	P range (GPa)	T range (K)	Beamline
Sn30	500	2 grains	He/Au	/	0-13	300-425	PSICHE
Sn33	300	one grain*	KCl/KCl	PP	0-45	300-2200	PSICHE
Sn34	70 \times 300	one grain*	KCl/KCl	/	50-230	300	PSICHE
Sn35	300	one grain*	KCl/KCl	/	0-20	300	PSICHE
Sn37	70 \times 300	foil	KI/KI	PP	5-65	300-2800	PSICHE
Sn39	100 \times 300	foil	MgO/MgO	PP	27-115	300-2200	PSICHE
Sn42	150 \times 350	foil	KI/KI	PP/4C	50-95	300-3000	PSICHE
Sn43	150 \times 350	foil	KI/KI	PP/4C	90-110	300-4500	PSICHE
Sn46	100 \times 300	foil	KI/KI	PP/4C	60-95	300-4200	PSICHE
Sn47	300	foil	KI/KI	PP	20-70	300-3500	ID27
Sn48	200 \times 300	foil	KI/KI	PP	25-75	300-3300	ID27

TABLE I: Experimental details. * mean that the starting sample was a grain powder crushed to form a disk. PP: point pyrometry; 4C: four colour pyrometry (see text). Pressure transmitting medium (PTM) was also used as pressure marker in all runs except Sn30.

uncertainties in pressure is close to the the uncertainty of ruby pressure scale: $\pm 2.5\%$ at 150 GPa [42]. For KI, the pressure at high temperature was determined by adding a thermal pressure term to the EOS at 300 K:

$$P(V, T) = P(V, 300\text{K}) + \alpha K_T (T - 300), \quad (1)$$

where the pressure P is in GPa, α the volumetric thermal expansion coefficient in K^{-1} and K_T the bulk modulus in GPa. Here we make the approximation that αK_T is constant with both V and T in the scanned domain, based on Ref. [13]. For KI, we use $\alpha K_T = 0.002 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$, in agreement with the values reported previously for KCl and KBr [13]; this represents a small thermal pressure of 2 GPa for a 1000 K temperature increase. The temperature of the PTM is assumed to be the average between the Sn-KI interface temperature measured with pyrometry and 300 K; the uncertainty in pressure due to the uncertainty in temperature is a few GPa.

Two Ytterbium fiber lasers from the IPG Photonics company ($\lambda = 1070$ nm), which have a power stability of 1%, were focused on the sample from both sides. Once lasers were aligned, the laser power was increased steadily. The alignment between the x-ray beam and the heating spot was checked before and after each heating run with the PTM fluorescence induced by the X-ray beam. The fluorescence needs to be coincident with the image of pinhole used to collect the thermal emission for temperature measurements through the optical chain.

During a ramp, XRD data were collected continuously with 5 s exposure time (PSICHE) and 1 s exposure time (ID27) resulting in up to hundreds of XRD patterns collected during one ramp. The bidimensional images were integrated using Dioptas software [35].

C. Temperature measurement

At PSICHE and ID27, temperatures were determined with both Planck and Wien fits on thermal emission data collected between 400–950 nm using reflective objectives (called "point pyrometry", PP, here) and a pinhole entrance to a spectrometer. The analyzed zone has a ~ 3 μm diameter on the sample. The PP was performed upstream (side of incoming X-rays) and downstream sides on PSICHE, and upstream side on ID27. Temperatures determined this way are expected to be reliable within ± 100 K to ± 200 K for temperatures up to 4000 K, when collected thermal emission follows a Planck behaviour [6].

At PSICHE, a new device (called "four color pyrometer" or "4C pyrometer" here) has been developed to map the temperatures over the sample, on upstream side. It is described in [21]. This device has been inspired by setups installed in laboratories [10, 30]. A set of four images of the sample is recorded, each obtained in a narrow spectral range in the visible to near infrared with an individual optical path. This method is achromatic as each wavelength image is focused independently. Then, a region of interest is defined and the four images are correlated spatially in this region so that all emission maxima coincide; the output signal is a set of four intensity maps with typical size of 100×100 pixels, normalized by the reference spectrum of a calibrated lamp. Here, one pixel corresponds to 0.5 microns on the sample. For each pixel, the four normalized intensities are fitted with a Wien law. This produces a temperature map in the region of interest.

The number of point/4C pyrometry spectra was similar to the number of XRD data

during a ramp.

III. ROOM TEMPERATURE COMPRESSION

A. EOS

Room temperature compression of tin was measured up to 223 GPa. Typical XRD patterns of the different phases are available in the Supplemental Material [1]. The P-V points are plotted in Fig. 1 along with previous fit EOS reported in the literature [18, 38] and tabulated data are provided in the Supplemental Material [1]. As expected, Sn undergoes several phase transformations that we monitored during pressure increase and decrease. Comparing our data with both non hydrostatic [18] and quasi-hydrostatic [38, 39] conditions represents an opportunity to evaluate the effect of non hydrostatic compression on the sequence of phases measured on loading, and pressure-volume points.

Fig. 1 shows the good agreement between P-V points collected under non hydrostatic (this work and ref. [18]) and quasi-hydrostatic data (this work and Refs. [38, 39]) below 100 GPa; which may be due to tin softness. We thus confirm the EOS parameters from Ref. [38] for β -Sn, bct-Sn and bcc-Sn.

Data deviate between each other above 100 GPa, mostly in the hcp phase with a difference reaching $\frac{\Delta V}{V} = 1.6\%$ at 220 GPa. This corresponds to a pressure difference of 13 GPa. Salamat et al. [39] measurements reached 194 GPa, the pressure at which hcp Sn is just appearing in our experiments; a part of the discrepancy between our measured volumes may come from the extrapolation of their EOS at higher pressure. We suggest to use the following parameters for a Birch-Murnaghan EOS of hcp-Sn: $V_p = 13.8 \text{ \AA}^3/\text{at}$, $K_p = 652 \text{ GPa}$ and $K'_p = 5.1$ at 157 GPa; which is also in better agreement with Gavriluk et al. data [18].

In a recent study, Bao et al. [4] predicted a new phase of tin under pressure with *ab initio* and DFT calculations. This phase: (1) crystallises in space group $P2_1/m$, (2) is stable between 6.1 and 21.5 GPa, and (3) its transition with the β phase is accompanied by a volume drop of 2.4 %. This phase was not observed during our experiments.

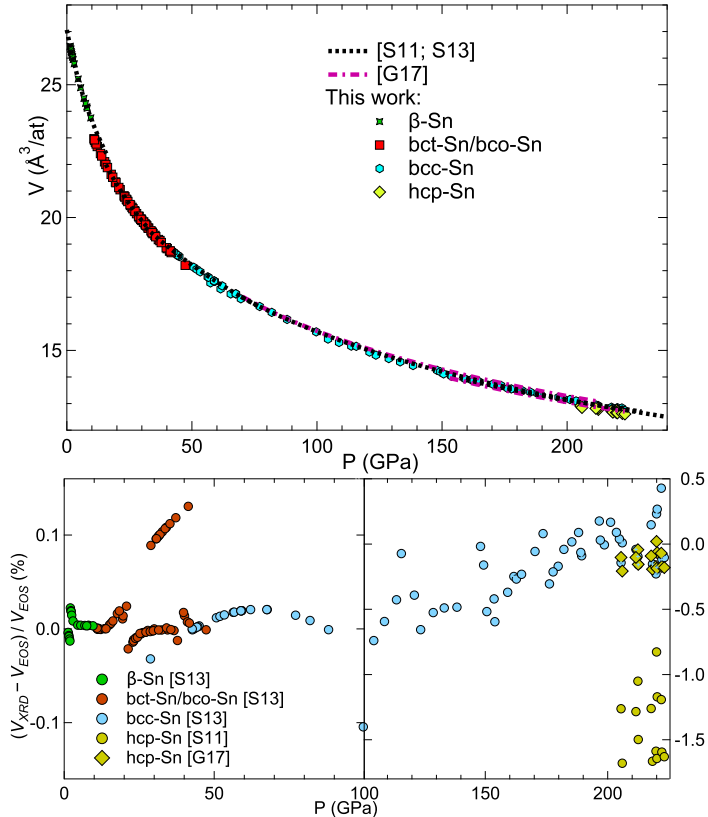


FIG. 1: **Sn Room T EoS**. Pressure-Volume points have been collected under non-hydrostatic compression above 15 GPa. The EOS from [38, 39] (quasi-hydrostatic - black) and [18] (non-hydrostatic - red) are plotted as dashed lines. Lower part : difference in % between current and [18, 38, 39] EOS volumes. S11, S13 and G17 correspond to Refs [39], [38] and [18], respectively.

B. $\beta \leftrightarrow \text{bct}$ phase transition

Three compression-decompression cycles were performed during run Sn30 at 300 K and 425 K to measure $\beta \leftrightarrow \text{bct}$ transitions conditions under hydrostatic compression [27].

Different single crystals of β -Sn had a starting state that could be distinguished from their XRD peaks: elongated by $\pm 2^\circ$ or by $\pm 0.1^\circ$ along the azimuthal direction (see inset of the Fig. 2). This elongation is related to dislocations density, and we call the crystals with large/small spread plastically strained/unstrained. For each crystal, the transitions proceed within one pressure step (which were of 0.4 GPa maximum), so that no coexistence

domain could be detected as displayed in Fig. 2. Values of transition pressure are reported in Table II. Depending on the temperature and on the starting state, the pressure for the β -Sn \leftrightarrow bct-Sn transitions differs: it is necessary to overshoot/undershoot the pressure for the direct/reverse transition for plastically unstrained crystals, compared to plastically strained crystals. In Salamat et al. [38] a 5 GPa coexistence domain was reported under hydrostatic compression, which could originate from mixing of grains with different microstructures in the starting samples. The volume discontinuity of \sim -1.9 % agrees with literature [9, 38].

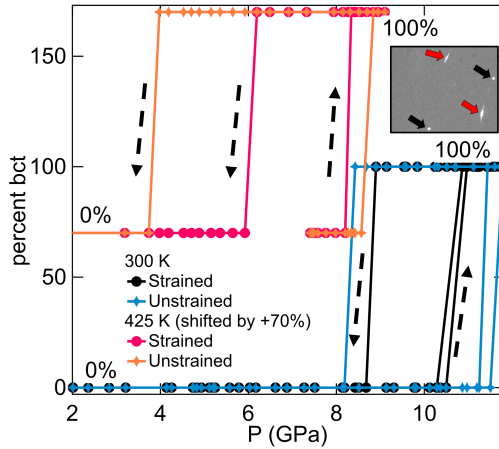


FIG. 2: **Sn β -bct transition.** Relative amount of bct-Sn measured during run Sn30. Dashed arrows identify compression-decompression cycles. Inset: Diffraction spots for β -Sn at 4 GPa/300 K during run Sn30. Strained/unstrained crystals are shown with red/black arrows. For clarity, the data at 425 K have been shifted by 70 %.

C. bct \leftrightarrow bcc phase transition

A bct to bcc transition has been previously observed at 32 GPa [38]. However, due to the similarity between the two phases ($c/a = 0.934$ and $a = b$ for bct-Sn, while $c/a = 0.937$ and $a/b = 0.996$ for bcc-Sn), we were not able to discriminate these two phases: diffraction peaks collected under non hydrostatic compression can be either indexed with bcc or bct. Consequently, we decided to interpret all XRD data with bct-Sn when possible.

Fig. 3 shows integrated XRD patterns evidencing the appearance/disappearance of bcc-Sn/bct-Sn on pressure increase. The relative amount of bcc-Sn, estimated using the intensity ratio between $(110)_{bct}$ and $(110)_{bcc}$ peaks, is also plotted. A pure bct-Sn phase is observed

T (K)	Crystal	$P_{\beta \rightarrow \gamma}$ (GPa)	$P_{\gamma \rightarrow \beta}$ (GPa)	ref.
300	unstrained	11.5 ± 0.1	8.3 ± 0.1	TW
	strained	10.7 ± 0.2	8.8 ± 0.1	TW
	unknown	13.2 ± 2.4		[38]
425	unstrained	8.7 ± 0.1	3.9 ± 0.2	TW
	strained	8.3 ± 0.1	6.1 ± 0.2	TW
~ 370	unknown	8.9 ± 0.5	7.1 ± 0.5	[9]

TABLE II: Pressures for the β -Sn \leftrightarrow bct-Sn transitions during run Sn30 under hydrostatic conditions, with starting state (strained or unstrained). \pm indicate maximum coexistence domains. Data from refs. [38] (static hydrostatic loading) and [9] (shock loading) are included for comparison. TW: this work.

up to 36.6 ± 1.3 GPa. Around this pressure, the transition to a bcc structure begins. A domain of coexistence between the two phases is observed up to 57.1 ± 0.3 GPa (see Fig 3). Under quasi-hydrostatic compression, the transition begins/finishes at 41.2 GPa/70 GPa [38]. Non hydrostatic stresses thus reduce the pressure of the bct \rightarrow bcc transition. Upon decompression, the reverse bcc to bct transition takes place from 31 GPa down to 16 GPa, evidencing a large hysteresis. From our data, taking the average of direct and reverse transitions, we estimate that the equilibrium pressure for bcc-bct transition in Sn is 34 ± 9 GPa.

D. bcc \leftrightarrow hcp phase transition

In run Sn34, the diffraction peaks of hcp-Sn appear around 205 GPa, and a mixture of hcp-Sn and bcc-Sn is observed up to the maximum pressure reached, 225 GPa. The fraction of hcp-Sn estimated from the ratio between $(10\bar{1}0)_{hcp}$ and $(110)_{bcc}$ diffraction peaks intensities is plotted in Fig. 4-(b) and X-ray diffraction patterns in Fig. 4-(a). The bcc to hcp transition proceeds with a volume collapse of 1.5 %, twice higher than measured in ref. [39], and in agreement with Ref. [18]. Extrapolating the steady evolution measured, we estimate the pressure of 50% transformation: ~ 240 GPa. During decompression, the decrease of XRD signal of hcp-Sn starts at 160 ± 5 GPa with a 50% transformation at

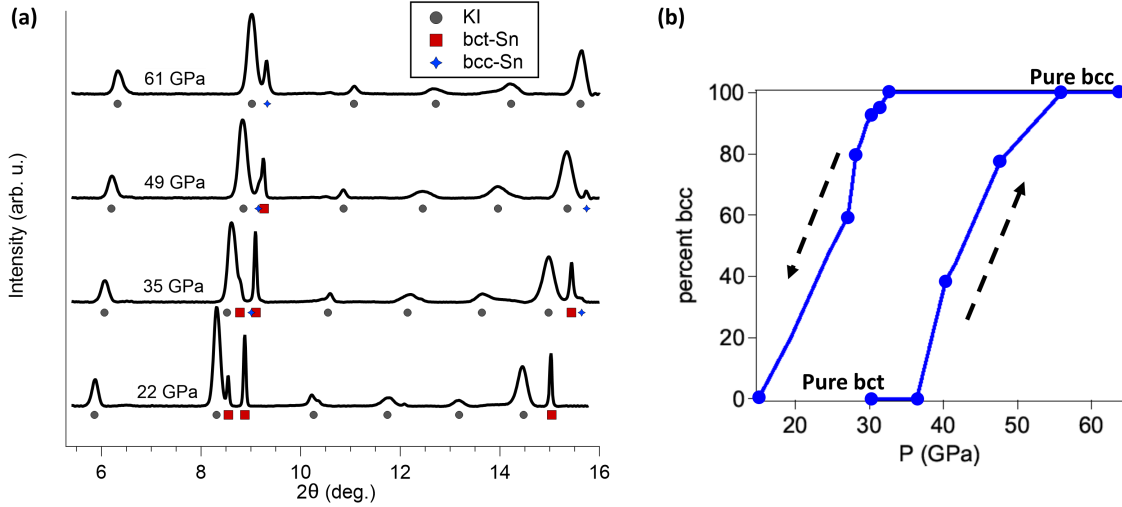


FIG. 3: **Sn bct-bcc transition at 300 K.** (a) XRD patterns for run Sn39. Red squares: bct-Sn, blue stars: bcc-Sn and gray disks: KI. (b) Relative amount of bcc-Sn measured for compression and decompression, estimated using the intensity ratio between $(110)_{bct}$ and $(110)_{bcc}$ peaks. Dashed arrows identify compression-decompression cycles.

~ 135 GPa (see Fig. 4-(b)). Our estimate of bcc-hcp equilibrium pressure at 300 K is thus $(135+240)/2=188$ GPa $\pm (-135+240)/2=53$ GPa.

Our study thus confirms the synthesis of hcp-Sn under high pressure at 300 K, but at higher pressure than previously reported (see Fig. 4-(b)) [18, 39]. Comparison between bcc-Sn volumes (Fig. 1) shows that the difference cannot be attributed to different pressure calibrations. DFT calculations predict that hcp and bcc phases have similar energy (± 5 meV) in a large pressure range (from 100 to 200 GPa) [39, 48]; with such a small difference, non-hydrostatic pressurization could shift the equilibrium pressure. The starting shape and microstructure (thin foil vs powder grains in Ref. [39]) may also have played a role in the transformation onset. Hcp-Sn was not observed by dynamic laser ramp compression experiments [29]: among other factors, high non-hydrostatic compression may have inhibited the transition in these experiments.

IV. HIGH PRESSURE-HIGH TEMPERATURE PHASE DIAGRAM

XRD data collected up to 110 GPa and 4000 K allow measuring solid phases stability domains as well as the melting curve of tin.

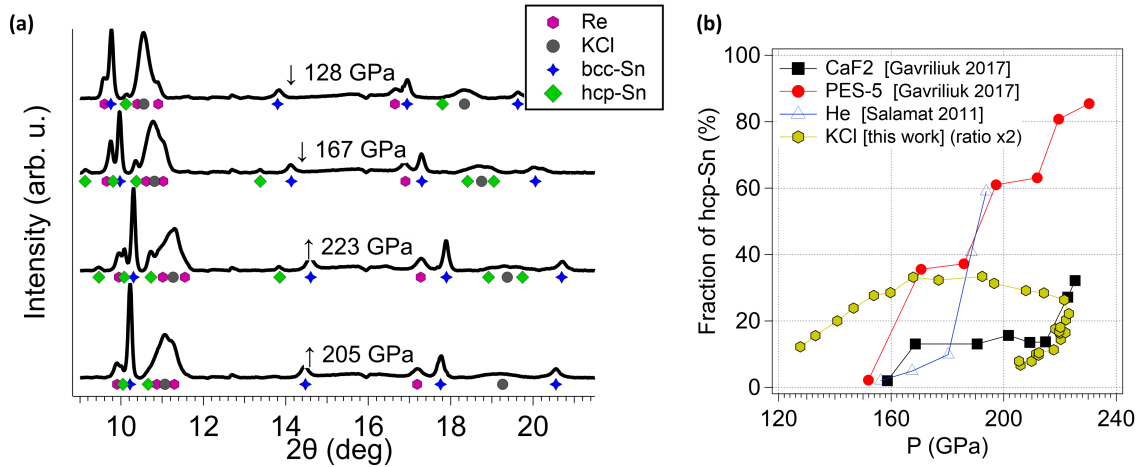


FIG. 4: **Sn bcc-hcp transition at 300 K.** (a) X-ray diffraction patterns collected during compression (\uparrow)/decompression (\downarrow) during run Sn34. Blue stars: bcc-Sn, green diamonds: hcp-Sn, gray circles: KCl and purple hexagons: Re. (b) Evolution of the fraction of hcp-Sn. For clarity, fraction of hcp-Sn was multiplied by 2 on the graph. Data from [18, 39] are also plotted; pressure transmitting medium are indicated in the legend.

A. Point and 4C pyrometry

The precision of measured phase diagram depends in a large part on the accuracy of temperature measurements.

On ID27, the temperature was measured by a fit of thermal emission recorded on a $3 \times 3 \mu\text{m}$ spot, on the upstream side of the sample. A typical Wien fit is reported in the Supplemental Material [1]. The fit quality is good (0.2 % residual) but one should keep in mind that temperature gradients can exist within the sample thickness.

On PSICHE, the temperature could be measured on the two sides of the sample, and laser power adapted in order to limit this gradient. 4C pyrometry measurements were carried out upstream.

Fig. 5-(a) and (b) presents a comparison between pyrometry data collected upstream by the PP and 4C pyrometer, for one heating ramp. 4C temperatures measured on the location of the X-ray spot as well as the maximum temperatures are plotted. At the beginning of the heating ramp, the temperature is maximum on X-ray spot as the lasers had just been aligned on this location. 4C and pyrometer temperatures agree well within less than 100 K. Wien graphs plotted in Fig. 5-(b) show that Wien functions are almost identical for PP and 4C

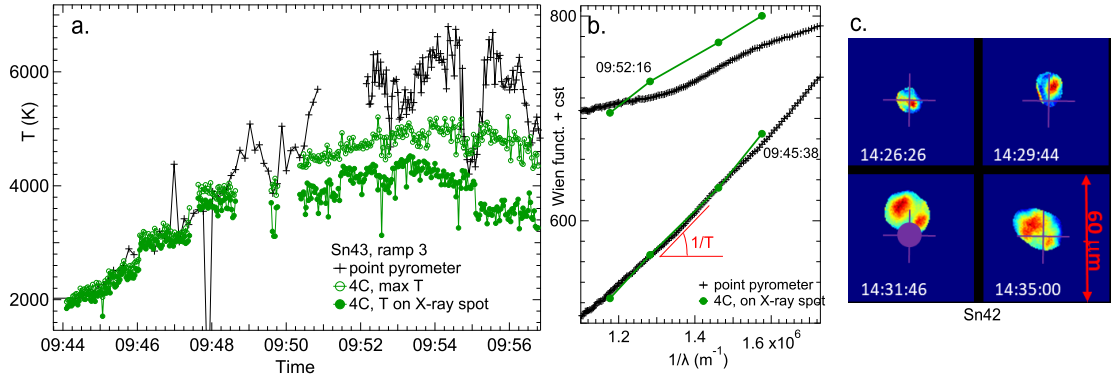


FIG. 5: **Comparison between 4C point pyrometry and pyrometry data.** (a) temperatures measured with point pyrometry and 4C pyrometry on the location of the X-ray spot for one heating ramp in run Sn34 at ~ 106 GPa. Maximum temperature is also plotted. (b) comparison between Wien fits for two different times during this ramp. (c) Temperature maps calculated by 4C pyrometer for another heating ramp. They show the progressive deviation of the maximum temperature from the X-ray location, indicated by the purple arrows and disc. The disc size is the approximate X-ray spot size on the sample.

at 09:45:38, and follow a linear trend as expected. With time, 4C X-ray and 4C maximum temperature progressively diverge, indicating that the heating spot deviates from X-ray spot. The temperature measured with the pyrometer also differs from 4C temperatures, reaching values up to ~ 2000 K higher. Wien functions plotted in Fig. 5-(b) show which signal is suitable: the 4C Wien function remains linear in the scanned wavelength range. We explain this by the truly achromatic character of the optical chain used for 4C pyrometer. On the other hand, the emission spectrum recorded by the PP pyrometer does not follow a linear behaviour. A linear fit in the $1.3 \times 10^6 - 1.6 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ domain overestimates temperature compared to 4C, and reducing the fitting domain only reduces this overestimate. A parasitic signal was probably collected due to aberrations, producing this apparent non-graybody behavior. As a matter of fact, after 09:49:00 4C pyrometer shows that thermal emission became very high, with a maximum temperature out of the pyrometry pinhole. 4C temperatures measured on X-ray spot location have thus been used, when available (see Table I).

Figure. 5-(c) shows the evolution of the hot spot for another heating ramp on the same sample: the hot spot expands and becomes double, which is likely due to a progressive

misalignment of upstream and downstream lasers during the ramp. 4C pyrometry is useful to detect such unwanted situations, in real time, and to correct them by re-aligning the lasers.

B. $\text{bct} \leftrightarrow \text{bcc}$ transition boundaries

The stability of the bct phase has been investigated under high temperature using laser heating experiments in the 300-1500 K and 20-60 GPa domain. Such temperatures are difficult to measure with pyrometry due to the low thermal emission signal. Below 1000 K, the temperatures were estimated from laser intensities and temperatures measured during the same ramp above 1000 K. Together with data reported in [11], the current data set enables to propose phase boundaries for the bct to bcc transition.

Integrated XRD patterns collected during a laser heating ramp at ~ 38 GPa are shown in Fig. 6-(a). The (P,T) location of these spectra are indicated with black arrows on the phase diagram in the region of interest in Fig. 6-(b). A $\text{bct} \rightarrow \text{bcc}$ (highest T) $\rightarrow \text{bcc} + \text{bct} \rightarrow \text{bct}$ sequence is observed by heating \rightarrow cooling of the sample. The bcc-phase is the only phase observed between 1300 K and melting. In a few runs, traces of metastable bcc-Sn could be observed after quench to 300 K, which disappeared on pressure change. This differs from the observation of the bct phase up to the melting point at 46 GPa in Ref. [7].

While heating and cooling cycles evidence an hysteresis for the bcc-bct transformation, as under ambient temperature and under isothermal compression at 600 K [11], it is impossible to disentangle this from the effect of unavoidable temperature gradients within the sample. We thus propose two boundaries based on our observations which are represented on a PT chart in Fig. 6b. They separate PT conditions where: only a bct phase and a mixture of bct and bcc is observed (Eq. 2); only a bcc phase and a mixture of bct and bcc is observed (Eq. 3 - P in GPa, T in K):

$$T = -1.07P^2 + 1.21P + 1771; \quad (2)$$

$$T = -0.43P^2 + 4.81P + 1472. \quad (3)$$

These boundaries cross the melting line at 18.9 GPa and 1410 K, close to liquid-bct-bcc triple point suggested by Deffrennes et al. [11] (20.4 GPa and 1566 K).

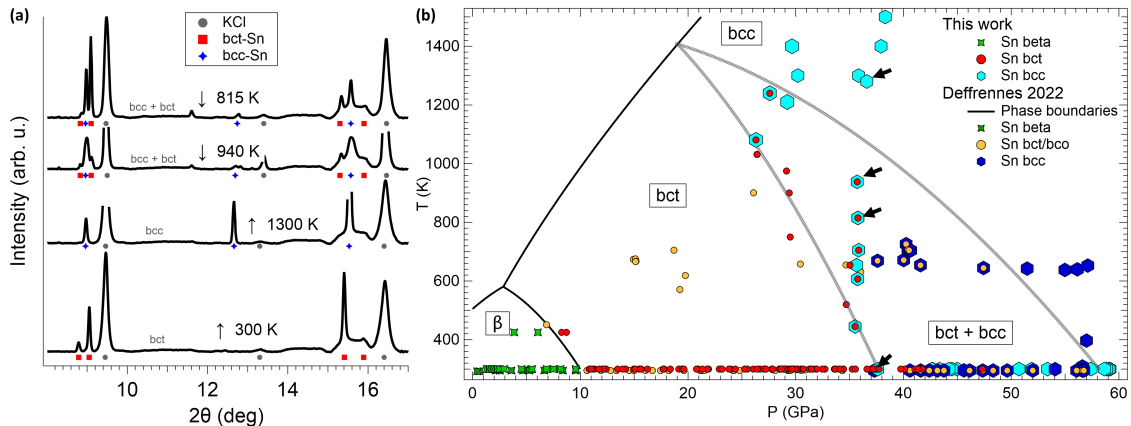


FIG. 6: **Sn bcc-bct transition at HT.** (a) Evolution of XRD patterns on T increase (↑)/decrease (↓) at ~ 38 GPa. Red squares: bct-Sn, blue stars: bcc-Sn and gray circles: KCl. (b) PT chart in the 0-60 GPa/300-1500 K range. Combined data from our experiments (laser heating) and from ref. [11] (resistive heating). The two gray lines correspond to Eqs (2) and (3). Black arrows identify XRD patterns plotted in (a).

C. Melting of bcc-Sn

The first appearance of liquid scattering in the integrated XRD patterns is considered as the indicator of melting in diamond anvil cell samples [2, 3, 31, 41, 49]. Such signal, recorded mostly around (110) XRD peak of bcc-Sn, is presented in Fig. 7 for two heating ramps. Contrary to other metals [2, 3, 31], for which the liquid scattering X-ray signal can be recorded during a few minutes under continuous laser heating, we were able to evidence it during less than 10 s, despite numerous attempts. For this reason, only seven melting points could be unambiguously measured, and most of them at ESRF, where XRD collection time was shorter than at Soleil (1 s vs 5 s). For these points, the melting temperature is estimated as: $T_{melt} = (T_{first\ liquid} + T_{last\ solid})/2$, where $T_{first\ liquid}$ and $T_{last\ solid}$ are the lowest temperature of detection of a liquid diffuse signal, and the highest temperature of detection of a solid sample alone, respectively. Here, $T_{last\ solid}$ and $T_{first\ liquid}$ typically differ by 300 K, which results in an error of ± 150 K in the temperature of melting. These points are listed in Supplemental Materials [1]. The melting curve is thus constrained by (i) melting points at T_{melt} evidenced by appearance of diffuse signal; (ii) observation of the XRD signal of solid and unreacted bcc-Sn under high pressure/high temperature, which provides a lower bound for the melting curve.

Temperature runaways resulting in a damage of the sample were often observed after melting. There are two possible explanations for this behaviour: a chemical reaction above melting point, or a change in optical properties of the sample at melting, resulting in an increased efficiency of laser heating. Below ~ 70 GPa, we did not detect any evidence of chemical reaction on the quenched sample XRD spectrum. The second interpretation is thus more likely, and in line with the observation of an increase of reflectivity after $\beta \rightarrow \text{bct}$ transition, followed by a decrease after melting during shock compression [28].

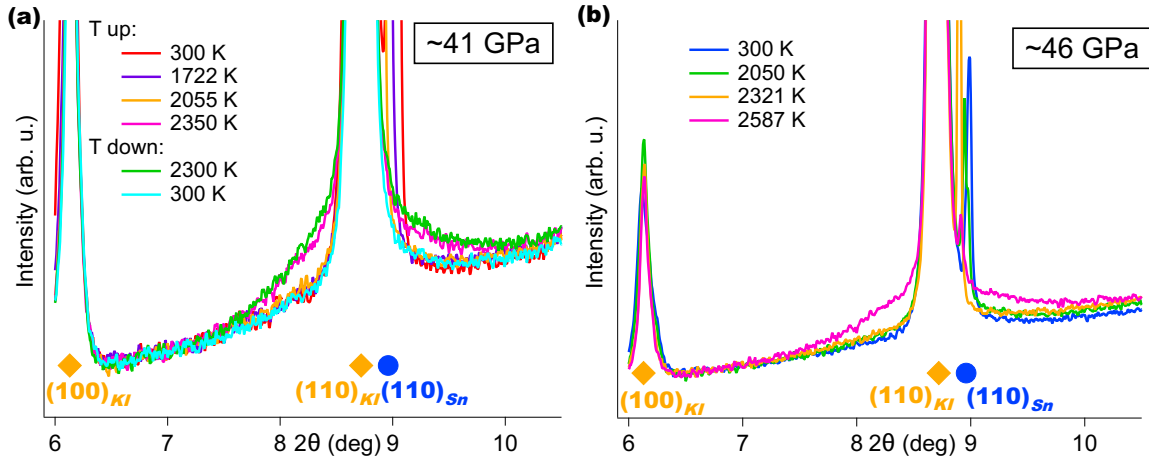


FIG. 7: **Sn melting evidenced with X-ray diffraction.** Stack of integrated XRD patterns collected during a laser heating ramp at (a) ~ 41 GPa in run Sn37 and (b) ~ 46 GPa in run Sn48.

D. Chemical reaction with PTM

In runs Sn42, Sn43 and Sn46, reaching ~ 3000 K above 70 GPa resulted in a temperature runaway and in the formation of a new phase as evidenced on the XRD pattern of quenched sample (Fig. 8).

A fine ($1 \times 1 \mu\text{m}$ mesh) XRD mapping of the quenched sample on ID27 allowed finding the reacted zones and identifying the reaction product structure, even if this phase remained minor in the sample. The new phase has a face centered cubic (fcc) structure with a cell parameter $a = 4.178 \text{ \AA}$ at 70 GPa. Its structure and cell parameter coincide with SnI_4 [22]. SnI_4 and pure I_2 EOSs are close, so that the exact stoichiometry of the product of reaction remains uncertain.

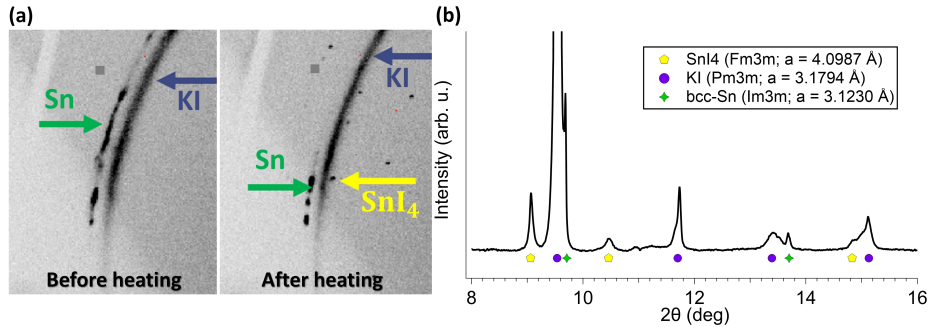


FIG. 8: **Reaction between Sn and PTM during run Sn46.** (a) XRD signal before and after laser heating at ~ 90 GPa, showing the appearance of new XRD spots indicated in yellow. (b) Integrated XRD pattern showing SnI_4 (lattice parameter $a = 4.099$ Å), Sn and KI after chemical reaction at 90 GPa.

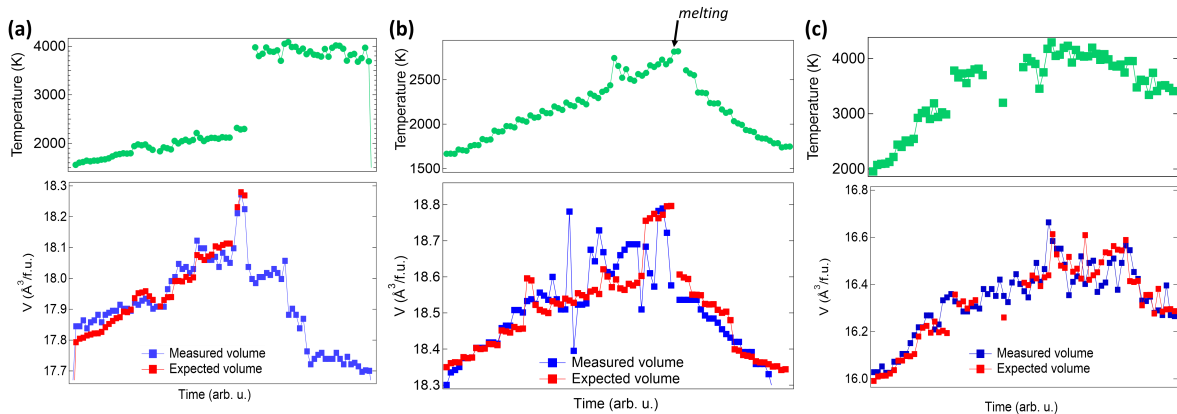
Between 70 GPa and 110 GPa, we observed a chemical reaction between Sn and KI only above Sn melting. Above 110 GPa, the reaction took place from the solid state in Sn. This is why no data collected above this pressure are presented in this report. Below we discuss only data points for which no evidence of a chemical reaction could be detected.

Briggs et al. performed melting experiments using KBr as PTM [7]. SnBr_4 also forms under high pressure [24], and without XRD diagnostic - which was not performed above 70 GPa in Ref. [7], a reaction between Sn and KBr cannot be ruled out.

E. Cross-check of measured temperatures with Sn EOS

To further check the validity of temperature measurements, we calculate V_{expected} , the expected volume of bcc-Sn at the pressure estimated using PTM XRD and EOS, and pyrometry temperature, and compare it with measured volume (Fig. 9). V_{expected} is computed using Eq. 1, using $P(V, 300K)$ of bcc-Sn from Ref. [38] and $\alpha K_{T \text{ Sn}} = 0.005$ GPa.K $^{-1}$, obtained by an analysis of Deffrennes et al. measurements [11]. Three examples are shown in Fig. 9.

In Fig. 9a, a good correlation is found between the expected and measured volume below ~ 2300 K. Then a sudden temperature jump is recorded; a faint XRD signal of a solid phase is still observed, which probably arises from cold zones scanned with the wings of the X-ray beam. For this ramp, temperature measurements are thus validated up to 2300 K.



5.

FIG. 9: **Cross-calibration of our data during three heating ramps.** (a) at ~ 65 GPa, run Sn46. Temperature below 3000 K are validated. (b) at ~ 55 GPa, run Sn47. A good agreement between calculated and experimental volume is observed. The black arrow shows time/temperature where diffuse scattering indicative of melting was observed. (c) at ~ 100 GPa, run Sn43. This ramp is represented in Fig.

Expected and measured volumes agree in Fig. 9b, and all measurements are validated up to the observation of the diffuse signal of molten Sn at 2715 K. In Fig. 9c, the agreement is correct up to the highest temperature reached, ~ 4200 K, where solid Sn is still observed. The differences between measured and expected volumes are all within $0.1 \text{ \AA}^3/\text{at}$, which can be explained either by a systematic error in the equation of state of bcc-Sn, by uncertainties in temperature measurement and/or temperature variations of 300 K to 400 K (in the pressure range of 60-110 GPa). This order of magnitude corresponds to temperature differences within sample thickness or radius in the X-ray spot, estimated with finite elements modeling [34].

F. Phases of Sn under high PT

Fig. 10 shows in a PT chart the phases of Sn measured for 10 different samples, for which 3 to 10 heating ramps validated by volume cross-check had been performed. For clarity, P/T errors bars were represented only for melting points corresponding to $T_{melting}$ represented in pink. For those melting points, a conservative estimate is ± 300 K, the sum of maximum pyrometry fitting error bars (± 150 K) and ± 150 K in the detection of melting (see section

IV C). Uncertainties in pressure are ± 3 GPa around 30 GPa and 5 GPa at 110 GPa; they include the propagation of error bars in temperature of the PTM.

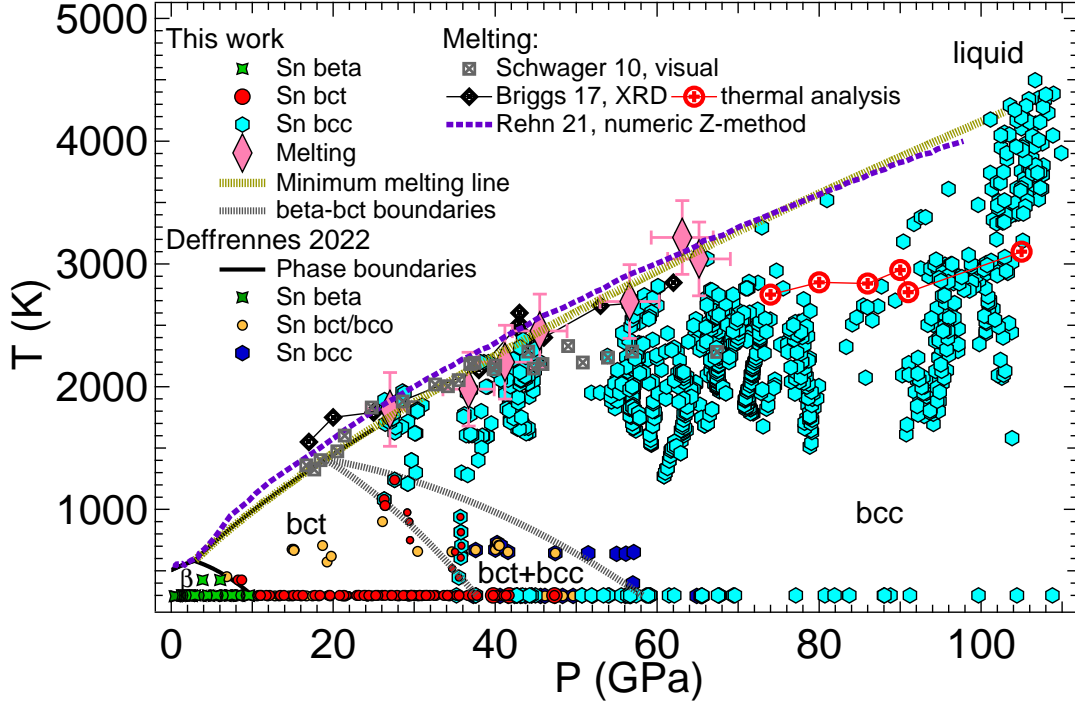


FIG. 10: Conditions where solid/liquid phases of Sn have been observed. Error bars are only presented for (P, T) points where liquid was observed to increase lisibility of the diagram. Data from literature [7, 11, 36, 40] are added for direct comparison.

The melting points agree with earlier measurements [7, 40] below 70 GPa. However, above 70 GPa, solid bcc-Sn is observed at temperatures above reported melting points measured by thermal analysis [7]. This could possibly be explained by a reaction between Sn and KBr PTM that would have biased this diagnostic. This reaction could have remained undetected as no XRD has been performed above 72 GPa in Ref. [7].

With the current data (melting points up to 65 GPa and solid points up to 110 GPa), we propose a lower bound for the melting curve under the form of a Simon equation (P in GPa, T_m in K):

$$T_m = 581 \left(\frac{P - 2.86}{6.44} + 1 \right)^{0.71} \quad (4)$$

Recently, Rehn et al. estimated the melting curve of bcc-Sn using ab initio molecular dynamics calculations with Z method [36]. They obtained a curve which agrees well with Eq. 4 as represented in Fig. 10.

V. CONCLUSION

The solid phases of tin have been investigated up to 225 GPa at room temperature. Pressures of both direct (on pressure increase) and reverse (on pressure decrease) transitions have been measured for β -bct, bct-bcc and bcc-hcp transformations. All transitions exhibit a large hysteresis, the pressure difference between direct and reverse transitions being 2-4 GPa for β -bct, ~ 20 GPa for bct-bcc, and ~ 100 GPa for bcc-hcp. We observe that β -bct transitions conditions under hydrostatic compression are also strongly affected by the starting sample state (one grain plastically strained/unstrained), suggesting that plastic strain plays a role in the new phase nucleation. Similarly, bcc-bct transition is favored by non-hydrostatic compression, but bcc-hcp transition seems to be rather inhibited by non-hydrostaticity. These observations illustrate the complex role of pressurization conditions and microstructure in solid-solid phase transformations under static compression, and show the need to measure both (direct and reverse) transformations to constraint the equilibrium pressure.

High-pressure and high temperature phase diagram of Sn has also been measured using X-ray diffraction in laser-heated diamond anvil cells up to 110 GPa and 4000 K. The stability field of the bcc phase is directly measured by the recording of its XRD signal in a dense (P,T) grid: it is wider than previously thought [7], with a higher melting curve above 70 GPa, and a lower bct \rightarrow bcc transition temperature in the 30-50 GPa domain.

Tin and the alkali halide KI pressure medium start to react above 70 GPa in the liquid phase, producing likely SnI₄; the reaction is favored by further pressure increase and prevented high temperature measurements above 110 GPa.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge synchrotron ESRF for the provision of beamtime under proposals HC-5077 and synchrotron SOLEIL for the provision of beamtime under proposals 20200916, 20201445 and 20211085. We thank Florent Occelli for his help with samples loading and Nicolas Bruzy for useful discussions.

-
- [1] See supplemental material at [url will be inserted by publisher] for example of sample loaded in a dac; xrd patterns during room compression and typical wien fit to determine temperature.
 - [2] S. Anzellini, D. Alfe, M. Pozzo, and D. Errandonea. Melting line of calcium characterized by in situ lh-dac xrd and first-principles calculations. *Sci. Rep.*, 11(1), JUL 22 2021.
 - [3] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, and G. Morard. Melting of iron at earth's inner core boundary based on fast x-ray diffraction. *Science*, 340:464–466, 2013.
 - [4] X. Bao, H. Lang, X. Ma, T. Ou, M. Zhang, X. Zhang, and P. Li. New high-pressure monoclinic phase of Sn. *Solid State Communications*, 342:114635, 2022.
 - [5] J. D. Barnett, V. E. Bean, and H. T. Hall. X-Ray Diffraction Studies on Tin to 100 Kilobars. *Journal of Applied Physics*, 37(2):875–877, 06 2004.
 - [6] L. R. Benedetti and P. Loubeyre. Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Research*, 24(4):423–445, 2004.
 - [7] R. Briggs, D. Daisenberger, O. T. Lord, A. Salamat, E. Bailey, M. J. Walter, and P. F. McMillan. High-pressure melting behavior of tin up to 105 GPa. *Phys. Rev. B*, 95:054102, Feb 2017.
 - [8] R. Briggs, D. Daisenberger, A. Salamat, G. Garbarino, M. Mezouar, M. Wilson, and P. F. McMillan. Melting of Sn to 1 Mbar. *Journal of Physics: Conference Series*, 377(1):012035, jul 2012.
 - [9] R. Briggs, R. Torchio, A. Sollier, F. Occelli, L. Videau, N. Kretzschmar, and M. Wulff. Observation of the shock-induced β -Sn to b.c.t.-Sn transition using time-resolved X-ray diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, 26(1):96–101, Jan 2019.

- [10] A. J. Campbell. Measurement of temperature distributions across laser heated samples by multispectral imaging radiometry. *Review of Scientific Instruments*, 79(1), 01 2008. 015108.
- [11] G. Deffrennes, P. Faure, F. Bottin, J.-M. Joubert, and B. Oudot. Tin (Sn) at high pressure: Review, X-ray diffraction, DFT calculations, and Gibbs energy modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 919:165675, 2022.
- [12] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, and A. L. Ruoff. Tin at high pressure: An energy-dispersive X-ray-diffraction study to 120 GPa. *Phys. Rev. B*, 39:10359–10361, May 1989.
- [13] A. Dewaele, A. B. Belonoshko, G. Garbarino, F. Occelli, P. Bouvier, M. Hanfland, and M. Mezouar. High-pressure–high-temperature equation of state of KCl and KBr. *Phys. Rev. B*, 85(21):214105–, June 2012.
- [14] A. Dewaele and P. Loubeyre. Pressurizing conditions in helium-pressure-transmitting medium. *High Pressure Research*, 27(4):419–429, 2007.
- [15] P. I. Dorogokupets and A. Dewaele. Equations of state of MgO, au, pt, NaCl-b1, and NaCl-b2: Internally consistent high-temperature pressure scales. *High Press. Res.*, 27:431–446, 2007.
- [16] R. Freville, N. Bruzy, and A. Dewaele. Optical full-field strain measurement within a diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.*, 94, 2023.
- [17] R. Fréville, A. Dewaele, N. Guignot, G. Garbarino, and M. Mezouar. Equation of state of KI up to 150 GPa. *High Pressure Research*, 43(3):251–261, 2023.
- [18] A. G. Gavriliuk, I. A. Troyan, A. G. Ivanova, S. N. Aksenov, S. S. Starchikov, I. S. Lyubutin, W. Morgenroth, K. V. Glazyrin, and M. Mezouar. Structural Transitions in Elemental Tin at Ultra High Pressures up to 230 GPa. *JETP Letters*, 106:733–738, dec 2017.
- [19] S. Gialanella, F. Defforian, F. Girardi, I. Lonardelli, and S. Rossi. Kinetics and microstructural aspects of the allotropic transition in tin. *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1):134–139, 2009.
- [20] A. I. Golovashkin and G. P. Motulevich. Optical and electrical properties of tin. *J. Exptl. Theoret. Phys.*, 19(2):460–470, 1964.
- [21] N. Guignot, G. Morard, D. Antonangeli, S. Boccato, N. Jaisle, R. Pierru, L. Xie, P. Bouvier, J. Dominique, and J. Deslandes. Temperature mapping, beam shaping and indirect laser heating in diamond anvil cells on the PSICHE beamline, synchrotron SOLEIL. *Acta Crystallographica Section A*, 78(a2):e644, Aug 2022.

- [22] N. Hamaya, K. Sato, K. Usui-Watanabe, K. Fuchizaki, Y. Fujii, and Y. Ohishi. Amorphization and Molecular Dissociation of SnI_4 at High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 79:4597–4600, Dec 1997.
- [23] J. Hu, X. Zhou, C. Dai, H. Tan, and J. Li. Shock-induced bct-bcc transition and melting of tin identified by sound velocity measurements. *Journal of Applied Physics*, 104(8), 10 2008. 083520.
- [24] X. Huang, D. Duan, K. Wang, X. Yang, S. Jiang, W. Li, F. Li, Q. Zhou, X. Jin, B. Zou, B. Liu, and T. Cui. Structural and Electronic Changes of SnBr_4 under High Pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16):8381–8387, 2013.
- [25] S. Japel, B. Schwager, R. Boehler, and M. Ross. Melting of copper and nickel at high pressure: The role of d electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 95:167801, Oct 2005.
- [26] K. V. Khishchenko. Equation of state and phase diagram of tin at high pressures. *Journal of Physics: Conference Series*, 121(2):022025, jul 2008.
- [27] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(7):075413–, 2009.
- [28] B. M. La Lone, P. D. Asimow, O. V. Fat’yanov, R. S. Hixson, G. D. Stevens, W. D. Turley, and L. R. Veaser. High-pressure melt curve of shock-compressed tin measured using pyrometry and reflectance techniques. *Journal of Applied Physics*, 126(22), 12 2019. 225103.
- [29] A. Lazicki, J. R. Rygg, F. Coppari, R. Smith, D. Fratanduono, R. G. Kraus, G. W. Collins, R. Briggs, D. G. Braun, D. C. Swift, and J. H. Eggert. X-Ray Diffraction of Solid Tin to 1.2 TPa. *Phys. Rev. Lett.*, 115:075502, Aug 2015.
- [30] O. T. Lord and W. Wang. MIRRORS: A MATLAB® GUI for temperature measurement by multispectral imaging radiometry. *Review of Scientific Instruments*, 89(10), 10 2018. 104903.
- [31] O. T. Lord, I. G. Wood, D. P. Dobson, L. Vočadlo, W. Wang, A. R. Thomson, E. T. Wann, G. Morard, M. Mezouar, and M. J. Walter. The melting curve of ni to 1 mbar. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 408:226–236, 2014.
- [32] C. Mabire and P. L. Hérelil. Shock induced polymorphic transition and melting of tin. *AIP Conference Proceedings*, 505(1):93–96, 04 2000.
- [33] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, N. G. Wright, and D. R. Allan. Pressure dependence of the Imma phase of silicon. *Phys. Rev. B*, 50:739–743, Jul 1994.
- [34] J. A. Montoya and A. F. Goncharov. Finite element calculations of the time dependent thermal fluxes in the laser-heated diamond anvil cell. *J. Appl. Phys.*, 111(11):112617, 06 2012.

- [35] C. Prescher and V. B. Prakapenka. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Press. Res.*, 35:223–230, 2015.
- [36] D. A. Rehn, C. W. Greeff, L. Burakovsky, D. G. Sheppard, and S. D. Crockett. Multiphase tin equation of state using density functional theory. *Phys. Rev. B*, 103:184102, May 2021.
- [37] G. Robert, L. Pillon, G. Seisson, and C. Chauvin. Full multiphase description of materials: Application on tin. In J. Lane, T. Germann, M. Armstrong, R. Wixom, D. Damm, and J. Zaugg, editors, *SHOCK COMPRESSION OF CONDENSED MATTER - 2019*, volume 2272 of *AIP Conference Proceedings*. Amer Phys Soc Top Grp, 2020. 21st Biennial American-Physical-Society -Topical-Group Conference on Shock Compression of Condensed Matter (SCCM), Portland, OR, JUN 16-21, 2019.
- [38] A. Salamat, R. Briggs, P. Bouvier, S. Petitgirard, A. Dewaele, M. E. Cutler, F. Corà, D. Daisenberger, G. Garbarino, and P. F. McMillan. High-pressure structural transformations of Sn up to 138 GPa: Angle-dispersive synchrotron X-ray diffraction study. *Phys. Rev. B*, 88:104104, Sep 2013.
- [39] A. Salamat, G. Garbarino, A. Dewaele, P. Bouvier, S. Petitgirard, C. J. Pickard, P. F. McMillan, and M. Mezouar. Dense close-packed phase of tin above 157 GPa observed experimentally via angle-dispersive X-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 84:140104, Oct 2011.
- [40] B. Schwager, M. Ross, S. Japel, and R. Boehler. Melting of Sn at high pressure: Comparisons with Pb. *The Journal of Chemical Physics*, 133(8), 08 2010. 084501.
- [41] G. Shen, V. B. Prakapenka, M. L. Rivers, and S. R. Sutton. Structure of liquid iron at pressures up to 58 gpa. *Phys. Rev. Lett.*, 92:185701, May 2004.
- [42] G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D. E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O. V. Fat’yanov, P. D. Asimow, T. Mashimo, R. M. M. Wentzcovitch, and other members of the IPPS task group. Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020). *High Pressure Research*, 40(3):299–314, 2020.
- [43] N. A. Smirnov. Ab initio calculations of the phase diagrams of tin and lead under pressures up to a few TPa. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 33(3):035402, oct 2020.
- [44] K. Takemura and A. Dewaele. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Phys. Rev. B*, 78(10):104119–, Sept. 2008.
- [45] K. Takemura, U. Schwarz, K. Syassen, N. Christensen, M. Hanfland, D. Novikov, and I. Loa. High-Pressure Structures of Ge above 100 GPa. *Physica Status Solidi (b)*, 223(2):385–390,

- 2001.
- [46] C. A. Vanderborgh, Y. K. Vohra, H. Xia, and A. L. Ruoff. bcc lead at 109 GPa: Diffraction studies to 208 GPa. *Phys. Rev. B*, 41:7338–7340, Apr 1990.
 - [47] L. Xu, Y. Bi, X. Li, Y. Wang, X. Cao, L. Cai, Z. Wang, and C. Meng. Phase diagram of tin determined by sound velocity measurements on multi-anvil apparatus up to 5 GPa and 800 K. *Journal of Applied Physics*, 115(16), 04 2014. 164903.
 - [48] Y. Yao and D. D. Klug. Prediction of a bcc–hcp phase transition for Sn: A first-principles study. *Solid State Communications*, 151(24):1873–1876, 2011.
 - [49] Y. Zhang, Y. Tan, H. Y. Geng, N. P. Salke, Z. Gao, J. Li, T. Sekine, Q. Wang, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, and J.-F. Lin. Melting curve of vanadium up to 256 gpa: Consistency between experiments and theory. *Phys. Rev. B*, 102:214104, Dec 2020.

Troisième partie

Étude des mécanismes de transitions

5	Mécanismes de la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$ de l'étain	97
5.1	Mécanisme proposé pour la transition $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$	98
5.2	Mesure des conditions des transformations $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$	99
5.3	Relations d'orientation pour le premier cycle $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$	101
5.3.1	Transition directe $\beta \rightarrow \gamma$	101
5.3.2	Réversion $\gamma \rightarrow \beta$	102
5.4	Relations d'orientation pour les cycles suivants	103
5.5	Un nouveau mécanisme pour les transitions $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$?	105
5.5.1	Description de la relation d'orientation	105
5.5.2	Mécanisme de transition associé à la relation d'orientation	107
5.6	Perspectives	109
6	Le fer, un matériau modèle pour l'étude du couplage transition de phase, maclage et plasticité	111
6.1	Diagramme de phase du fer	111
6.2	Mécanismes de transition martensitiques	113
6.2.1	Transition d'une structure fcc à bcc	113
6.2.2	Transition d'une structure fcc à hcp	114
6.2.3	Transition d'une structure bcc à hcp	114
6.3	Sélection de variants pour le mécanisme de Burgers	116
6.4	Comparaison entre les mécanismes et microstructures induites lors des transitions $\alpha - \gamma$, $\gamma - \epsilon$ et $\alpha - \epsilon - \alpha$ du fer	119

7	Vers une mesure des déformations lors d'une transition martensitique induite par la pression : étude optique	131
7.1	Expérience test : observation de la transition $\alpha - \epsilon$ du fer par microscopie optique	132
7.1.1	Conditions expérimentales	132
7.1.2	Observation optique	132
7.2	Principe de la corrélation d'image	134
7.2.1	Idée générale de la corrélation d'images	134
7.2.2	Mouchetis à haute pression	135
7.3	Mesure des déformations dans le plan	136

Mécanismes de la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$ de l'étain

Le diagramme de phase de l'étain est maintenant assez bien contraint du point de vue de la stabilité relative des phases présentes. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus précisément à la transition $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$, et avons tenté de caractériser son mécanisme en compressions statique et hydrostatique. On rappelle ici que la phase $\beta\text{-Sn}$ possède une structure quadratique double avec 4 atomes par maille de groupe d'espace $I4_1/amd$, tandis que la phase $\gamma\text{-Sn}$ (ou bct-Sn) cristallise dans une phase tétragonale centrée avec 2 atomes par maille de groupe d'espace $I4/mmm$. Ces deux structures sont représentées sur la Fig. 5.1. Les paramètres de maille de ces phases vers 10.8 GPa et 300 K, conditions de la transformation, sont [109] : $a_\beta = 5.569 \text{ \AA}$, $c_\beta = 3.0267 \text{ \AA}$ et $a_\gamma = 3.694 \text{ \AA}$, $c_\gamma = 3.370 \text{ \AA}$.

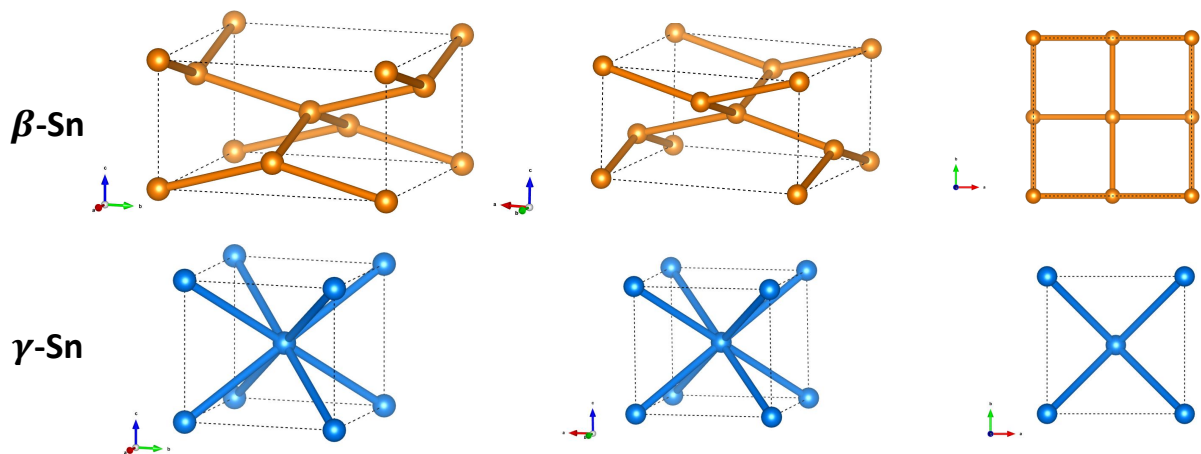


Figure 5.1 – Représentation schématique des structures β (en orange) et γ (en bleu) de l'étain. Les vues correspondent respectivement (de gauche à droite) à une vision quasiment selon l'axe \vec{a} , quasiment selon l'axe \vec{b} , et selon l'axe \vec{c} .

5.1 . Mécanisme proposé pour la transition $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$

La transition $\beta\text{-Sn} \rightarrow \gamma\text{-Sn}$ a été étudiée dans diverses expériences avec un focus sur les conditions de transformation [104, 109, 119, 121, 122]. Barnett et al. [104] ont constaté que la cinétique de cette transition dépend fortement de la température : à l'ambiante elle est assez lente, et devient très rapide à partir de 420 K. Ceci tendrait plutôt à classer cette transition dans la catégorie des mécanismes reconstructifs. Cependant, un mécanisme de transition martensitique, schématisé sur la Fig. 5.2, a été proposé par Katzke et al. [123] en se basant sur des considérations théoriques. Ce mécanisme se décrit par la translation de deux paires d'atomes appartenant à la maille de la phase $\beta\text{-Sn}$ respectivement de $\pm \frac{1}{8}c$ et de $\pm \frac{3}{8}c$. L'axe c est donc conservé lors de ce changement. Cela conduit aux coïncidences entre plans $(001)_\beta || (001)_\gamma$, $(110)_\beta || (100)_\gamma$ ou encore $(100)_\beta || (110)_\gamma$. Cette relation d'orientation peut donc se voir comme une rotation de 45° autour de l'axe c . On choisit arbitrairement de la noter : $(110)_\beta || (100)_\gamma$ et $[001]_\beta || [001]_\gamma$.

Le mécanisme de Katzke est assez simple mais implique des déplacements atomiques importants : au moment de la transition, $c_\beta \simeq 3.03 \text{ \AA}$. Le déplacement maximal ($\frac{3}{8}c_\beta$) sera donc de l'ordre de 1.14 \AA . Un seul variant est formé en phase $\gamma\text{-Sn}$ à partir d'une orientation initiale $\beta\text{-Sn}$; et ce mécanisme est réversible.

Expérimentalement, il n'a pas été observé à notre connaissance. Chauvin et al. ont effectué des mesures de diffraction aux rayons X in situ sur des échantillons monocristallins choqués d'étain [124-126]. Ils n'ont pas observé les relations d'orientation caractéristiques du mécanisme de Katzke. Mukherjee et al. [127] ont comparé les énergies des différentes phases prédites ab initio, qui confirment un domaine de stabilité de $\gamma\text{-Sn}$. Ils décrivent également le mécanisme de Katzke, mais ils n'en calculent pas le coût énergétique, ce qui ne permet pas de conclure sur sa pertinence.

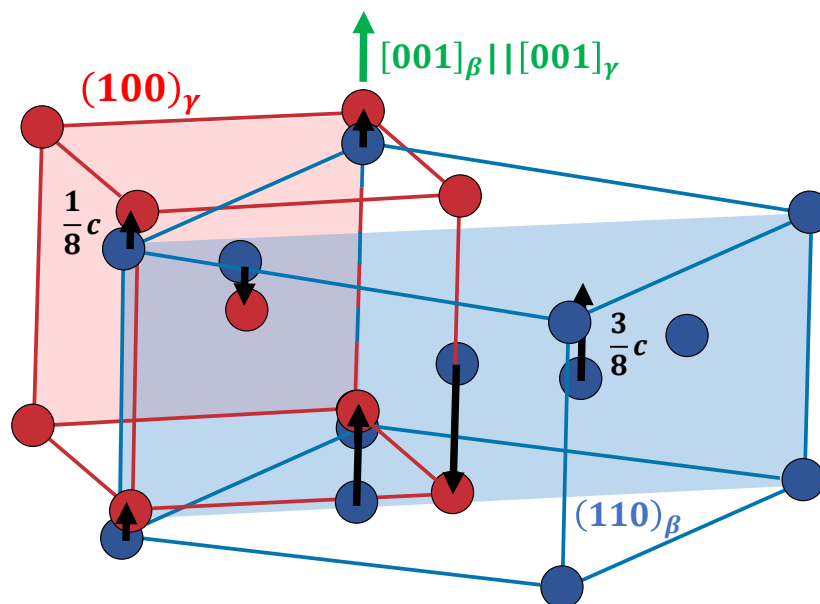


Figure 5.2 – Représentation schématique du mécanisme de Katzke pour la transition $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$. En bleu : $\beta\text{-Sn}$; en rouge : $\gamma\text{-Sn}$. Les flèches noires indiquent les déplacements d'atomes nécessaires pour passer de $\beta\text{-Sn}$ à $\gamma\text{-Sn}$.

5.2 . Mesure des conditions des transformations β -Sn \leftrightarrow γ -Sn

Notre expérience avait initialement pour but de mesurer précisément les conditions des transformations β - γ de l'étain, en compression hydrostatique. La Figure 5.3 montre une image de la chambre expérimentale. Les échantillons de départ sont des grains de poudre d'étain (pureté 99.8 %, Alfa Aesar). Deux grains de poudre ont été chargés dans une CED équipée de diamants de 500 μm , et d'un joint en rhénium. Les grains sont placés au centre la chambre avec un grain d'or comme jauge de pression. L'EOS utilisée est celle de Takemura et Dewaele [51], EOS pour laquelle nous avons effectué une correction (cf. Tab. 2.1). Nous avons utilisé l'hélium comme MTP pour assurer des conditions hydrostatiques [42, 44].

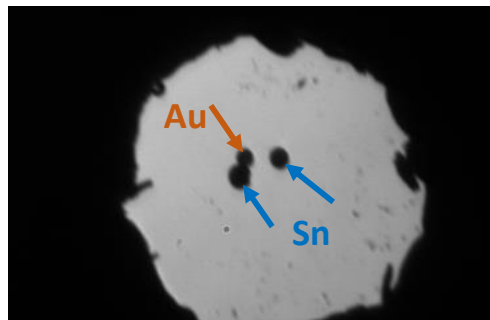


Figure 5.3 – Échantillons d'étain chargés dans la CED avec un grain d'or comme jauge de pression. Le diamètre des échantillons est entre 7 et 10 μm .

La diffraction est réalisée sur la ligne de lumière PSICHE. Les grains d'étain se sont avérés être quasiment des monocristaux. Nous avons alors collecté deux types de données : panoramiques et multiexpositions. Pour les multiexpositions, la cellule tourne de $\pm 10^\circ$, avec collection d'un spectre tous les degrés. Une analyse multigrains est réalisée (cf section 2.5). Les orientations obtenues pendant l'analyse sont exprimées en angles d'Euler.

Les conditions de la transformation ont été décrites dans la section 4.2 (Paragraphe III. B de l'article). Nous en faisons ici un bref résumé. Le domaine d'étude en pression-température est rappelé en Figure 5.4. Trois cycles de compression/décompression ont été réalisés sur les échantillons : deux cycles à température ambiante ; le troisième à 425 K. Pour ce dernier cycle, la cellule a été placée dans une enceinte pour le chauffage résistif. Le premier grain de poudre est peu déformé et présente donc des pics de diffraction bien ronds (voir pics indexés par des flèches noires sur l'insert de la Fig. 5.4) ; le second est beaucoup plus déformé comme en attestent les pics de diffraction étalés en angle azimutal ($\pm 2^\circ$, flèches rouges sur l'insert de la Fig. 5.4).

Les pics de diffraction peuvent être attribués sans ambiguïté à l'un ou l'autre des deux grains de poudre lors de l'analyse.

Les pressions de transition observées pour les différentes transitions sont données dans la Table 5.1. Une distinction est faite entre les deux types de grains (prédéformé/non-déformé) et en fonction de la température. La pression de transition correspond au début de transformation. Il est à noter que nous n'avons pas observé de domaine de coexistence entre les phases. Les incertitudes proposées proviennent donc de la différence entre la pression de la phase β -Sn pure avant transition et de la pression de la phase γ -Sn pure juste après transition.

Les grains non-déformés transitent plus haut en pression par rapport aux grains prédéformés. Les pressions trouvées demeurent néanmoins en bon accord avec les mesures présentes dans la littérature pour la transition directe : mesure statique de 10.8 GPa à 300 K [109] et mesure dynamique de

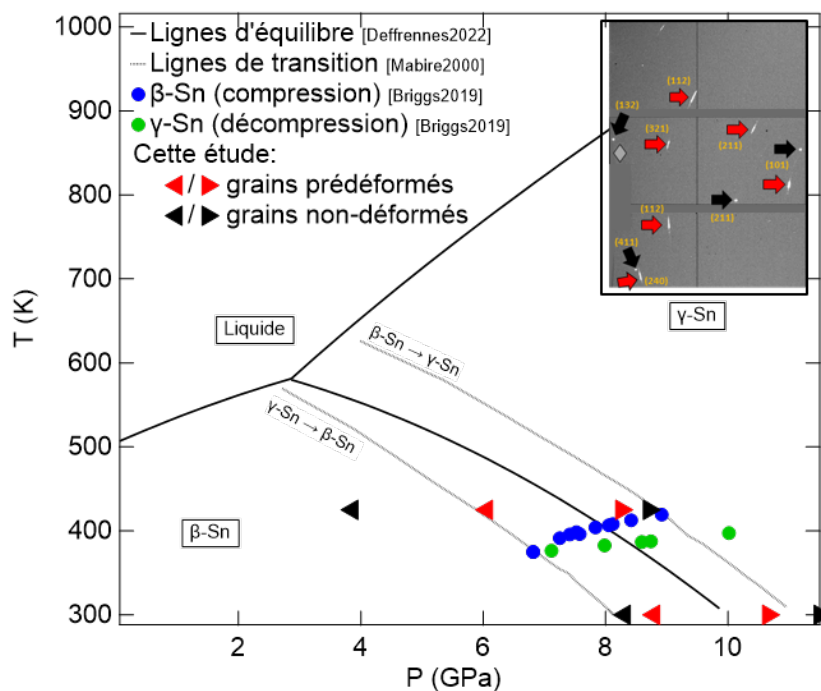


Figure 5.4 – Diagramme de phase de l'étain dans le domaine des basses pressions. Les données des références [117, 119, 121] sont reportées pour comparaison. Un triangle orienté avec la pointe vers la droite (resp. vers la gauche) indique que la transition s'effectue en compression (resp. décompression). Insert : Figure de diffraction de l'échantillon de β -Sn étudié. On distingue des cristaux prédéformés (flèche rouge) et non-déformés (flèches noires).

Température	état	$P_{\beta \rightarrow \gamma}$ (GPa)	$P_{\gamma \rightarrow \beta}$ (GPa)
300 K	non-déformé	11.5 ± 0.1	8.3 ± 0.1
	prédéformé	10.7 ± 0.2	8.8 ± 0.1
425 K	non-déformé	8.7 ± 0.1	3.9 ± 0.2
	prédéformé	8.3 ± 0.1	6.1 ± 0.2

Table 5.1 – Pression de transition mesurée par DRX pour la transition directe et inverse pour les deux types de grains. Les incertitudes viennent du pas de pression utilisé.

8.9 GPa à 425 K [121]. Briggs et al. mesurent également la pression de réversion à la décompression, qui coïncide avec celle mesurée ici [121]. Il n'y a donc pas d'effet de la vitesse de compression sur la pression des transitions β -Sn \leftrightarrow γ -Sn. Les lignes de transitions estimées par mesure de vitesse du son lors de la transition directe et inverse sont également en bon accord [119]. Toutes ces données sont reportées dans le diagramme de phase de la zone d'intérêt en Fig. 5.4.

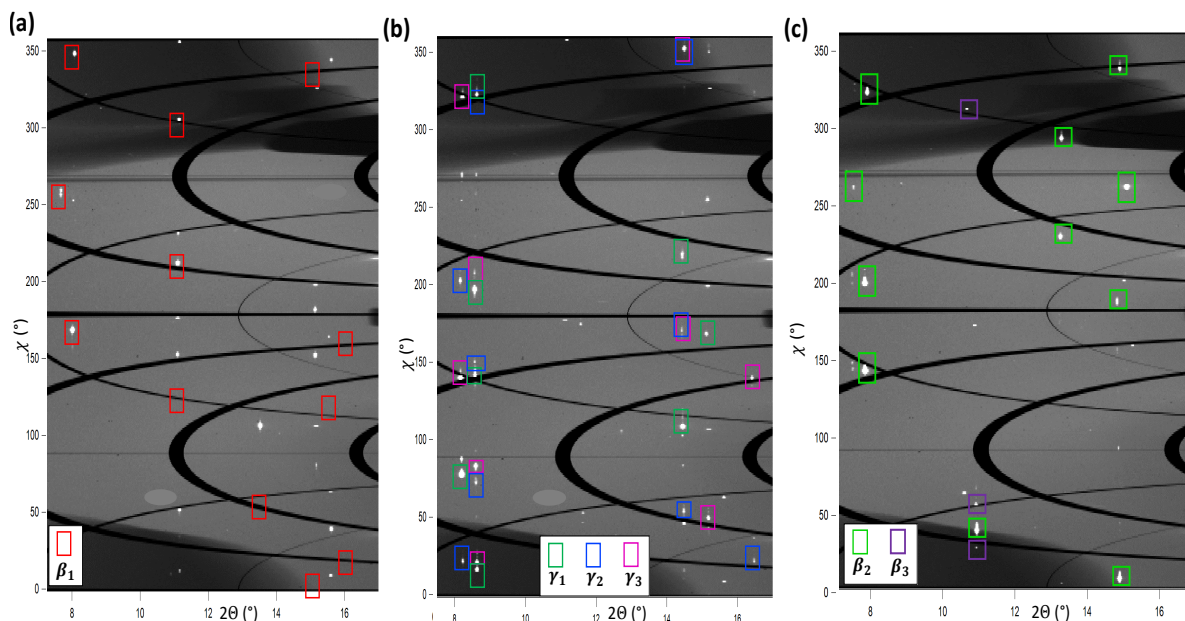
5.3 . Relations d'orientation pour le premier cycle $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$


Figure 5.5 – (a) Image de diffraction de l'échantillon d'étain d'intérêt juste avant transition à 11.3 GPa (phase β -Sn). Le grain d'intérêt est identifié. (b) Image de diffraction à 12.1 GPa en phase γ -Sn. (c) Image de diffraction à la fin du premier cycle, à 6.1 GPa (phase β -Sn).

Les données de DRX correspondant à ce cycle sont présentées en Fig. 5.5. Il s'agit d'images de diffraction, déroulées de sorte à avoir l'angle de diffraction 2θ en abscisse, et l'angle azimutal χ en ordonnée. Les carrés de couleur indiquent les pics attribués aux différents monocristaux d'intérêt. Durant le premier cycle, les grains ont pu être orientés et des relations d'orientation entre la phase mère β -Sn et la phase fille γ -Sn peuvent être observées. Nous avons majoritairement suivi le grain non-déformé (noté β_1) lors de ce cycle, le signal du second grain étant plus faible.

 5.3.1 . Transition directe $\beta \rightarrow \gamma$

Partant d'une orientation unique de β -Sn (β_1), trois orientations de γ -Sn (γ_1 , γ_2 et γ_3) apparaissent dès le début de la transition (Fig. 5.5-(b)). Les figures de pôle associées sont présentées en Figure 5.6-(b). Les trois orientations de γ -Sn présentent une relation de maillage claire, respectant le mécanisme de maillage décrit par Boukouvala et al. [32] et rappelé dans la section 1.5.2. Ce maillage implique des relations de type $(101) \parallel (0\bar{1}\bar{1})$ et est équivalent à une inversion des axes a (ou b) et c , comme schématisé sur la Figure 5.6-(a). Par ailleurs, il peut s'observer directement sur les plaques images. En effet, des triangles de pics de diffraction sont observés quasiment au niveau de chaque pic de diffraction de la phase γ -Sn (Fig. 5.5-(b)).

Comme attendu pour ce système de maillage, chaque paire de macles partage un plan (010) commun, aux erreurs de mesure près. Les pics de diffraction étant étalés, une erreur de quelques degrés est tout à fait acceptable. Un pas plus faible de rotation de la cellule pour acquérir les multiexpositions aurait permis de réduire ces erreurs. On peut ainsi écrire les coïncidences suivantes entre les différents axes : $a_{\gamma_1} \parallel b_{\gamma_2} \parallel -c_{\gamma_3}$; $b_{\gamma_1} \parallel c_{\gamma_2} \parallel a_{\gamma_3}$; $c_{\gamma_1} \parallel a_{\gamma_2} \parallel -b_{\gamma_3}$ (voir Fig. 5.6-(b)).

Par ailleurs, la figure de pôle Fig. 5.6-(c) compare les orientations β_1 et γ_1 . Nous avons pu trouver une relation d'orientation (à $\sim 5^\circ$ près) entre les deux : $(110)_\beta || (010)_\gamma$ et $[001]_\beta || [001]_\gamma$. Cette RO correspond à celle proposée théoriquement par Katzke et al. [123]. Le schéma de transformation qui peut ainsi être proposé est le suivant : mécanisme de Katzke suivi d'un maillage de la phase γ -Sn (inversion c/a) qui forme deux nouvelles orientations. Une représentation schématique de l'évolution du grain suivi (β_1), initialement identifié comme non-déformé, lors de la première compression est proposée sur la Figure. 5.6-(d).

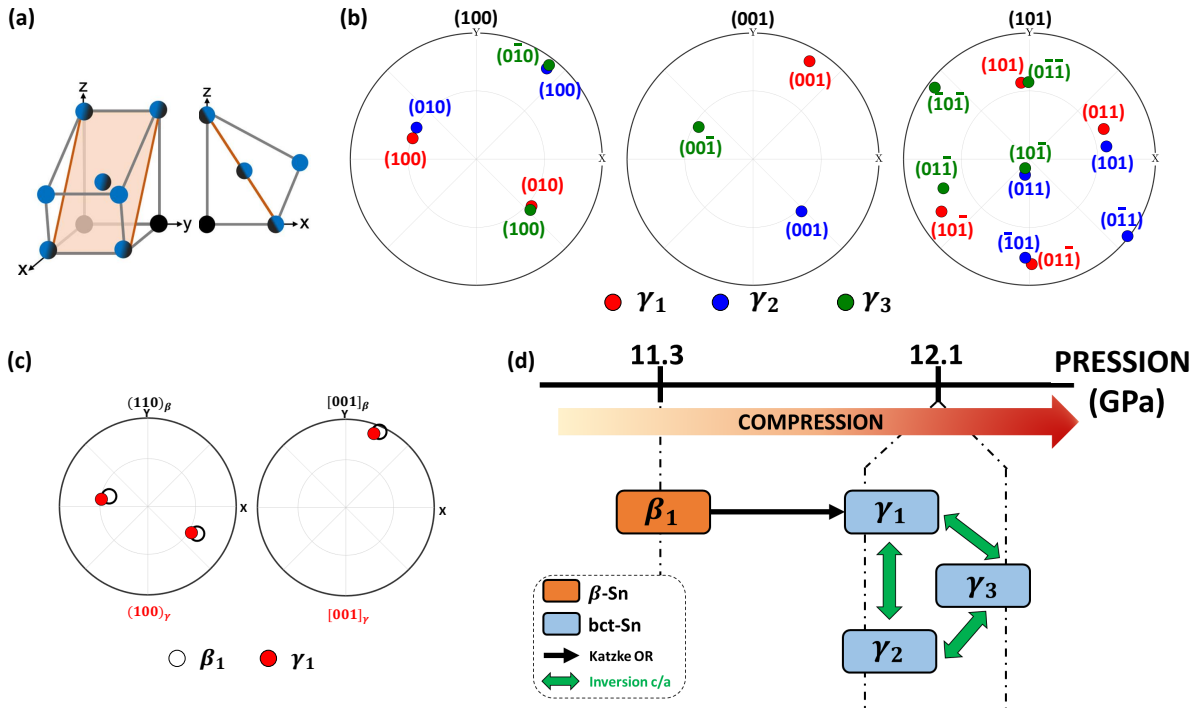


Figure 5.6 – (a) Représentation schématique du maillage bct (inversion c/a) issue de [32]. (b)-(c) Figures de pôle mettant en évidence la relation d'orientation de maillage qui existe entre les trois orientations γ -Sn mesurées (b); et la relation d'orientation du mécanisme de Katzke observée expérimentalement (c). X est l'axe de compression. (d) Représentation schématique de l'évolution des orientations de grain pour le cristal non-déformé. La transition s'opère via le mécanisme de Katzke [123]. En phase γ -Sn, les orientations correspondent à 3 macles d'inversion des axes a et c [32].

5.3.2 . Réversion $\gamma \rightarrow \beta$

Lors de la transition inverse, nous n'avons pas observé de retour vers l'orientation initiale (voir Fig. 5.5). Une nouvelle orientation (que nous nommons β_2) est formée majoritairement. Aucune relation d'orientation remarquable entre β_1 et β_2 n'est trouvée. Les orientations $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ et β_2 sont représentées en figures de pôle sur la Figure 5.7. Les relation d'orientation entre β_2 et γ_1, γ_2 , ou γ_3 ne correspondent pas au mécanisme de Katzke inverse, qu'il soit direct (comme étudié en Fig. 5.6) ou suivi (ou précédé) par un maillage dans la phase β (ou γ). Le double maillage n'a pas été envisagé, car peu plausible. Nous arrivons donc à la conclusion que la réversion ne suit pas le même mécanisme que la transition directe.

Nous notons cependant une coïncidence de plans et directions entre γ_2 et β_2 : $(101)_\beta || (110)_\gamma$ et

$[10\bar{1}]_\beta || [1\bar{1}1]_\gamma$, qui ne correspond à aucun mécanisme de la littérature. Aucune coïncidence pertinente n'est observée entre β_2 et les deux autres orientations en phase γ -Sn (γ_1 et γ_3).

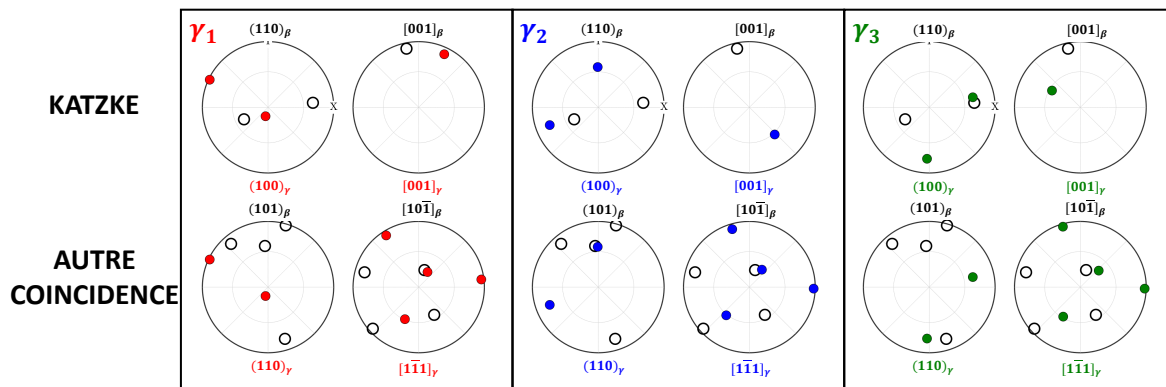


Figure 5.7 – Figures de pôle montrant les relations entre les trois orientations γ -Sn (γ_1 en rouge; γ_2 en bleu; γ_3 en vert) et la phase β_2 formée lors de la transition inverse. Les figures de pôle sur la première ligne mettent en évidence l'absence d'une relation d'orientation telle que décrite par Katzke [123]. La deuxième ligne met en évidence la coïncidence observée entre β_2 et γ_2 , mais ne permet pas de statuer sur un lien entre β_2 et γ_1 , et β_2 et γ_3 .

Il est à noter qu'un second grain de phase β -Sn (noté β_3 sur la Fig. 5.5) apparaît également lors de la réversion. Ce grain n'est pas présent au premier stade de la transition et apparaît plus tard. Son signal est par ailleurs assez faible. Nous attribuons donc son apparition à un léger décalage du faisceau de rayons X. Ceci entraîne possiblement la collecte de données de poudre d'étain du second grain. Pour ces raisons, nous ne le considérons pas lors de ce premier cycle de compression/décompression. Son évolution sera cependant suivie lors des cycles suivants.

5.4 . Relations d'orientation pour les cycles suivants

Nous avons ensuite effectué un second cycle β -Sn \rightarrow γ -Sn \rightarrow β -Sn à 300 K et un troisième à 425 K. Les images de diffraction déroulées pour le second cycle sont présentées sur la Fig. 5.8.

Nous distinguons 5 étapes lors de ce second cycle :

- À 6.1 GPa, deux grains majoritaires sont présents : β_2 et β_3 (Fig. 5.8-(a)).
- À 11.1 GPa, trois orientations γ -Sn sont formées (γ_A , γ_B et γ_C). L'orientation β_3 est toujours présente. On peut donc supposer que β_2 est le grain qui a transité (Fig. 5.8-(b)).
- À 12.3 GPa, deux nouvelles orientations γ -Sn sont formées (γ_D et γ_E). Plus aucune trace de la phase β -Sn n'est détectée. Les nouvelles orientations proviennent donc soit de β_3 , soit d'un maillage (Fig. 5.8-(c)).
- Lors de la décompression, à 8.7 GPa, une légère coexistence entre les deux phases est observée : l'orientation β_2 est retrouvée, et un grain de γ -Sn (γ_D) formé à 12.3 GPa est encore observé (Fig. 5.8-(d)).
- Enfin, à 8.5 GPa, un retour complet en phase β -Sn est observé, avec deux orientations présentes : β_2 et une nouvelle orientation β_4 (Fig. 5.8-(e)).

Les deux grains β_2 et β_3 ne transitent pas en même temps lors de la compression. On suppose alors par la suite que γ_A , γ_B , γ_C proviennent de β_2 . De même on suppose que γ_D et γ_E sont issus de β_3 . Ces différentes orientations ne peuvent pas être reliées à l'aide du mécanisme de Katzke lors de la

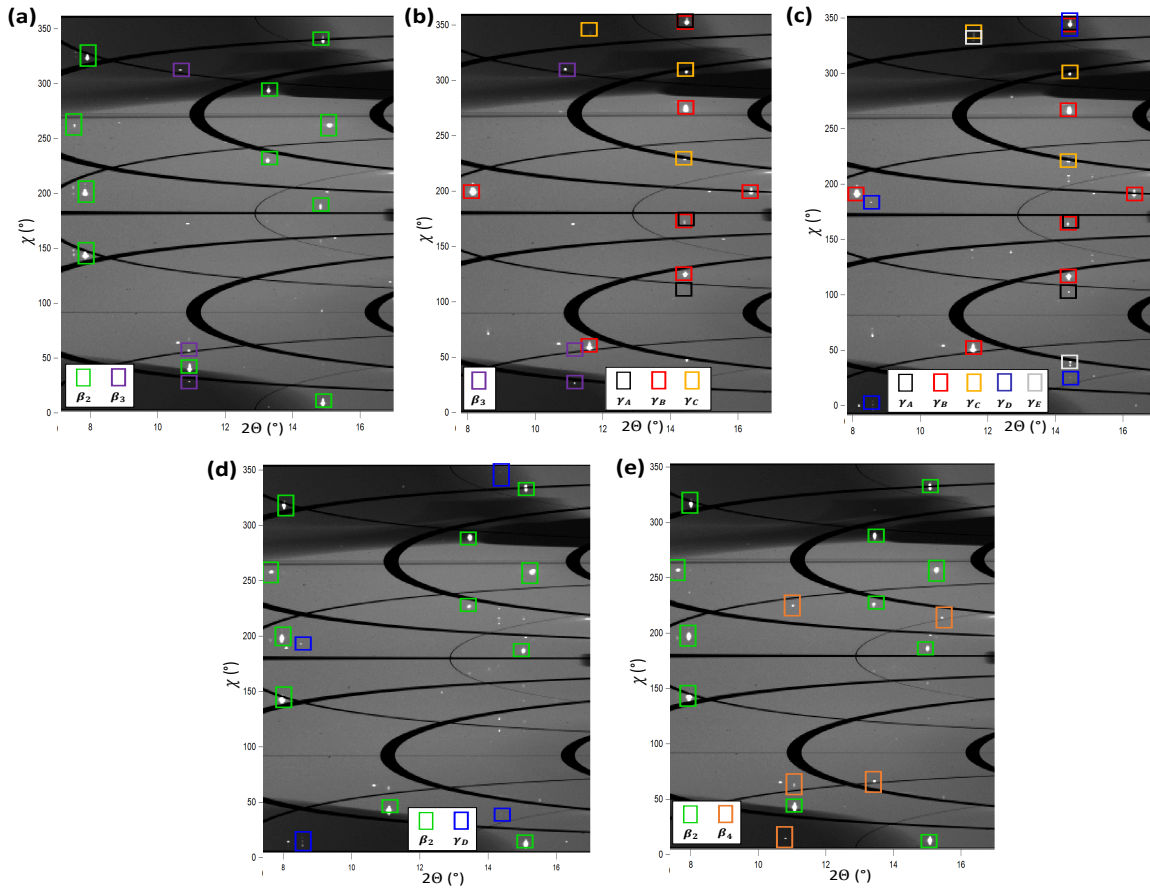


Figure 5.8 – (a) Image de diffraction de l'échantillon d'étain d'intérêt avant transition à 6.1 GPa (phase β -Sn). (b) Image de diffraction à 11.1 GPa, coexistence entre β -Sn et γ -Sn. (c) Image de diffraction à la fin de la compression, à 12.3 GPa (phase γ -Sn). (d) Image de diffraction lors de la décompression à 8.7 GPa, coexistence entre β -Sn et γ -Sn. (e) Image de diffraction à la fin du second cycle à 8.5 GPa (phase β -Sn).

compression. En revanche, en traçant les figures de pôles adéquates, on constate (Fig. 5.9) qu'elles possèdent toutes des coïncidences similaires à précédemment : $(101)_{\beta} \parallel (110)_{\gamma}$ et $[10\bar{1}]_{\beta} \parallel [1\bar{1}1]_{\gamma}$. Une représentation schématique de ces résultats est présentée en Fig. 5.10.

Lors de la décompression, nous retrouvons l'orientation β_2 présente au début de ce cycle pour le grain principal et une nouvelle orientation β_4 qui peut être reliée par la même relation d'orientation à γ_E .

Le troisième cycle réalisé à 425 K présente de grandes similitudes avec le second. La différence principale vient de la mise de la cellule dans l'enceinte chauffante, qui s'accompagne d'une rotation de 105° autour de l'axe de compression de la cellule/axe des rayons X. Lors de ce cycle, nous avons suivi majoritairement le grain β_2 . Ce grain forme une orientation γ -Sn principale (les autres pics sont peu intenses), et cette orientation correspond à celle de γ_B du cycle 2. Enfin, lors de la réversion, on retrouve l'orientation initiale β_2 . La relation d'orientation entre les phases est donc identique à celle du cycle 2.

On peut alors supposer qu'un mécanisme différent accompagne la transition directe lors du premier cycle et les transitions suivantes (inverses et directes). Nous allons nous intéresser un peu plus en détail aux coïncidences évoquées ci-dessus et qui reviennent régulièrement.

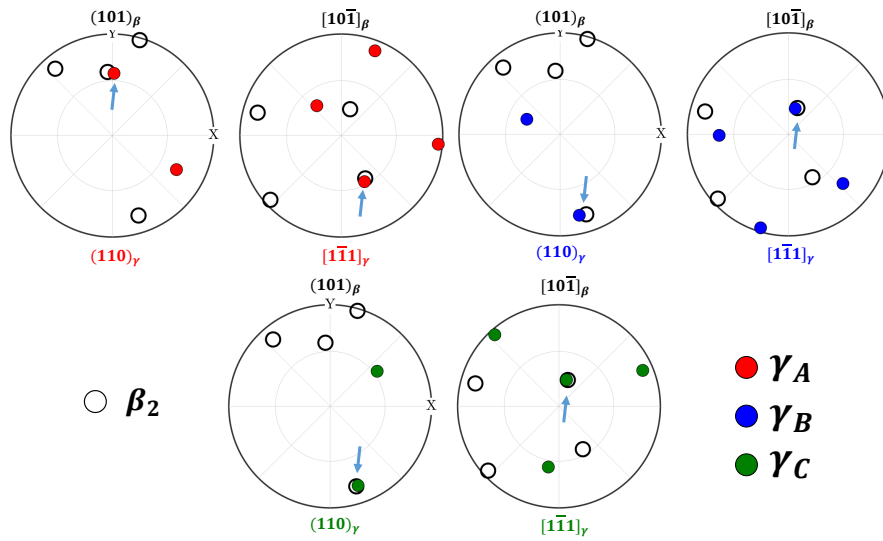


Figure 5.9 – Figures de pôle entre β_2 et γ_A (rouge), γ_B (bleu) et γ_C (vert) montrant une relation d'orientation du type $(101)_\beta \parallel (110)_\gamma$ et $[10\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}1]_\gamma$ (à $\pm 5^\circ$) lors du deuxième cycle de compression. Des flèches bleues servent de guide visuel pour observer les coïncidences de plans/directions. Les résultats en décompression sont similaires car on retrouve l'orientation β_2 initiale.

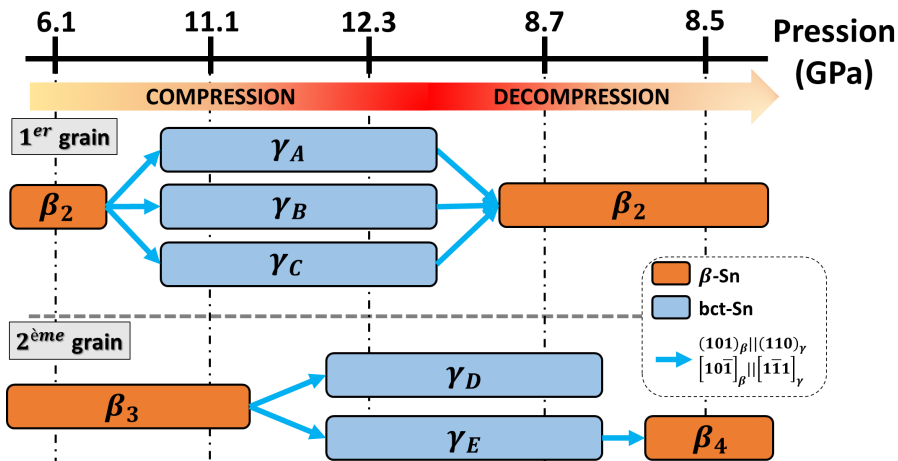


Figure 5.10 – Représentation schématique de l'évolution des orientations des grains pour le second cycle de compression/décompression. Les relations d'orientations trouvées sont de type $(101)_\beta \parallel (110)_\gamma$ et $[10\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}1]_\gamma$.

5.5 . Un nouveau mécanisme pour les transitions $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$?

5.5.1 . Description de la relation d'orientation

Les orientations déterminées précédemment tendent à montrer l'existence d'une nouvelle relation d'orientation telle que $(101)_\beta \parallel (110)_\gamma$ et $[10\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}1]_\gamma$. Les deux orientations résultantes sont représentées sur les Fig. 5.11-(a) et (b).

Partant d'une orientation unique en phase $\beta\text{-Sn}$, cette relation d'orientation peut produire 8 orientations en phase $\gamma\text{-Sn}$. Il existe en effet 4 plans distincts $(101)_\beta$ et pour chaque plan, deux

directions $[\bar{1}0\bar{1}]_\beta$. Les relations correspondantes sont reportées dans la Table 5.2, avec la dénomination que nous leur avons associée. Partant d'une orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ en phase β -Sn, nous obtenons les orientations γ -Sn telles que représentées sur les figures de pôles de la Fig. 5.12-(a).

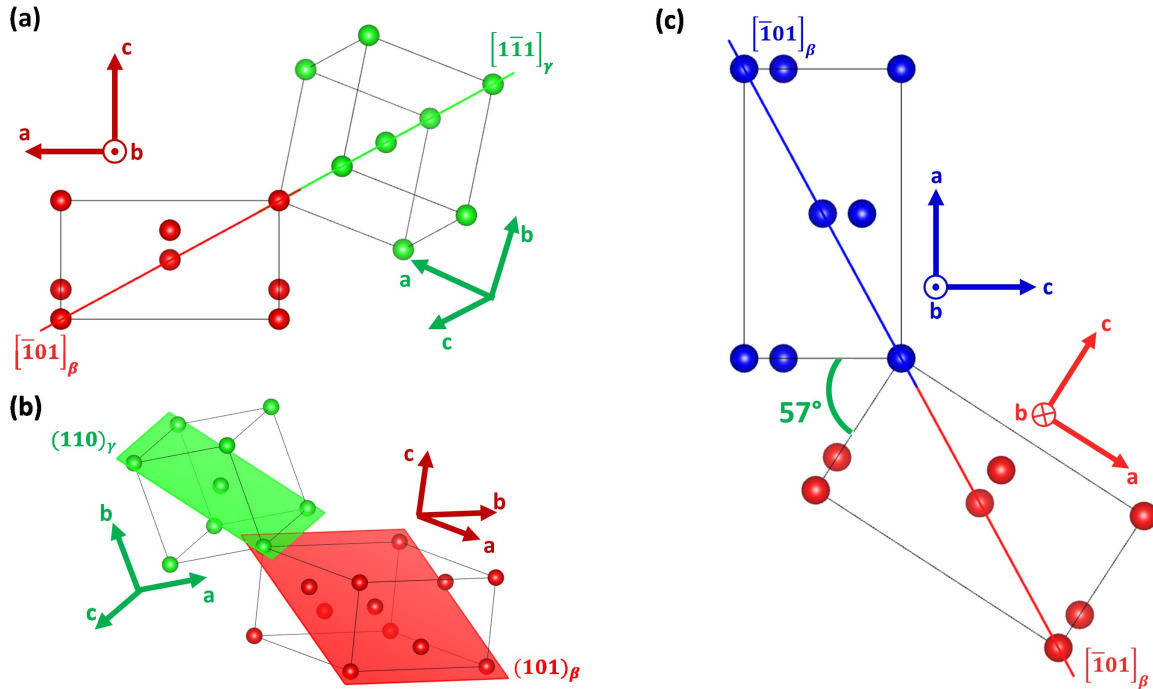


Figure 5.11 – (a) et (b) Représentation schématique de la relation entre β -Sn en rouge et γ -Sn en vert selon deux directions. (c) Représentation schématique de deux variants ($V.D_1$ et $V.D_2$ de β -Sn issu d'une même orientation initiale γ -Sn. Ces deux variants ont leur plans (101) parallèles et les directions $[\bar{1}0\bar{1}]$ colinéaires. Ils partagent donc la même relation d'orientation avec γ -Sn. Mais il s'agit bien de deux orientations distinctes. On peut passer de l'un à l'autre par une rotation de 57° autour de la direction $[010]$.

Plans	Directions	$\beta \rightarrow \gamma$	Plans	Directions	$\gamma \rightarrow \beta$
$(101)_\beta \parallel (110)_\gamma$	$[\bar{1}0\bar{1}]_\beta \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.1	$(110)_\gamma \parallel (101)_\beta$	$[1\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\beta$	V.A ₁
	$[\bar{1}0\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.2		$[10\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.A ₂
$(\bar{1}0\bar{1})_\beta \parallel (110)_\gamma$	$[10\bar{1}]_\beta \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.3	$(1\bar{1}0)_\gamma \parallel (101)_\beta$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\beta$	V.B ₁
	$[10\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.4		$[11\bar{1}]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\beta$	V.B ₂
$(0\bar{1}\bar{1})_\beta \parallel (110)_\gamma$	$[01\bar{1}]_\beta \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.5	$(\bar{1}\bar{1}0)_\gamma \parallel (101)_\beta$	$[11\bar{1}]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\beta$	V.C ₁
	$[01\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.6		$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\beta$	V.C ₂
$(0\bar{1}1)_\beta \parallel (110)_\gamma$	$[0\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.7	$(\bar{1}\bar{1}0)_\gamma \parallel (101)_\beta$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\beta$	V.D ₁
	$[0\bar{1}\bar{1}]_\beta \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\gamma$	V.8		$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\gamma \parallel [10\bar{1}]_\beta$	V.D ₂

Table 5.2 – Relations d'orientation cristallographiques pour chaque variant pour la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$. Ces orientations sont représentées en Fig. 5.12.

Partant d'une orientation γ -Sn, on peut former par cette relation d'orientation 8 nouvelles orientations en phase β -Sn. Il existe 2 plans $(110)_\gamma$ distincts avec 2 directions $[1\bar{1}\bar{1}]_\gamma$. Cela produit 4

orientations. Une rotation de 180° autour de la direction $[\bar{1}01]_\beta$ permet d'obtenir la même relation d'orientation mais une orientation de grain différente (voir Fig. 5.11-(c)), ce qui double le nombre d'orientations accessibles. Partant d'une orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ en phase γ -Sn, nous obtenons les orientations β -Sn telles que représentées par les figures de pôles de la Fig. 5.12-(b).

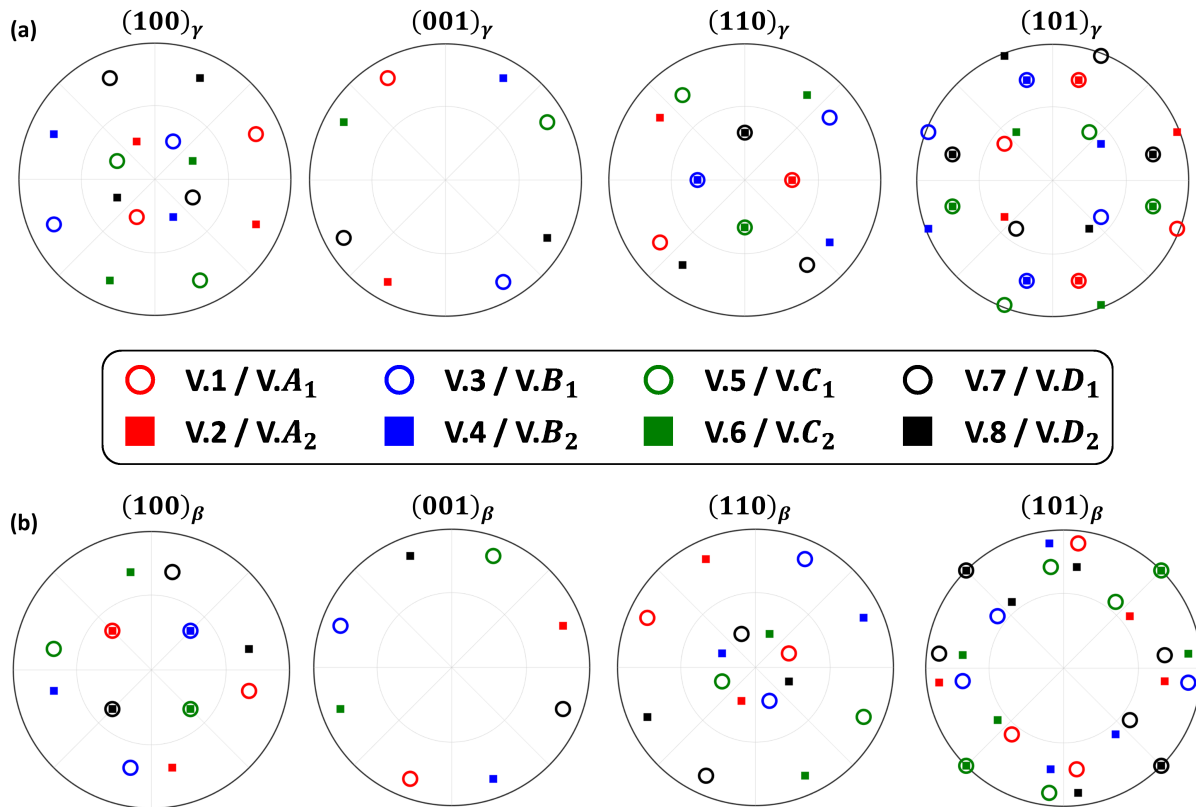


Figure 5.12 – Figures de pôles (a) pour les 8 variants de γ -Sn partant d'une orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ de β -Sn; (b) pour les 8 variants de β -Sn partant d'une orientation $(0^\circ, 0^\circ, 0^\circ)$ de γ -Sn.

Ainsi, on peut attribuer des numéros de variants aux orientations γ -Sn formées lors du cycle 2 :

- γ_A est le variant V.2 issu de l'orientation β_2 ,
- γ_B est le variant V.3 issu de l'orientation β_2 ,
- γ_C est le variant V.4 issu de l'orientation β_2 ,
- γ_D est le variant V.4 issu de l'orientation β_3 ,
- γ_E est le variant V.8 issu de l'orientation β_3 .

5.5.2 . Mécanisme de transition associé à la relation d'orientation

Nous allons maintenant nous intéresser un peu plus en détail au mécanisme associé à cette relation d'orientation. Au moment de la transition (10.8 GPa), nous avons : $a_\beta = 5.569 \text{ \AA}$, $c_\beta = 3.0267 \text{ \AA}$ et $a_\gamma = 3.694 \text{ \AA}$, $c_\gamma = 3.37 \text{ \AA}$ [109].

Pour décrire le passage de la phase β -Sn à la phase γ -Sn, nous avons décomposé la transformation en différentes étapes comme représenté sur la Fig. 5.13. Dans un premier temps, les atomes situés sur les arêtes à $0.25c_\beta$ et $0.75c_\beta$ vont se placer dans le plan $(101)_\beta$. Ce déplacement collectif a une norme de $0.25c_\beta$, soit environ 0.757 \AA (Fig. 5.13-(a)).

Dans le plan $(101)_\beta$, on peut définir les atomes qui formeront le futur plan $(110)_\gamma$ (Fig. 5.13-(b)).

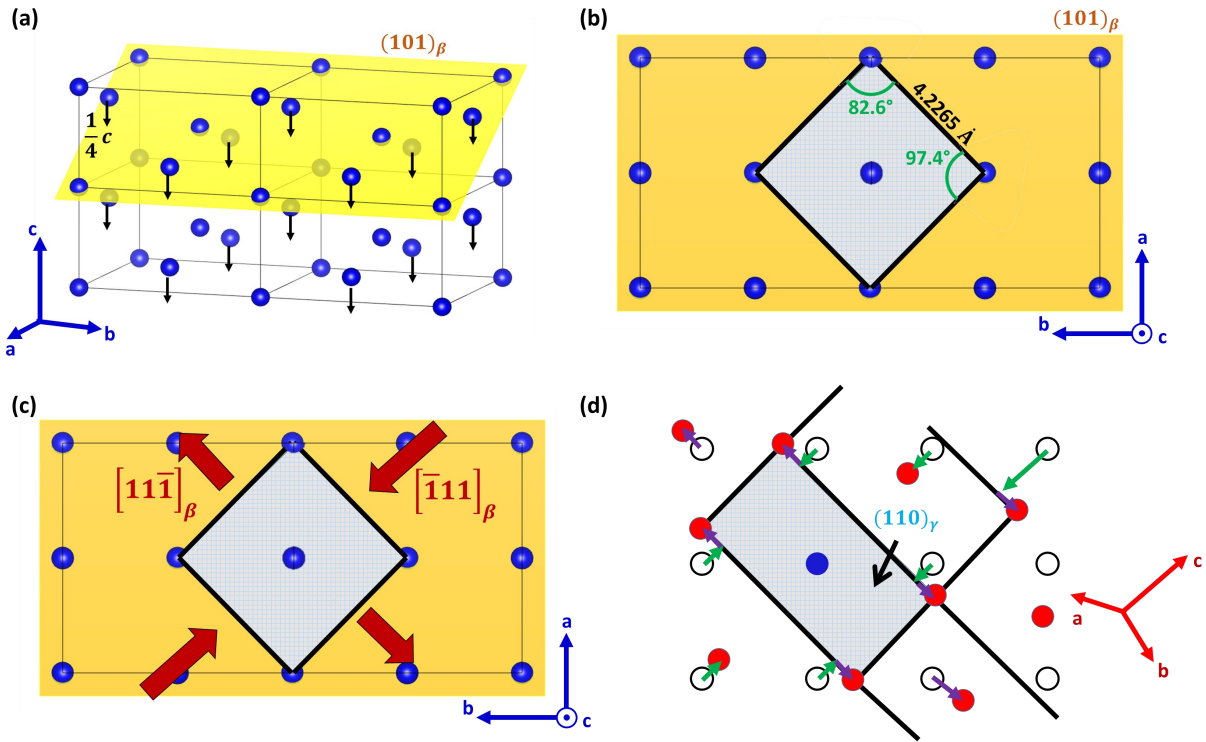


Figure 5.13 – Représentation schématique des différentes étapes nécessaires pour la formation d'une structure bct (γ -Sn) à partir d'une structure quadratique centrée double (β -Sn). (a) Les atomes situés hors des plans $(101)_\beta$ subissent une translation pour venir dans le plan. (b) Vue dans le plan $(101)_\beta$ après translation. La partie grisée sert de base pour le futur plan $(110)_\gamma$. (c) Pour obtenir les bons paramètres de maille, une compression dans la direction $[\bar{1}11]_\beta$ et une dilatation dans la direction $[11\bar{1}]_\beta$ sont réalisées comme indiqué par les flèches rouges. (d) Formation de la structure bct. Les flèches vertes/violettes indiquent les déplacements des atomes lors de la compression/extension. Les cercles vides/pleins sont les anciennes/nouvelles positions des atomes de la mailles β -Sn/ γ -Sn.

Ils forment un carré de côté 4.6625 Å légèrement distordu. Les angles sont en effet de 97.4° et de 83.6°. Pour obtenir les bons paramètres de mailles et la bonne dimension du plan $(110)_\gamma$, une compression dans la direction $[\bar{1}11]_\beta$ et une dilatation dans la direction $[11\bar{1}]_\beta$ sont nécessaires (Fig. 5.13-(c)). Les déplacements atomiques sont assez faibles : pour les atomes proches du centre, la compression est de ~ 0.43 Å et l'extension est de ~ 0.5 Å. Tous ces déplacements permettent de former une structure bct (γ -Sn) dans le respect de la relation d'orientation proposée ci-dessus (Fig. 5.13-(d)). Il est à noter que nous proposons ici des étapes qui ne permettent pas d'obtenir des angles droits. Un déplacement supplémentaire des atomes serait nécessaire pour obtenir les angles droits. L'amplitude de ce déplacement n'a pas été déterminée.

Pris individuellement, les déplacements nécessaires sont inférieurs à ceux du mécanisme de Katzke. Il se pourrait donc que ce mécanisme soit moins coûteux énergétiquement à mettre en oeuvre. Toutefois, il apparaît uniquement après la première compression (après un mécanisme de Katzke donc). Nous n'avons pas assez de données pour pouvoir expliquer cela pour le moment.

5.6 . Perspectives

Si cette étude met en évidence un nouveau mécanisme martensitique possible pour les transitions $\beta \leftrightarrow \gamma$ de l'étain, elle pose aussi plusieurs questions qui devraient motiver de futurs travaux.

Il semble que les conditions, et donc probablement le mécanisme de la transformation soit sensible à la microstructure initiale de l'échantillon (ici prédéformé/non-déformé). Ceci pourrait être lié à notre observation que le mécanisme de transformation est différent pour le premier cycle de transformation et les suivants : la première transformation a nécessairement modifié la microstructure de l'échantillon. L'effet mémoire, observé pour d'autres transitions martensitiques comme celle du fer, n'apparaît ici qu'après le premier cycle. Il serait important de répéter cette expérience sur des échantillons dont la microstructure serait mieux contrôlée.

Nous ne savons encore que peu de choses sur la microstructure induite par la transformation. Le mécanisme proposé possédant plusieurs variants, il pourrait induire une multiplication des orientations cristallines au fur et à mesure que l'on cycle la transition. Ce n'est pas ce que nous observons, mais c'est peut-être lié à la petite taille, ou à la forme des échantillons étudiés. Il serait intéressant d'étudier cette transition sur un échantillon plus étendu, et d'effectuer une cartographie à haute pression des orientations. Cela permettrait d'obtenir des informations sur une éventuelle sélection de variants, sur la taille des cristallites transformés, etc. Pour finir, cette transition se produit dans un domaine qui est atteignable par des presses type Paris-Edimbourg, on pourrait donc tenter de confirmer ce mécanisme pour des échantillons de taille beaucoup plus grande et des conditions de pressurisation (très) différentes.

Le fer, un matériau modèle pour l'étude du couplage transition de phase, maclage et plasticité

Nous avons proposé un nouveau mécanisme martensitique pour la transition à basse pression de l'étain. Ce dernier n'ayant jamais été reporté dans la littérature, il ouvre de nombreuses questions qui interviennent nécessairement dans l'analyse des transitions de phase. En particulier, quel pourrait être le rôle des autres mécanismes d'accommodation des contraintes pour cette transition. Si plusieurs études seront nécessaires avant d'aborder ce type de questions dans l'étain, elles sont d'actualités pour d'autres matériaux dont les mécanismes de transition sont mieux connus, à l'instar du fer. Nous cherchons dans ce matériau à comprendre les éventuels couplages entre mécanismes d'accommodation. Pour y parvenir, nous avons notamment développé et montré la faisabilité d'une méthodologie de cartographie d'orientations à haute pression.

Le fer (numéro atomique $Z = 26$) est le constituant principal du noyau terrestre et est également largement utilisé en tant que constituant principal d'alliages dans l'industrie. Fe appartient aux métaux de transitions. C'est un excellent conducteur thermique et il possède une ductilité assez importante en conditions ambiantes. Son riche diagramme de phase peuplé de phases à la cristallographie simple en fait un bon cas d'étude pour l'étude des transitions de phases sous pression, tout en apportant une contribution significative à la géophysique et à l'étude des intérieurs planétaires. Par conséquent, les polymorphismes du fer induits par la pression et la température ont suscité un vif intérêt [7, 10, 128-136]. De nombreuses questions quant aux mécanismes impliqués dans ces transitions et les microstructures associées sont toujours en cours d'études.

Ce chapitre est dédié à la description du diagramme de phase (P,T) du fer et de ses variétés allotropiques. Une description des mécanismes envisagés dans la littérature pour expliquer les différentes transitions est proposée. L'étude que nous avons menée pour répondre aux différents questionnements qui perdurent autour de ces transition est finalement présentée.

6.1 . Diagramme de phase du fer

Le diagramme de phase du fer est bien connu jusqu'à ~ 330 GPa et ~ 6000 K. Dans le domaine des pressions modérées ($P < 20$ GPa), le diagramme de phase du Fer a notamment été synthétisé en 1982 par Swartzendruber [137]. Il est important de noter que dans cette synthèse, le point triple α - γ - ϵ n'est pas bien localisé. Il est reporté à 10.5 GPa/753 K, alors que plusieurs études ultérieures le placent

CHAPITRE 6. LE FER, UN MATÉRIAU MODÈLE POUR L'ÉTUDE DU COUPLAGE TRANSITION DE PHASE, MACLAGE ET PLASTICITÉ

à ~ 8.7 GPa/750 K [134, 138-140]. Une étude plus récente a permis de caractériser le diagramme de phase jusqu'à 200 GPa [141]. On peut trouver des mesures statiques jusqu'à ~ 330 GPa [142]; des mesures sous choc ont permis d'atteindre jusqu'à 350 GPa/6800 K [143-145] et une étude a atteint 550 GPa/8000 K [146]. Deux diagrammes de phases (dans la zone des pressions modérées où les transitions de phases ont lieu, et dans le domaine des très hautes pressions) sont représentés sur la figure 6.1.

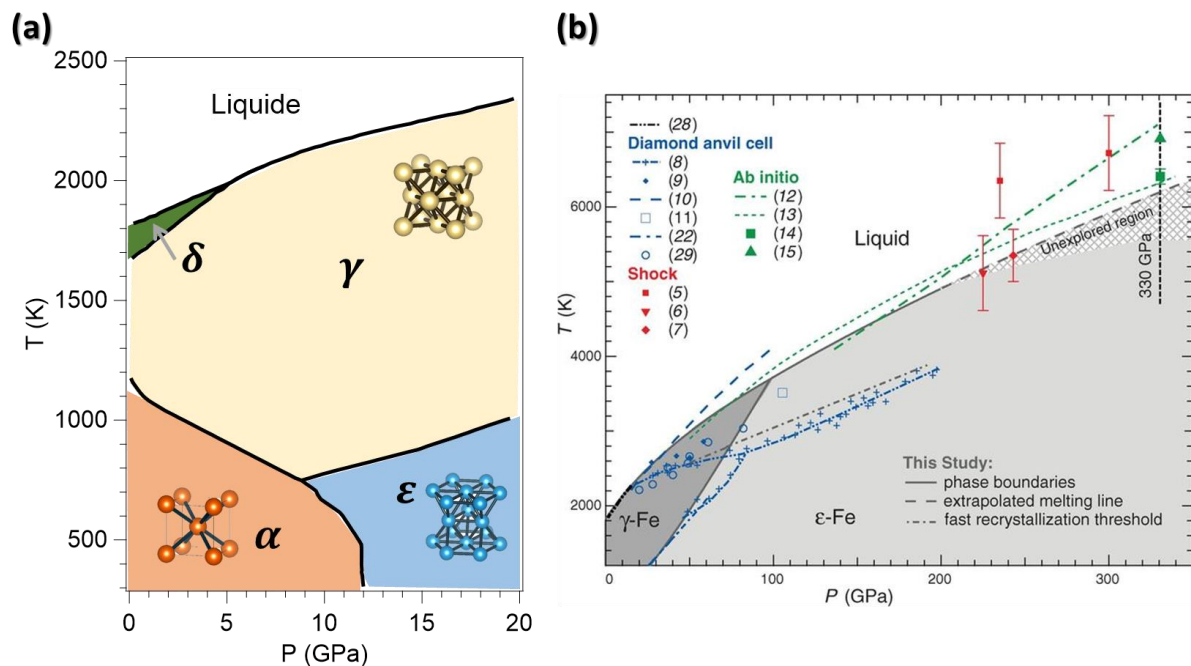


Figure 6.1 – (a) Diagramme de phase du fer dans le domaine des pressions modérées ($P < 20$ GPa) adapté de [134, 137]. Les structures cristallines pour les trois phases d'intérêt sont représentées. (b) Diagramme de phase du fer jusqu'à 330 GPa extrait de [141]. Les températures commencent à 1200 K.

Différentes variétés allotropiques du fer existent en fonction des conditions de pression et de température. En conditions ambiantes, le fer est dans sa phase stable, la phase α . α -Fe cristallise dans une structure cubique centrée bcc (body centered cubic) de groupe d'espace $Im\bar{3}m$. Cette phase présente un caractère ferromagnétique. Deux transitions peuvent être obtenues à partir de cette phase stable : en augmentant la température, α -Fe transite vers une structure cubique à faces centrées fcc (face centered cubic) de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, que l'on nomme γ -Fe ; en augmentant la pression, α -Fe transite vers une structure hexagonale compacte hcp (hexagonal close-packed) de groupe d'espace $P6_3/mmc$, la phase ϵ -Fe.

A pression ambiante, α -Fe se transforme en γ -Fe autour de ~ 1180 K, et cette transition est observée jusqu'au point triple α - γ - ϵ situé à 8.7 GPa et 750 K [134]. La transition $\gamma \rightarrow \alpha$ a beaucoup été étudiée à pression ambiante [10, 130, 133]. Concernant la transition inverse, des travaux récents tendent à proposer un mécanisme plutôt reconstructif pour cette transition [133, 135, 136]. Sa nature exacte demeure sujette à débat [129, 132, 133, 135, 136]. Les conditions de transformation (température et vitesse de transition) semblent avoir d'importants effets sur le mécanisme de la transition [130, 133]. γ -Fe demeure stable jusqu'à la fusion sur un large domaine de pression (compris entre 5.2 GPa et ~ 100 GPa).

Autour de 1700 K et entre 0 et 5.2 GPa, on observe un petit domaine de stabilité d'une phase δ qui possède, comme la phase α , une structure bcc.

L'augmentation de la pression à partir de l'ambiante fera transiter α -Fe vers ϵ -Fe aux alentours de 15 GPa. La compression statique couplée au chauffage laser en CED a permis de montrer que la phase ϵ demeure stable sur un large domaine de pression/température (jusqu'à ~ 200 GPa/3700 K [131, 141], et jusqu'à 337 GPa/5700 K [142]). Des conditions de pression/température plus importantes ont pu être atteintes lors de compressions dynamiques (par choc). En particulier, les travaux de Yoo et al. [144], de Nguyen et al. [145] ont permis de détecter la fusion pour les conditions qui règnent dans le noyau terrestre. Les études de Ping et al. [146] et de Kraus et al. [147] ont permis d'atteindre la fusion jusqu'à 550 GPa et au niveau du TPa respectivement. Avant fusion, seule la phase ϵ -Fe est observée.

6.2 . Mécanismes de transition martensitiques

Nous allons nous intéresser aux différents mécanismes martensitiques proposés pour les transitions entre fcc, bcc et hcp dans la littérature appliquées au cas du fer. A chaque mécanisme correspond une RO. Les RO proposées proviennent directement des observations expérimentales. Un critère est mis en avant pour évaluer la plausibilité d'un mécanisme, il s'agit généralement de minimiser les déplacements atomiques pour changer de structure atomique.

6.2.1 . Transition d'une structure fcc à bcc

Plusieurs relations d'orientation et mécanismes ont pu être proposés pour les transitions entre les phases fcc et bcc. Historiquement, le premier mécanisme a été suggéré en 1924 par Bain [148]. Une représentation schématique de la relation d'orientation ainsi que les opérations nécessaires pour obtenir la phase bcc à partir de la phase fcc sont disponibles en Fig. 6.2. La RO résultante de ce mécanisme est $(001)_{fcc} // (001)_{bcc}$ pour les plans et $[100]_{fcc} // [110]_{bcc}$ pour les directions. Le passage de la fcc vers la bcc implique une contraction de 20 % selon l'axe z et une extension de 12 % dans les deux autres directions x et y. Ce mécanisme a notamment été observé pour la formation de martensite dans les alliages Fe_3Pt [149] ou dans les aciers contenant de l'aluminium [150].

En revanche, il ne permet pas d'expliquer toutes les observations expérimentales et deux autres mécanismes ont notamment émergé : celui de Kurdjumov-Sachs (K-S) en 1930 [151], et celui de Nishiyama-Wasserman (N-W) en 1934 [152]. Ces deux mécanismes sont plus souvent observés dans la littérature pour les transitions bcc-fcc dans les alliages de fer [7, 153-156]. Les relations d'orientation obtenues par ces deux mécanismes sont schématisées en Fig. 6.2. Dans les deux cas, on observe que les plans $(111)_{fcc} // (011)_{bcc}$ sont parallèles. Une représentation schématique du cisaillement nécessaire dans le plan $(111)_{fcc}$ pour former le plan $(011)_{bcc}$ est également disponible. Les atomes sont numérotés pour une identification claire entre les deux représentations. Dans le cadre du mécanisme de N-W, la direction conservée est $[11\bar{2}]_{fcc} // [01\bar{1}]_{bcc}$. Pour celui de K-S, c'est la direction $[10\bar{1}]_{fcc} // [11\bar{1}]_{bcc}$. En conséquence, une rotation de la maille d'environ 5 degrés est nécessaire pour assurer cette coïncidence. Plusieurs plans d'habitat ont pu être proposés pour ces mécanismes [7], mais le plus récurrent est un des plans $(259)_{fcc}$.

3 variants peuvent être formés par le mécanisme de Bain, 12 par celui de K-S, et 24 par celui de N-W.

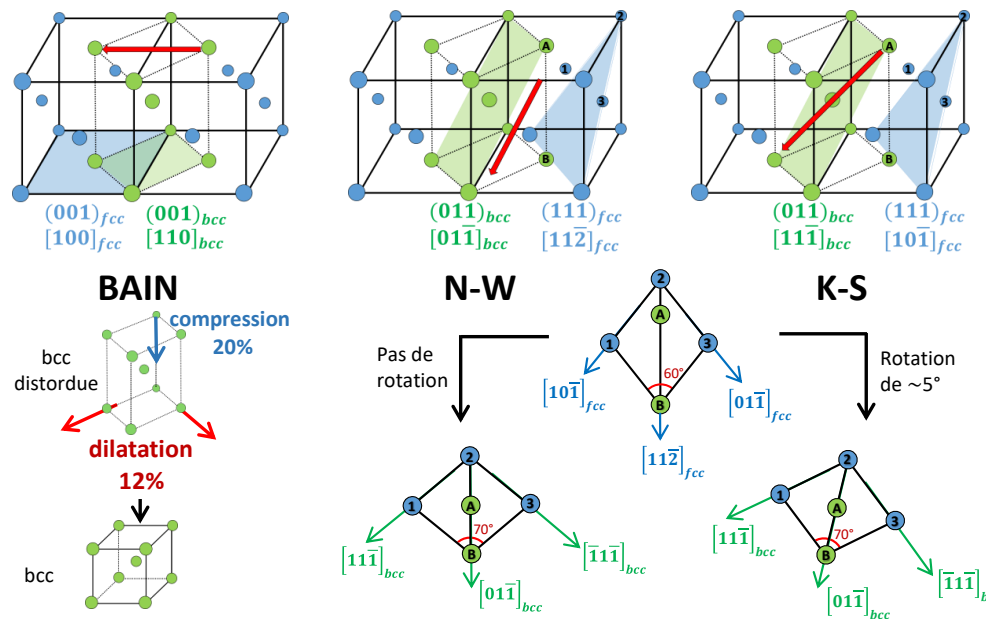


Figure 6.2 – Représentation schématique des relations d'orientations issues des mécanismes de Bain, Nishiyama-Wasserman (N-W) et de Kurdjumov-Sachs (K-S). La phase bcc (distordue) est représentée en vert dans la phase fcc (non distordue) en bleu. Les plans en vert et bleu restent parallèles au cours de la transformation. La flèche rouge indique les directions inchangées. Sous chaque représentation de la RO, les transformations nécessaires de compression/dilatation/cisaillement pour obtenir la phase bcc à partir de la fcc sont présentées.

6.2.2 . Transition d'une structure fcc à hcp

À notre connaissance, un seul mécanisme pertinent dans le cas des alliages de fer entre une phase fcc et une phase hcp est décrit dans la littérature. Ce mécanisme a été initialement proposé pour la transition entre les phases hcp et fcc du cobalt induite par la température [157]. Le plan d'habitat proposé est un des plans $(111)_{fcc} || (0001)_{hcp}$. La relation d'orientation résultante est celle de Shoji-Nishiyama pour laquelle on observe $(111)_{fcc} // (0001)_{hcp}$ pour les plans, et $[1\bar{1}0]_{fcc} // [1\bar{1}20]_{hcp}$ pour les directions [7]. La représentation schématique de cette relation est proposée en Fig.6.3-(a).

Ce mécanisme a par exemple été décrit pour le Xénon et le Krypton par Rosa et al. [158]. Il implique notamment la présence de fautes d'empilement pour produire une succession ACAC (hcp) à partir d'un empilement ABCABC (fcc) (voir Fig. 6.3-(b)).

6.2.3 . Transition d'une structure bcc à hcp

Le mécanisme de transition pertinent pour les phases α et ϵ du fer est celui initialement proposé par Burgers pour le Zirconium [159]. Un autre mécanisme est proposé par Mao et al. [160] et Basset et al. [161]. Les deux mécanismes ont été comparés notamment par Wang et Ingalls [162], mais celui de Mao et Basset ne correspond pas aux observations expérimentales. Le mécanisme de Burgers est donc le seul qui sera décrit ici. Ce mécanisme se caractérise par la relation d'orientation suivante : $(110)_{bcc} || (0001)_{hcp}$ et $[111]_{bcc} || [11\bar{2}0]_{hcp}$.

Il comprend une étape de compression le long de la direction $[001]_{bcc}$ dans le plan $(110)_{bcc}$ (voir Fig. 6.4). Les atomes de ce plan forment alors un hexagone, qui sera contenu dans le plan basal de la structure hcp, le plan $(0001)_{hcp}$. Dans l'étape de "shuffle", tous les autres plans $(110)_{bcc}$ bougent

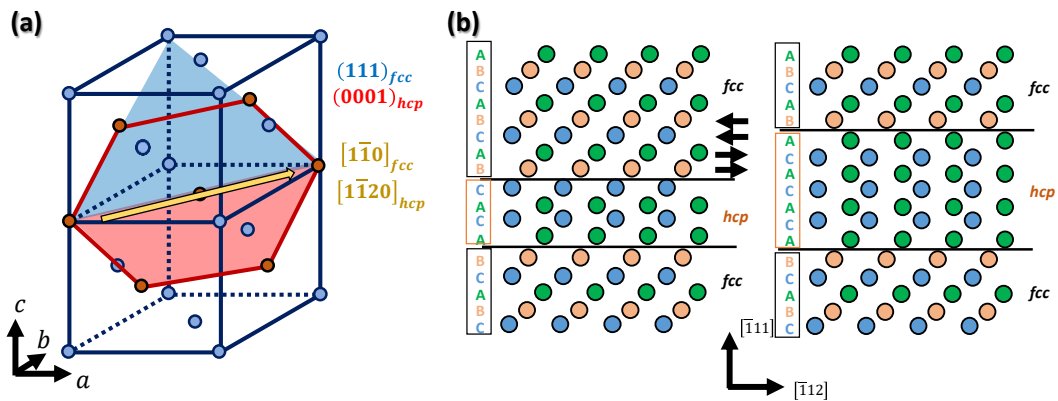


Figure 6.3 – (a) Représentation schématique de la relations d'orientation issue du mécanisme de Shoji-Nishiyama. Le plan basal de la phase hcp est représenté en rouge dans la phase fcc en bleu. Le repère est celui de la phase fcc. (b) Représentation schématique de la propagation des défauts d'empilements. A gauche : phase fcc majoritaire avec un empilement ABCABCABC. Les flèches noires indiquent le sens de déplacement des atomes pour changer de structure. A droite : Stade plus avancé de la transition (coexistence fcc/hcp). Le défaut d'empilement permet d'avoir un empilement de type ACACAC caractéristique d'une phase hcp.

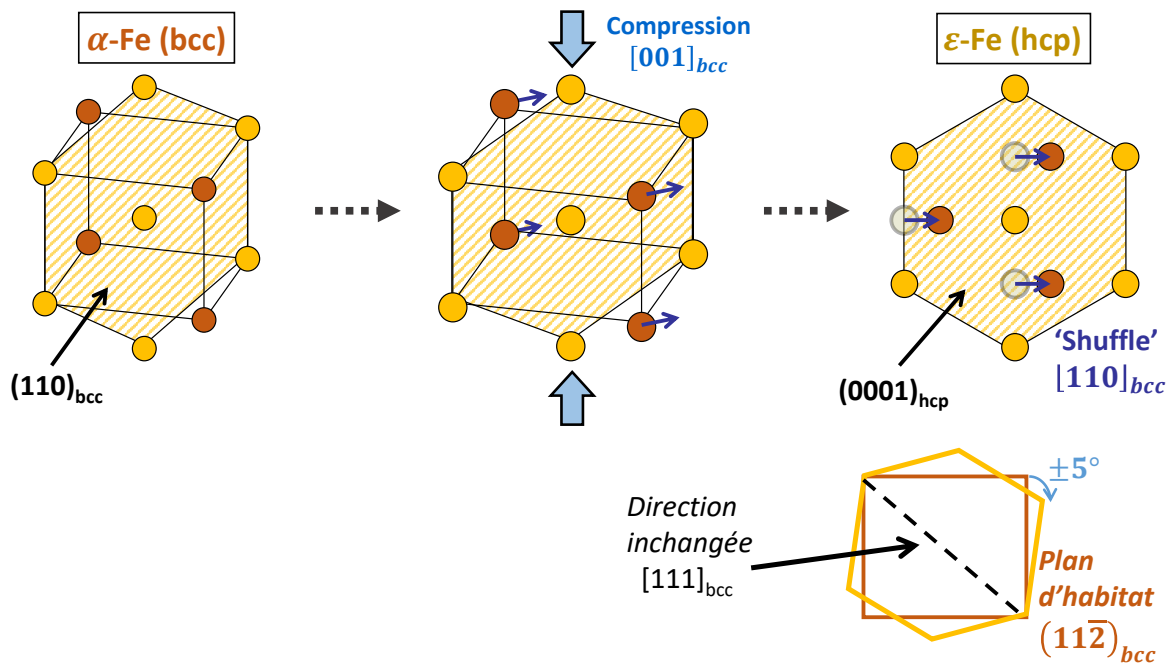


Figure 6.4 – Représentation schématique du mécanisme de Burgers dans le cadre de la transition $\alpha \rightarrow \epsilon$ du fer.

dans la direction $[\bar{1}10]_{bcc}$ pour former la structure hexagonale compacte. La cinétique peut aussi être décrite par un cisaillement selon une direction $[111]$ [163].

Dans une structure bcc, il existe six plans (110) équivalents. Par conséquent, en partant d'une seule orientation en phase bcc, on peut obtenir six variants en phase hcp. Plusieurs plans d'habitat

été observés pour le mécanisme de Burgers [7]. Pour le fer pur, il semblerait que ce plan soit proche d'un des plans $(1\bar{1}2)_{bcc} || (10\bar{1}0)_{hcp}$ [135, 164, 165]. Avoir un tel plan inchangé lors de la transition implique une condition supplémentaire : à la fin de la transition, une rotation de la maille de $\pm 5.3^\circ$ autour de l'axe \bar{c} du cristal hcp est nécessaire. La conséquence de cette rotation est la division de chaque variant en deux, amenant ainsi le total à 12. Partant d'une orientation α -Fe, il est possible de former jusqu'à 12 orientations ϵ -Fe différentes.

Si l'on applique ce mécanisme à de nombreux grains, ils vont se déformer chacun différemment et de fortes contraintes déviatoriques vont apparaître. Elles doivent alors être relaxées à l'aide d'un mécanisme de déformation, qui peut être de la plasticité par mouvement de dislocations ou du maclage.

Dans le cas inverse, i.e. le passage de la phase hcp vers la phase bcc, 3 orientations α peuvent être obtenues à partir d'une orientation ϵ .

La transition $\alpha \rightarrow \epsilon$ du fer a été plutôt bien caractérisée *in situ* en utilisant les compressions dynamiques [166-169] et statiques [135, 163-165, 170-174] (en CED ou en tomographie en presse Paris-Edimbourg). Des mesures magnétiques ont également permis de mettre en évidence un changement dans l'ordre magnétique [175]. Elle a été qualifiée de martensitique pour la première fois par Giles et al. [176] en 1971. Cette classification provient de l'importante hystérésis entre les transformations directe et inverse. Au fil des années, les études se sont succédées pour déterminer la relation d'orientation et le plan d'habitat pour cette transition martensitique. La RO est proposée en 2004 dans les travaux de Merkel et al. [170] et en 2008 dans les travaux de Miyagi et al. [171] et correspond à celle proposée initialement par Burgers pour le Zirconium [159]. Le plan d'habitat est proposé en 2013 par Wang et al. [2] sur la base d'observations *ex situ* d'échantillons de fer ayant partiellement transité vers la phase ϵ : il s'agit d'un plan $(1\bar{1}2)_{bcc} || (10\bar{1}0)_{hcp}$. Une étude par DRX en CED en conditions hydrostatique sur monocristal a permis de s'affranchir de tous facteurs annexes (microstructures initiales, contraintes déviatoriques etc.) et de confirmer le mécanisme (voir Fig.6.5-(a)) [164]. Par ailleurs, en 2020, Boulard et al. [135] arrivent à observer *in situ* la croissance de phase ϵ -Fe au sein d'un monocristal de α -Fe. La croissance s'effectue dans un premier temps via la formation de plaquettes (voir Fig.6.5-(b)), puis par croissance de grains. Ces observations rejoignent les conclusions faites en CED, et permettent de confirmer un plan d'habitat proche de $(112)_{bcc}$ pour cette transition.

6.3 . Sélection de variants pour le mécanisme de Burgers

Une question récurrente revient concernant ce mécanisme dans la littérature et reste la source principale d'incertitudes : le mécanisme de Burgers est-il complet (tous les variants sont observés), ou y a-t-il une sélection de variants ? Par sélection de variants, il faut comprendre ici que seuls certaines orientations parmi les 12 prédites par le mécanismes de Burgers sont produites lors de la transition. Ce débat reste ouvert dans la littérature puisque selon les conditions expérimentales (compression dynamique ou statique), la nature de l'échantillon initial (monocristal ou polycristal) ou encore les conditions de pressurisation (hydrostatique ou non-hydrostatique), différentes observations sont faites.

Une nette sélection de variants est observée lors d'expériences en compression dynamique et sous choc, notamment dans les travaux de Kalantar et al. [166] et de Hawreliak et al. [167-169]. Cette sélection de variants se visualise en superposant les données expérimentales et simulées comme c'est le cas sur la Fig.6.6. Les positions théoriques des pics de diffraction en fonction des conditions expérimentales sont simulées et reportées sur la figure de diffraction obtenue expérimentalement. Sous choc, en compression uniaxiale, les variants qui sont formés sont favorisés par l'orientation initiale et la direction du choc. Si une direction $[001]_{bcc}$ se trouve dans l'axe du choc (l'axe c est perpendiculaire à la direction du choc ; voir Fig. 6.4), la compression dans cette direction est plus simple à mettre en

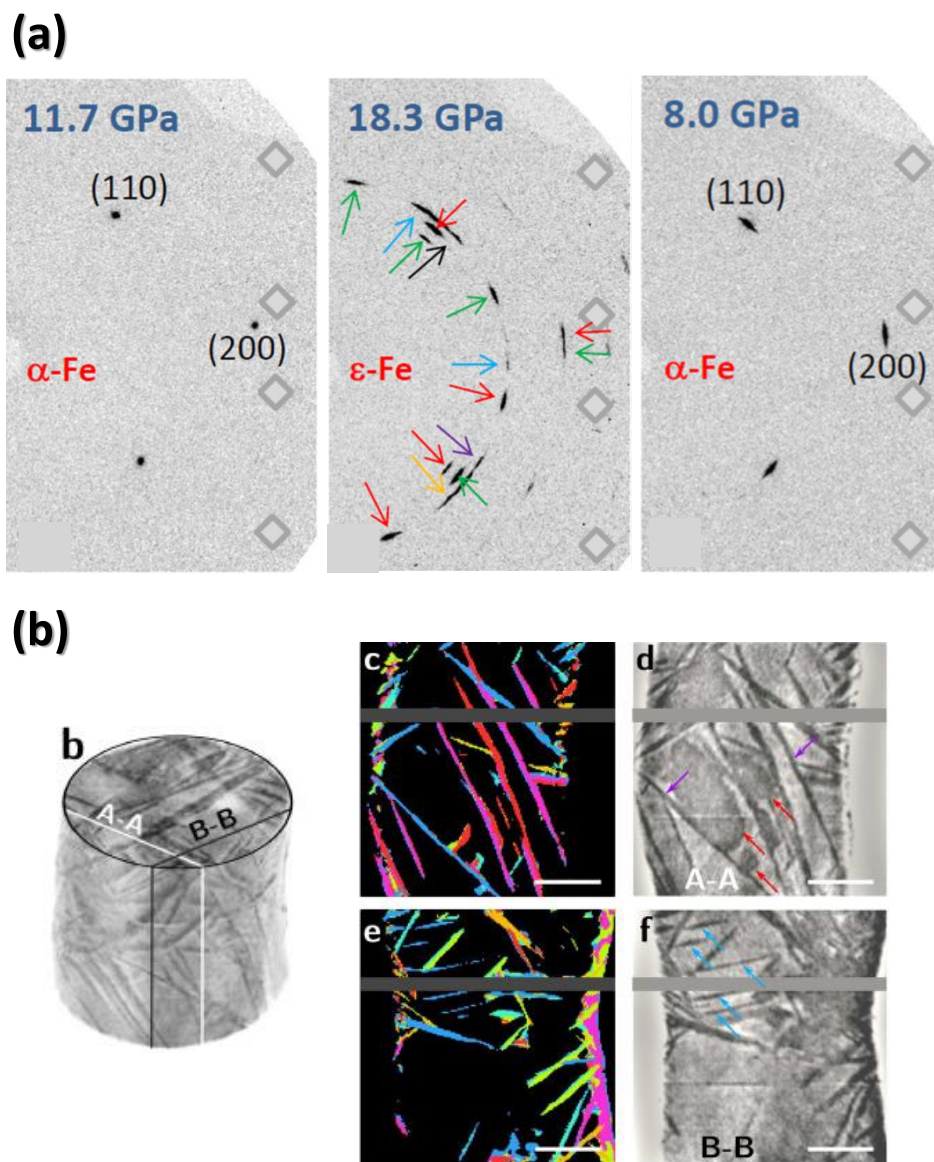


Figure 6.5 – (a) Images obtenues par DRX sur un monocristal de fer en conditions hydrostatiques (adapté de [164]). Les images sélectionnées correspondent à : avant la transition en phase α -Fe, après transition directe en phase ϵ -Fe, et après transition inverse en phase α -Fe. Les flèches indiquent les différents cristaux formés par le mécanisme de Burgers en phase ϵ . Un effet de mémoire est observé lors du retour ainsi que l'apparition de déformation plastique (étalement des pics). (b) Images issues d'une reconstruction par tomographie aux rayons X d'un échantillon de fer pour deux slices indiquées sur le volume global lors de la coexistence de phases (adapté de [135]). La phase α apparaît plus claire que la phase ϵ en raison de la différence de densité entre ces deux phases. Les flèches bleues et violettes indiquent les plaquettes formées lors de la première étape du mécanisme. Les flèches rouges indiquent la deuxième phase de croissance.

CHAPITRE 6. LE FER, UN MATÉRIAU MODÈLE POUR L'ÉTUDE DU COUPLAGE TRANSITION DE PHASE, MACLAGE ET PLASTICITÉ

oeuvre, ce qui explique la sélection de variants, comme illustré en Fig. 6.6. Le variant #1 est obtenu expérimentalement car il a son axe c perpendiculaire à la direction du choc. En revanche le variant #3 n'est pas observé en raison de la position de son axe c .

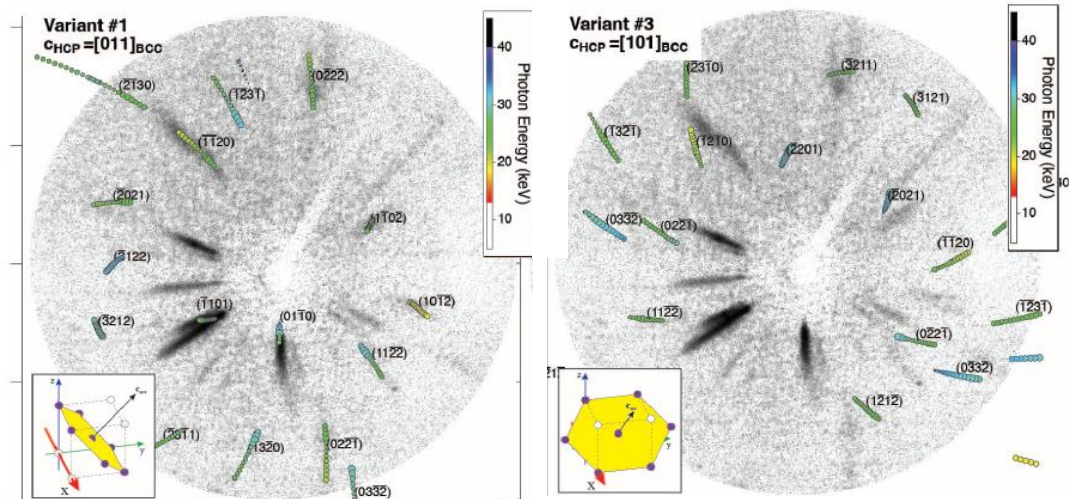


Figure 6.6 – Simulation des positions des pics de diffraction selon le mécanisme de Burgers pour 2 variants lors d'une expérience sous choc. La comparaison avec l'expérience permet de conclure à une sélection de variants : ceux qui ont l'axe c perpendiculaire à la direction du choc (comme le variant #1 sur l'image de droite) sont les seuls à se former. Extrait des annexes de [169]

Pour la compression statique, on peut trouver un mécanisme complet dans les travaux de Dewaele et al. [164] en compression hydrostatique sur monocristaux (voir Fig.6.5-(a), où chaque couleur de flèche correspond à un variant). En revanche, une sélection de variants est reportée dans les travaux de Ishimatsu et al. [163] ou ceux de Merkel et al. [165] en compression quasi-hydrostatique. Les différences principales proviennent de l'orientation initiale du monocristal (surface parallèle à la direction $[001]_{bcc}$ pour Dewaele et al. [164], et parallèle à la direction $[111]_{bcc}$ pour Ishimatsu et al. [163]) ou du polycristal (échantillon texturé avec une surface préférentiellement parallèle aux directions $[110]_{bcc}$ et $[100]_{bcc}$ pour Merkel et al. [165]). Ishimatsu et al. expliquent la sélection de variants par l'apparition d'un faible taux de contraintes non-hydrostatiques, ce qui permet d'induire une sélection. Pour expliquer les différences entre monocristal et polycristal, Merkel et al. pointent le fait que pour une compression sur un échantillon dont la surface est parallèle à $[001]_{bcc}$, tous les variants produits par le mécanisme de Burgers auront un axe c à 45° ou plus de l'axe de la cellule. Ils sont donc à peu près tous équivalents à former. Ceci n'est plus vrai dès pour une surface parallèle à la direction $[110]_{bcc}$, d'où une possible sélection. L'orientation initiale du cristal joue un rôle important dans la sélection de variants. Il apparaît donc important de pouvoir caractériser et de comprendre quels éléments de la transition $\alpha \rightarrow \epsilon$ du fer sont généraux, et lesquels dépendent des conditions expérimentales (taux de déformation, forme imposée du tenseur des contraintes, microstructure initiale ou encore taille des échantillons).





6.4 . Comparaison entre les mécanismes et microstructures induites lors des transitions $\alpha - \gamma$, $\gamma - \epsilon$ et $\alpha - \epsilon - \alpha$ du fer

Nous avons alors étudié les différentes transitions dans le fer en conditions hydrostatiques en CED. Les échantillons (monocristaux ou polycristaux contenant $\sim 4-5$ gros grains) ont été caractérisés à la fois *in situ* par DRX et *ex situ* en utilisant des mesures EBSD. En particulier, l'analyse multigrain a été exploitée pour cartographier l'échantillon sous pression. La formation de la phase ϵ -Fe à partir de la phase α -Fe (transition martensitique) par le mécanisme de Burgers induit une forte activité plastique [164, 168]. On observe un effet mémoire pour une large majorité de l'échantillon (~ 95 %) lors du retour en phase α -Fe. Les 5 % restants présentent des orientations différentes. Celles-ci sont discutées en lien avec le schéma complet du mécanisme de Burgers, mais aussi en considérant du maclage en phase ϵ -Fe qui peut se produire assez facilement pour cette structure. Cela permet notamment de caractériser et de mieux comprendre quels éléments de la transition $\alpha \rightarrow \epsilon$ du fer sont généraux. Les grains lenticulaires peuvent s'expliquer à l'aide d'un schéma de Burgers sans effet mémoire, et sans application de maclage. La plasticité importante permet cette perte locale de mémoire.

Pour limiter la plasticité formée lors de la transition α -Fe \rightarrow ϵ -Fe, nous avons envisagé un chemin de transformation différent en augmentant la température pour former la phase γ -Fe. Proche du point triple (8.7 GPa/750 K), et par un chauffage lent, la transition se produit par diffusion (mécanisme reconstructif). Puis, nous avons induit la transition γ -Fe \rightarrow ϵ -Fe en augmentant la pression. Cette transition apparaît comme martensitique, avec présence de la relation d'orientation de Shoji-Nishiyama. Cette transition implique peu de déformation plastique. Les microstructures produites par la transition directe α -Fe \rightarrow ϵ -Fe et par la transition α -Fe \rightarrow γ -Fe \rightarrow ϵ -Fe sont alors très différentes.

Ces résultats ont été regroupés dans un article intitulé "Comparison between mechanisms and microstructures of $\alpha - \gamma$, $\gamma - \epsilon$ and $\alpha - \epsilon - \alpha$ phase transitions in iron" publié dans *Physical Review B*. Cet article est reporté dans les pages suivantes. Les annexes associées à cet article sont disponibles en fin de manuscrit.

Comparison between mechanisms and microstructures of α - γ , γ - ϵ , and α - ϵ - α phase transitions in iron

Robin Fréville ^{1,2}, Agnès Dewaele ^{1,2}, Nicolas Bruzy ^{1,2}, Volodymyr Svitlyk ^{3,4}, and Gaston Garbarino³

¹CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

²Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

³European Synchrotron Radiation Facility, BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

⁴Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, Institute of Resource Ecology, 01314 Dresden, Germany



(Received 16 December 2022; revised 15 February 2023; accepted 1 March 2023; published 14 March 2023)

Iron $\alpha \leftrightarrow \epsilon$, $\alpha \rightarrow \gamma$, and $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformations have been characterized in diamond anvil cells under hydrostatic compression conditions. *In situ* x-ray diffraction of single or oligocrystals and *ex situ* SEM-EBSD measurements have been analyzed with multigrain techniques. The mechanisms of $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ transitions are martensitic, following Burgers paths which requires a high plastic activity. A memory effect of the reversion exists in the vast majority of the sample: the starting orientation of α -Fe single crystal is recovered. Small grains of α -Fe exhibit a new orientation compatible with Burgers path, possibly associated with twinning in ϵ -Fe. Close to the α - γ - ϵ -Fe triple point (8.7 GPa, 750 K), the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation occurs via diffusion and reconstruction of γ -Fe, and $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation is martensitic but involves no plasticity. As a result, the microstructures in ϵ -Fe produced by a direct $\alpha \rightarrow \epsilon$ transformation and by $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ transitions path are very different.

DOI: [10.1103/PhysRevB.107.104105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.104105)

I. INTRODUCTION

Iron is the main constituent of planetary cores and is widely used as an alloy in technological materials. Therefore its temperature- and pressure-induced phase transitions have created interest and raised many questions, especially on the involved mechanisms and the associated microstructures. Indeed, microstructures play a crucial role in determining macroscopic behavior.

At ambient conditions, Fe is stable under its α phase (body-centered cubic, bcc). Increasing the temperature initiates the formation of the γ phase (face-centered cubic, fcc) at around 1180 K. Both temperature and temperature ramp rate have a clear effect on $\alpha \leftrightarrow \gamma$ transformations mechanisms [1,2]. The reverse $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformation has been widely characterized by metallurgists. A rapid quench forms the martensite structure characteristic of hardened steels while slow cooling induces a diffusion-ruled transition (also called reconstructive), which indicates a switch between athermal (or martensitic) and thermally activated regimes [3,4]. The $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation is less studied; recent work classify it as mainly reconstructive, but its exact driving forces and nature remain debated [1,5–8]. The phase transformation is observed up to $\gamma - \alpha - \epsilon$ triple point at 8.7 GPa and 750 K [9]; it becomes a ferromagnetic to paramagnetic transformation above 2 GPa, which may have an effect on its mechanism.

A pressure increase transforms α -Fe into ϵ -Fe (hexagonal close-packed, hcp) at around 13 GPa at room temperature. The transition is established as a first-order transition, with an athermal character, and associated with changes in magnetic ordering [10–13]. Information about this transition have been collected *in situ* using both dynamic compression [14–17] and static compression, in diamond anvil cells [18–25] and

Paris-Edinburgh press [8]. Evidence point to a martensitic mechanism similar to the one proposed initially by Burgers for the bcc to hcp transition in Zirconium [26]. This means a diffusionless structural transformation in a solid with clear orientation relation (OR) between the parent and daughter phases and occasionally large plastic straining observed [4]. Uncertainties about orientation relations still exist, some studies reporting that all possible orientations are observed [8,22] while others report a selection due to uniaxial straining in the case of shock compression [14–17] or static compression [25]. Sample texture role has also been highlighted [24]. The microstructure induced by the direct transition has been monitored by tomography [8], indicating an evolution from martensitic to reconstructive character as the transition proceeds. It is important to understand which features of the α -Fe \leftrightarrow ϵ -Fe transition are general, and which are due to the specificities of the experiments, such as strain rate, stress tensor, sample starting microstructure, sample size and boundaries effects.

We report here *in situ* measurements with x-ray diffraction (XRD) of microstructures induced by bcc-fcc, fcc-hcp and bcc-hcp transitions in iron. The experiments have been carried out in diamond anvil cells, on single crystals or oligocrystals (a few single crystals) samples, which were hydrostatically compressed. Single crystal and multigrain analyses allow determining OR between phases. For $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ transitions, *post mortem* microstructural observations have also been carried out. This reveals the differences between $\alpha \leftrightarrow \epsilon$, $\alpha \rightarrow \gamma$ and $\gamma \rightarrow \epsilon$ mechanisms. Comparison with literature studies suggests that although they exhibit common features, the microstructures produced by the transitions scale with sample sizes and are sensitive to strain rate.

TABLE I. PT conditions and data acquisition parameters used during our experiments. In runs 1 and 2, numbers (4) and (7) stand for the numbers of grains in polycrystalline samples. θ_{\max} and θ_{step} are the maximum rotation angle of the DAC around a vertical axis, see Fig. 1(a), and its step.

Run	Beamline	θ_{\max}	θ_{step}	T (K)	P (GPa)	Sample type
1	ID15b	15°	2°	300	7–13	Oligocrystal (4)
2	ID15b	20°	2°	300–809	6–17	Oligocrystal (7)
3	ID27	20°	0.25°	300–802	6–15	Single crystal
4	ID27	15°	1°	300–795	6–15	Single crystal
5	ID27	15°	1°	300–817	6–10	Single crystal
6	ID27	20°	0.5°	300–793	6–12	Single crystal
7	ID27	20°	0.5°	300–800	6–9	Single crystal
8	ID27	20°	0.5°	300–790	6–20	Single crystal

II. METHODS

A. Materials

Two types of preparations were performed. A summary is provided in Table I. Single crystals and seven-crystal sample were used to study α - γ and γ - ϵ transitions, while the four-crystal sample was used in run 1 for both direct and reverse α - ϵ transitions.

The setup used to synthesize α -Fe single crystals is similar to the one used in Ref. [9]. Single crystal samples were discs of 5–20 μm thickness to 10–60 μm diameter, with the surface normal parallel to the [001] direction, cut with pulsed laser machining [22,27] from a bulk single crystal (99.98% purity, Mateck).

For oligocrystal samples, discs of about 100- μm diameter were cut with a femtosecond laser in a laminated iron foil (99,99+% purity, Goodfellow) of 10- μm thickness, which had been heat treated (1025 K during 8 hours under secondary vacuum followed by a slow cooling). The treatment induced the growth of α -Fe single crystals with sizes varying from 10 to 50 μm , as measured in SEM. Run 1 sample after preparation mainly consists of four crystals; run 2 sample consists of seven crystals.

All samples were loaded in a diamond-anvil cell (DAC) equipped with a 400- μm culet diamond size in order to cover the 0–35 GPa pressure range and a rhenium gasket, along with ruby for ambient temperature [28] or samarium for high-temperature experiments [29] as pressure gauge. Almax-Boehler diamond anvil cell design was used to ensure a wide angular opening. High temperatures were generated using a dedicated furnace [30]. The diamond anvil cell was placed in a resistive heating sleeve in an enclosure under primary vacuum (with kapton windows), which allows to reach 900 K on the sample. The sample temperature was measured with a K thermocouple placed in contact with the back of one diamond anvil. Neon was used as pressure transmitting medium. During high-temperature experiments, neon remained liquid ensuring hydrostatic conditions. At room temperature, it is solid above 4.8 GPa [31]. However, evidence of nonhydrostatic stresses in neon pressure medium have been collected only above 15 GPa, which remains quite close to the maximum pressure (17 GPa) reached during our room temperature

experiment (run 1). This maintains a low level of nonhydrostatic stress [32].

B. X-ray diffraction

Experiments were carried out at the ID15b and ID27 beamlines of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, France). Pressure and temperature were controlled with small steps (less than 1 GPa, and 10 K), especially around the expected conditions of transition. After each pressure or temperature change and after stabilization, angular dispersive x-ray diffraction (XRD) data were collected using an incident x-ray beam of $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ full width at half maximum (FWHM) spot on an EIGER detector and a wavelength of 0.4104 Å (ID15b) and an incident x-ray beam of $2.3 \times 2.6 \mu\text{m}^2$ FWHM spot on a MAR-CCD detector and a wavelength of 0.3738 Å (ID27), both calibrated using a reference CeO₂ sample. The bidimensional images were integrated using DIOPAS software [33].

Two types of data acquisition were performed: panoramic and multiexposure. Panoramic patterns are recorded while rotating the diamond-anvil cell by $\theta_c = \pm\theta_{\max}$ around a vertical axis (see Fig. 1). Multiexposure is the collection of several patterns, each obtained for a smaller rotation range. Angle steps of 0.25° to 2° allow the collection of data all along the rotation of the diamond-anvil cell between $-\theta_{\max}$ and $+\theta_{\max}$. This enables the determination of crystal orientations at each condition, and consequently of possible OR between phases during phase transformations. In run 1, at some selected pressure steps (6, 13, 14, 17, 9, and 6 GPa), data have been collected all over the sample using a $80 \times 80 \mu\text{m}^2$ grid (100 points), allowing a precise microstructural analysis.

C. Postprocessing of XRD data

Data processing was performed with the TIMEless tools software, available from the FABLE project,¹ specifically developed for the processing of DAC experiments, and GrainSpotter for grain indexing [34]. In particular, multigrain analysis, as described in Refs. [35,36], was performed to compute orientations of crystals. This method is based on the automatic detection of diffraction peaks from multiexposure data. Measurements of d spacing, azimuthal angle and rotation angle for each peak is processed and orientations of one to ~ 100 single crystals that explain the experimental peaks are suggested. It is quite fast and exhaustive [36].

The different orientations obtained with multigrain analysis are plotted in a pole figure using MTEX toolbox [37] to determine possible OR between phases. In particular, we looked for coincidences within plane orientations $((110)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$ and $[111]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$) to evidence Burgers martensitic OR for the $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ transformation as described in [22,24,38]. This mechanism can be described as follows (see Fig. 2): first, a compression in the $(110)_{\text{bcc}}$ plane along the $[001]_{\text{bcc}}$ direction. The atoms form regular hexagons that will lie in $(0001)_{\text{hcp}}$ basal planes. Then, a shuffle of every other $(110)_{\text{bcc}}$ plane in the $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{bcc}}$ direction takes place to form the hcp structure. As there exists six equivalent $(110)_{\text{bcc}}$

¹<https://github.com/FABLE-3DXRD/TIMEless>

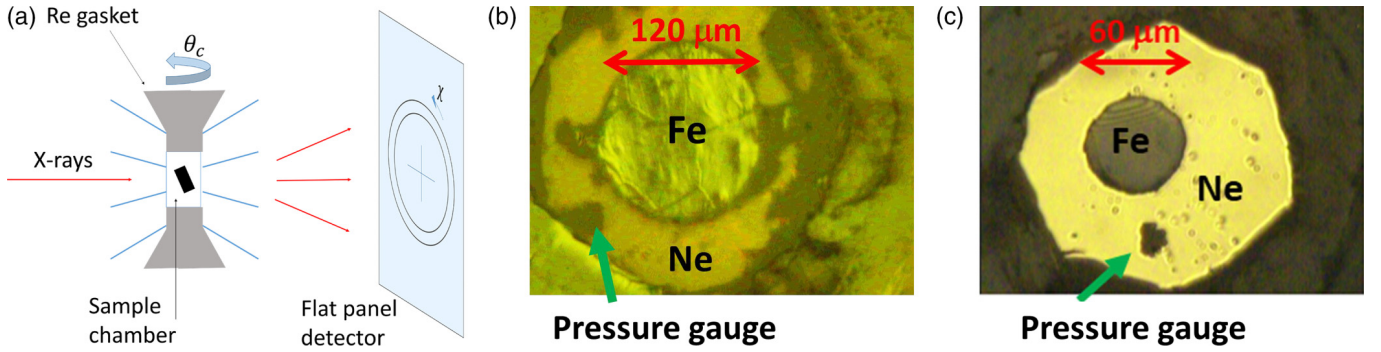


FIG. 1. (a) Experimental angular dispersive x-ray diffraction setup. (b) Picture of run 1 sample loaded in a DAC. (c) Picture of run 3 sample loaded in a DAC.

planes in a bcc structure, six different hcp crystals, called variants, can be obtained from one bcc orientation. Applying this mechanism to numerous grains will induce strong deviatoric stresses that must be relaxed through plastic activity or any other deformation mechanism. To limit atomic displacements one $(1\bar{1}2)_{\text{bcc}} // (10\bar{1}0)_{\text{hcp}}$ plane (called habit plane) is left unchanged during the phase transformation [8,22,24]. Consequently, a rotation of $\pm 5.3^\circ$ around the \bar{c} axis is experienced by the crystal, and splits each previous hcp crystal into two distinct possible orientations which correspond to two different habit planes. Starting from a single α -Fe orientation, Burgers mechanism provides 12 distinct hcp crystal orientations as presented in Table II; the convention used is the same as in Ref. [24].

During reversion, using the same Burgers OR, one hcp orientation can produce six bcc orientations. However, it has been reported that a single crystal recovers its initial orientation after one $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ cycle, which has been called a memory effect in the reverse transition mechanism [22]. Here, we call this behavior ‘‘Burgers mechanism with memory effect.’’

D. EBSD

In order to characterize *ex situ* the evolution of grain orientations, electron back scattered diffraction (EBSD) maps were collected on run 1 sample before and after experiment using a MIRA3 TESCAN SEM equipped with an Oxford Symmetry 2 EBSD detector at an acceleration voltage of 20 kV and with an indexation step size of 0.5 μm . Orientations are exported

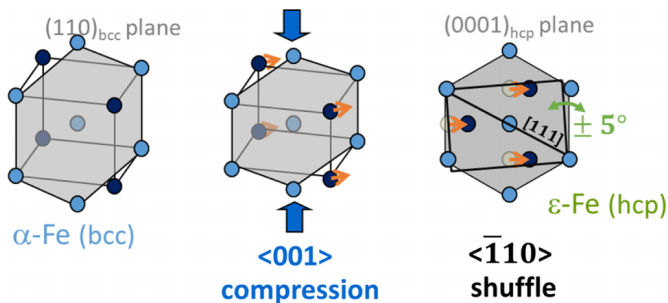


FIG. 2. Schematic representation of Burgers mechanism, with compression and shuffle steps. The unchanged direction $[111]$ belonging to the habit plane is indicated.

as Euler angles with a Bunge convention [39]. EBSD raw data were processed using the MTEX toolbox [37]. It is used in particular for the computation of grain boundaries and grain mean orientations.

III. $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ TRANSITION

A. Transformation conditions

Bidimensional panoramic XRD patterns were azimuthally integrated in order to determine phase fractions and measure lattice parameters. Figure 3(a) shows the typical evolution of the integrated patterns during the loading-unloading cycle in the largest grain in Run 1 sample (300 K). α -Fe and ϵ -Fe peaks can be easily identified. Phase relative fractions have been estimated using the intensity ratio between $(002)_{\text{bcc}}$ and $(10\bar{1}2)_{\text{hcp}}$ peaks. Figure 3(b) presents the evolution of ϵ -Fe fraction during the experiment with a direct comparison with literature [22,24].

The onset of the direct $\alpha \rightarrow \epsilon$ transition is found at 13.1 ± 0.5 GPa and the transition is almost completed at 17.0 ± 0.5 GPa. This range of transformation pressures is consistent with previous XRD studies on a single crystal loaded in neon [22] or a laminated foil loaded in helium [24]. Their respective transition pressure onsets are reported at 13.8 GPa and

TABLE II. Crystallographic definition of the 12 variants obtained during the bcc to hcp phase transition as described by Burgers mechanism. The nomenclature is the same as in [24]. Variants b are obtained by a rotation of 10.6° of variants a around \bar{c} axis.

Plane	Direction	Variant
$(110)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$	$[1\bar{1}1]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V1.a
	$[\bar{1}11]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V1.b
$(\bar{1}10)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$	$[11\bar{1}]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V2.a
	$[111]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V2.b
$(101)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$	$[11\bar{1}]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V3.a
	$[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V3.b
$(011)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$	$[11\bar{1}]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V4.a
	$[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V4.b
$(\bar{1}01)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$	$[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V5.a
	$[111]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V5.b
$(0\bar{1}1)_{\text{bcc}} // (0001)_{\text{hcp}}$	$[\bar{1}11]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V6.a
	$[111]_{\text{bcc}} // [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{hcp}}$	V6.b

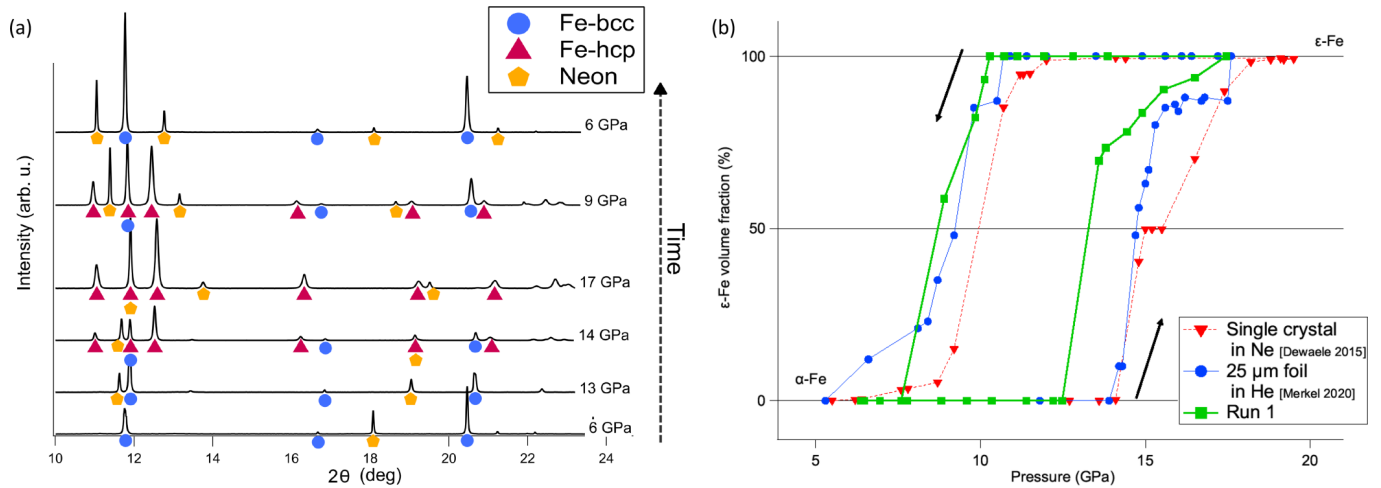


FIG. 3. (a) Evolution of XRD patterns during run 1. 1D patterns are obtained by azimuthal integration of the XRD images inside the largest grain in the sample. (b) Fraction of ϵ -Fe in run 1. It has been estimated using the intensity ratio between $(002)_{\text{bcc}}$ and $(10\bar{1}2)_{\text{hcp}}$ peaks. Literature data are also plotted as blue circles for an untreated foil [24], and as red triangles for a single crystal [22].

14.0 GPa. This is slightly higher than in our experiment but the difference can be due to the different sample preparation (heat treatment in our sample). Note the large pressure difference between 50% and complete $\alpha \rightarrow \epsilon$ transformation (~ 3 GPa) for all runs represented in Fig 3.

The reverse $\epsilon \rightarrow \alpha$ transition starts at 10.3 ± 0.5 GPa and finishes at 6.9 ± 0.5 GPa. Both hysteresis and α - ϵ coexistence domain are in agreement with results from the literature [22,24], as well as the fact that a small amount of bcc phase remains at high pressure. The start of the $\alpha \rightarrow \epsilon$ transition is sensitive to starting sample microstructure and pressuring conditions; $\epsilon \rightarrow \alpha$ is less sensitive.

B. Microstructure in α -Fe and ϵ -Fe

EBSD mappings and SEM observations were performed before loading run 1 sample in the DAC. They are displayed in Fig. 4. Grain boundaries are highlighted in order to visualize the four main grains. Nonindexed area (with no color on EBSD maps) are caused either by the presence of small stripes or dust on the surface. EBSD orientation maps show that the sample exhibits preferred orientations as a result of rolling process. We identify four large and undeformed grains, with the $[100]$ direction almost parallel to the normal of the sample, which is also the compression axis in the DAC.

After experiment, the same measurements were performed. Grain boundaries are almost unchanged and overall orientation is preserved all over the surface [22] (Fig. 4). However, continuous orientation gradient (orientation variations up to 5° inside the same grain) within grains evidence a higher level of mosaicity than before the experiment. Plastic strain may account for the surface upheavals on Fig. 4(b).

A direct observation of plasticity using image plates obtained by XRD shows an acute broadening of peaks due to the transition [Fig. 5(a)]. In particular, a qualitative analysis can be performed through the evolution of a diffraction spot from α -Fe integrated along the azimuthal angle χ [Fig. 5(b)]. During loading, from 6 to 13 GPa (just before transition), diffraction spots remain intense and circular, typical of a high

quality single crystal. As soon as the transformation begins, they widen to $\sim 3^\circ$ FWHM along the azimuthal and rotation of the cell angles. This width is preserved during unloading. This peak enlargement is consistent with the mosaicity observed on recovered samples and with other measurements performed on single crystals under static or shock compression [16,22].

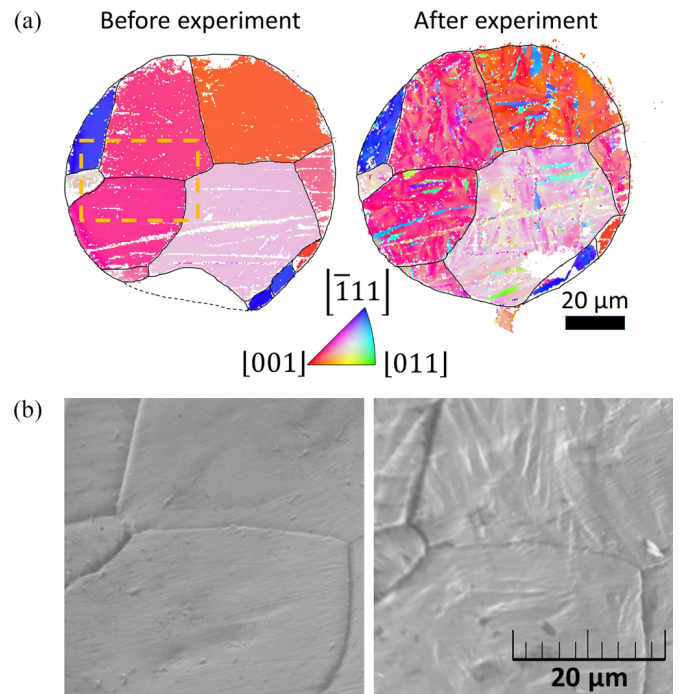


FIG. 4. (a) EBSD maps of run 1 sample before and after experiment. Orientations are color-coded according to the adjacent key z -axis inverse pole figure. Grain boundaries are marked by black lines. White areas correspond to nonindexed data (due to local deformation, dust or small stripes). (b) SEM images of the sample before and after the experiment: zoom in the area indicated by orange box in (a). Roughness with shape of lenticular grains is observed after the experiment.

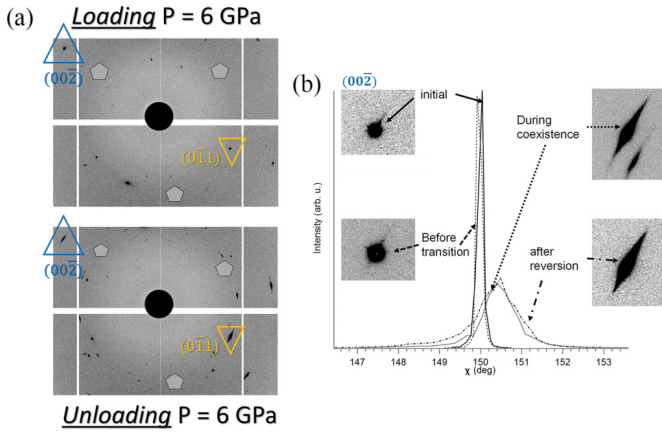


FIG. 5. (a) XRD images of α -Fe before and after $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ transformation at the same location on run 1 sample and at 6 GPa. $(00\bar{2})$ and $(0\bar{1}1)$ peaks of the same crystals are indicated. (b) Profile in χ azimuthal angle of $(00\bar{2})$ peaks before transition (6 and 13 GPa), during coexistence bcc-hcp and back at 6 GPa.

Plasticity is consequently an important deformation mechanism during the transformation.

Almost 5% of the surface area presents orientations that completely differ from the starting one. These grains have a lenticular shape with a length between 4 and 20- μm and a width up to 5- μm . Note that very thin lenticular grains could fall below the resolution of the presented EBSD data. In what follows, two cases are distinguished: orientations reverting to almost the initial orientation are associated with a memory effect; the others to a loss of memory effect.

C. Memory $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ mechanism

In situ multigrain analysis allows the determination of every orientation in the ϵ phase. Then, crystal OR between parent α -Fe and daughter ϵ -Fe phases during the transition can be calculated. A schematic representation of the evolution of crystal orientations is plotted in Fig. 6 for one location in the sample.

Starting from a single α -Fe orientation, 5 ϵ -Fe orientations appear as soon as the transition begins (~ 14 GPa). As the pressure increases, another orientation is formed (variant V4.b). Every ϵ -Fe orientation can be linked to the starting one using Burgers mechanism as described above (see Methods section); they are thus variants of the martensitic transformation. During unloading, a single α -Fe orientation, which is the same as at the beginning of the experiment, is formed. Again, the reverse $\epsilon \rightarrow \alpha$ transformation presents a large transition domain, with some orientations experiencing their phase transition at 9 GPa (V4.a, V4.b, and V5.b) and the other at smaller pressures (V1.b, V3.a, and V6.b).

Figure 7(a) shows a small volume ($7 \times (3 \times 3 \times 10 \mu\text{m}^3)$) of ϵ -Fe sample with different colours for each variant. An example for the determination of variants is displayed on Fig. 7(b). We represent here two unrolled images used for the determination of variant associated with a simulated diffraction pattern. The position of the Bragg spots expected for Burgers path were simulated using the tools available in the FABLE project and are compared with measured spots. In the volume displayed in Fig. 7(a), almost all possible 12 variants

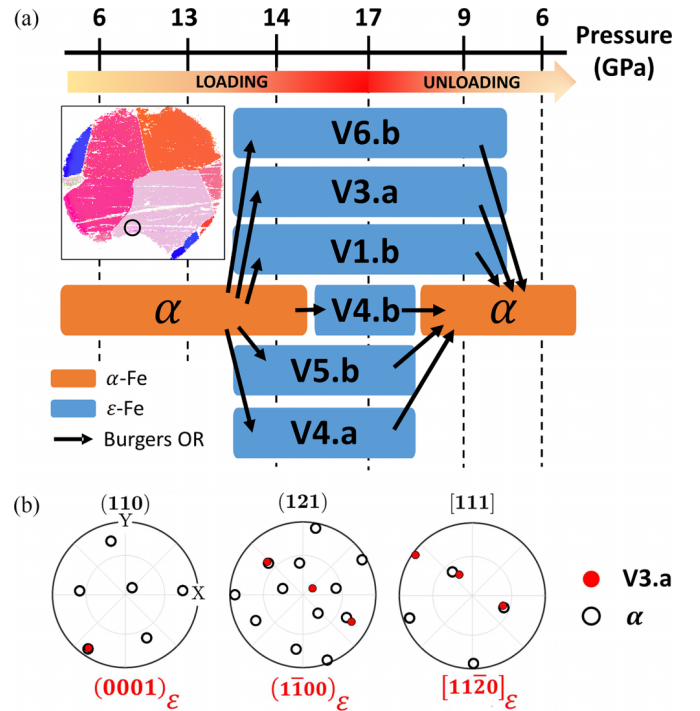


FIG. 6. (a) Schematic representation of the evolution of grain orientations at one position showing a perfect Burgers mechanism with memory effect in the reversion. This evolution is typical of 95% of the sample. The pressure scale shows the six steps where the sample was fully mapped for multigrain analysis. Rectangular bars represent the pressure domains where α -Fe and each variant of ϵ -Fe have been observed, constrained by these six pressure steps. Nomenclature for ϵ -Fe variants is based on Table II. (Inset) Location of the diffraction spot for the current analysis. (b) Pole figures of one ϵ -Fe orientation (V3.a) used to determine Burgers relationship with the initial α orientation. In pole figures, X is the compression axis.

are observed, sometimes with adjacent locations that suggest a grain size reaching 10 μm . It is interesting to note that 10 μm is also the smallest dimension of the samples. With larger 800- μm samples, ϵ -Fe grains with dimensions of several hundreds of micrometers were observed [8]: the microstructure scales with sample dimension. The lack of variant selection and a random distribution of variants is consistent with previous study performed on single crystals with compression axis in $[100]$ direction [8,22]. A clear variant selection is reported under uniaxial dynamic loading [16,17]: variants with c axis perpendicular to loading along $[100]_{\text{bcc}}$ direction are favoured. With hydrostatic conditions, all directions are equally compressed. One thus expects that hydrostatic conditions lead to no variant selection. However, a recent study by Ishimatsu *et al.* [25] reports strong variant selection in single crystal compressed in helium: only the three variants with the habit plane perpendicular to the $[111]$ sample surface are observed, which is interpreted by the existence of a small nonhydrostatic compression effect to induce variant selection. Here, we do not see such an effect. The main differences with our experiments are the sample surface normal direction ($[111]$ in Ref. [25], close to $[100]$ here) and the sample thickness and thickness over diameter ratio ($\simeq 3$ in Ref. [25], $\simeq 10$ here). Ishimatsu *et al.*

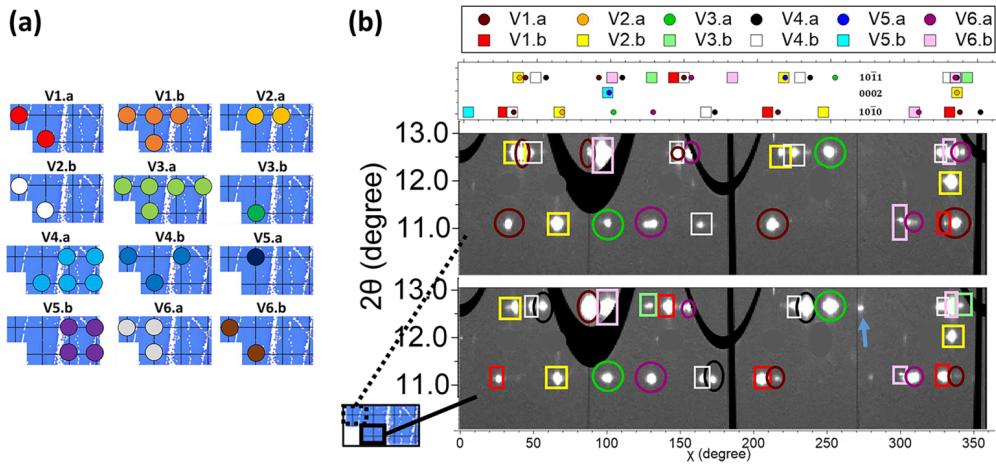


FIG. 7. (a) Distribution of the locations where each variant of ϵ -Fe listed in Table II can be detected at 17 GPa. Seven adjacent points in the same grain of α -Fe mesh are represented. A dot signals the presence of the variant in the scanned volume (spot size $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ and thickness $10 \mu\text{m}$). The analysis shows that there is no apparent variant selection even at a small scale. (b) Comparison between XRD data and prediction of Burgers model for two locations from (a) (see inset). Top panel displays a simulated diffraction pattern based on Burgers model and starting α -Fe orientation. Middle and bottom panels display unrolled XRD images vs azimuth χ and diffraction 2θ angles. The color of the circles/squares corresponds to the assignment of the top panel. Blue arrow indicates diffraction peak that could not be identified using simple Burger path. XRD peaks from neon pressure medium have been masked with grey discs.

suggest that small nonhydrostatic compression effect induce the variant selection, which implies that the transition is more sensitive to uniaxial stress along $[111]$ direction than $[100]$ direction. We also note that a combination of the three variants observed by Ishimatsu *et al.* allow the crystal to complete the $\alpha \rightarrow \epsilon$ phase transformation without any global deformation (as in the case of twinning), which should reduce the transition energy. Our data are not sufficient to distinguish between shape change effect and crystal orientation effect.

The clear existence of an OR between the two phases associated with large plasticity confirm that the $\alpha \rightarrow \epsilon$ transition in iron is martensitic. Here we further constrain the microstructure induced by the transition: ϵ -Fe lenticular crystals with typical size up to $10\text{-}\mu\text{m}$ appear with no variant selection in α -Fe single crystals. Shape mismatches are released via dislocations activity. At reversion, the system mostly returns back to its starting orientation. This variant selection probably allows the system to minimize energy through the transformation because it releases shape mismatches and stresses. As a matter of fact, when the transition is monitored visually, large surface upheals typical of martensitic mechanisms appear/disappear on $\alpha \rightarrow \epsilon / \epsilon \rightarrow \alpha$ transformation [25]. Other defects (impurities, pinned dislocations) could help trigger $\epsilon \rightarrow \alpha$ transition on the same path as the direct one.

D. $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ without memory mechanism

The orientation of lenticular α -Fe grains differ from the starting α -Fe grain (see Fig. 4). We performed an OR analysis at eight different locations all over the sample, all on lenticular grains, that yield similar results.

A schematic representation of an *in situ* analysis performed at one of these locations is presented on Fig. 8. Starting from a single α -Fe orientation, five orientations of ϵ -Fe appear as the pressure increases. Four orientations (Burgers V1.a, V2.b,

V3.a, and V4.b) are formed as soon as the transition begins, and the last one (Burgers V5.b) is formed at higher pressure. During the reverse transition, a second bcc orientation (named α' in Fig. 8), is formed. This orientation agrees with EBSD measurements on the recovered sample. α' can be related to one ϵ -Fe orientation (V4.b) using Burgers reversion OR. The lenticular grain can thus be the result of a Burgers mechanism without memory effect as described in section methods. Wang *et al.* [38] use “transformation twinning” expression to characterize this OR. For clarity with respect to twinning systems in the hcp phase discussed below, we decided not to use this term.

It is interesting to note that two twinning systems ($\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}\bar{2}\rangle$ and $\{10\bar{1}3\}\langle 30\bar{3}\bar{2}\rangle$) out of seven reported in the literature [40] yield OR that are observed between two Burgers variants (V4.b and V1.a). Figure 8 presents the orientation of $(110)_{\text{bcc}}$ and $(10\bar{1}1)_{\text{hcp}}$ planes showing both Burgers OR and twinning OR between α -Fe, V1.a and V4.b. In the present case, with a c/a ratio close to 1.61, a rotation of 120.7° (resp. 120.6°) instead of 123° (resp. 116°) according to [40] is used to correlate the two variants with the $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}\bar{2}\rangle$ (resp. $\{10\bar{1}3\}\langle 30\bar{3}\bar{2}\rangle$) twinning system—the two twinning systems are equivalent within 7° [40]. The $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}\bar{2}\rangle$ twinning system is the most reported in the literature [41], is closer to experimental observation and can occur as a result of high stresses induced by the martensitic transformation [4]. Based on twinning observation, we can still propose a second formation path for the lenticular grain: $\alpha \xrightarrow{\text{Burgers}} V1.a \xrightarrow[\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}\bar{2}\rangle]{\text{Twinning}} V4.b \xrightarrow{\text{Burgers}} \alpha$. Twinning in ϵ -Fe could explain the diffraction peak from Fig. 7(b) highlighted with blue arrows. We were not able to determine a crystal orientation from this peak. Checking all possibilities from twinning seems unrealistic as it will cover a large part of the reciprocal space.

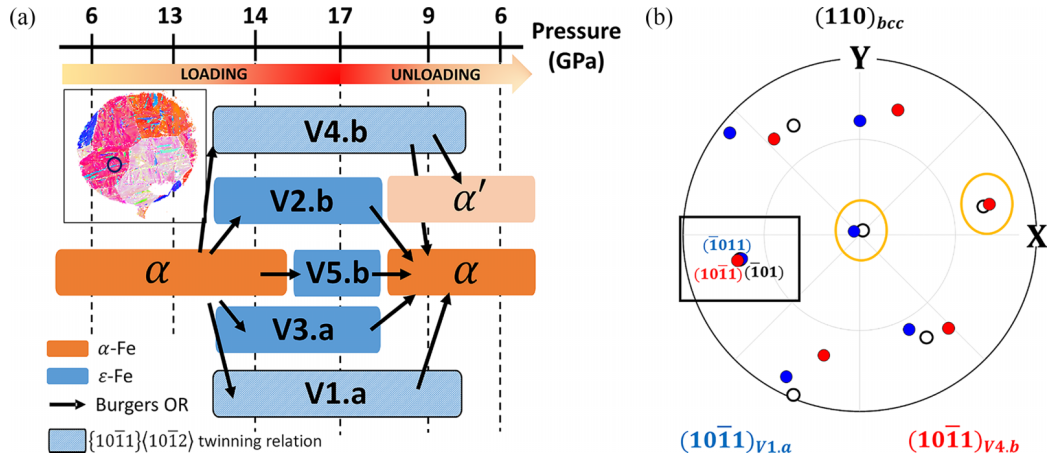


FIG. 8. (a) Schematic representation of the evolution of grain orientations in one region where a lenticular grain with different orientation was detected after unloading (see inset). The pressure scale shows the six steps where the sample was fully mapped for multigrain analysis. Rectangular bars represent the pressure domains where α -Fe and each variant of ϵ -Fe have been observed, constrained by these six pressure steps. New α' orientation is related to V4.b by Burgers OR. V1.a and V4.b are related by $\{10\bar{1}1\}\{10\bar{1}2\}$ twinning OR. (b) Pole figure showing pole coincidence between V1.a (blue dots), V4.b (red dots), and α (dark circles). The twinning relation leaves one $(10\bar{1}1)_{\text{hcp}}$ plane unchanged. In the square box, $(110)_{\text{bcc}}//(\bar{1}0\bar{1}1)_{\text{V1.a}}//(\bar{1}0\bar{1}1)_{\text{V4.b}}$ planes are highlighted. The latter is the twinning plane in $\{10\bar{1}1\}\{10\bar{1}2\}$ hcp twinning system. Two other $(10\bar{1}1)_{\text{hcp}}$ planes in V1.a and V4.b coincide with different $(110)_{\text{bcc}}$ planes (orange circles). X is the compression axis.

The lenticular shape of the α' -Fe grain is similar to the shape of ϵ -Fe grains observed *in situ* with X-ray tomography [8], as well as grains recovered from shock-loaded sample after partial transformation to ϵ -Fe [38]. This suggests that one α' -Fe grain corresponds to one ϵ -Fe grain formed by Burgers mechanism. We checked this assumption by measuring the orientation between the intersection of that surface and the sample surface using EBSD. If they correspond to one ϵ -Fe grain, the surface should be close to a $(112)_{\text{bcc}}$ plane, which is the habit plane of the transformation [4,22,38,42]. Measurements on EBSD show that the surface is indeed perpendicular, within less than 4 degrees, to a $[112]_{\text{bcc}}$ direction (see Ref. [43]), confirming our hypothesis. Boundaries inside lenticular grains could be observed with EBSD, but the resolution is too low to measure their orientation and check whether they can be attributed to $\{10\bar{1}1\}\{10\bar{1}2\}$ hcp twinning or to Burgers without memory as described in Ref. [38]. It can be noted that in the study by Wang *et al.* [38] study, the proportion of $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ is much higher ($\sim 55\%$) than in the present study ($\sim 5\%$).

IV. $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ TRANSITION

A. $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation

The $\alpha \rightarrow \gamma$ transition of a single crystal of α -Fe has been induced in seven experiments (run 2 \rightarrow run 8), around 6-10 GPa by temperature increase on seven-crystal and single-crystal samples. The temperature range of the transformation was 773–796 K, with a coexistence range of ~ 20 K. These conditions agree with the phase diagram in Ref. [9].

The starting single crystal transformed into numerous grains of γ -Fe with various sizes down to submicrometer; due to a lack of beamtime, γ -Fe samples were not systematically mapped with XRD. The orientation of only the largest one(s) (which could reach 15 microns) was measured. The rocking curves of γ -Fe crystals formed by the transition were

relatively narrow, indicating a good crystal quality. Image plates before and after the temperature-induced transition are presented in Fig. 10.

We determined 12 α - γ OR; among them four pairs of γ -Fe crystals were identified, close to each other within XRD spot size ($3 \mu\text{m}$), with a clear relation: a rotation by 60° around a (111) axis. This corresponds to a stacking fault along the dense plane of fcc crystals: BCABCACBACB... and can also be viewed as a $\{111\}\{112\}$ twin [40,44]. The XRD signal from one of these pairs is provided in Fig. 10.

Three main martensitic mechanisms for bcc-fcc transformations were found in the literature: Bain, Nishiyama-Wassermann, and Kurdjumov-Sachs, the last two being reported for the majority of iron alloys [4,45,46]. Their OR are shown in Fig. 9: in particular, one $(100)_{\text{bcc}}//(\bar{1}00)_{\text{fcc}}$ for Bain mechanism and one $(110)_{\text{bcc}}//(\bar{1}11)_{\text{fcc}}$ for Nishiyama-Wassermann and Kurdjumov-Sachs mechanisms. Only 3 (out of 12) α - γ OR were close (within 5° , the estimated accuracy of the current orientation measurements) to one of them. Figure 10(b) shows one example where none of these OR was found within at least 12° . This lack of coincidence between martensitic OR and measured OR, together with the observation of stacking faults (or $\{111\}\{112\}$ twins) which are common recrystallization features for fcc crystals [44] and the good crystal quality, suggest a reconstructive (rather than martensitic) transition mechanism for the α -Fe \rightarrow γ -Fe transformation.

This reconstructive scenario is in line with a recent *in situ* measurement of the microstructure induced by this transition under similar conditions in a large volume device [8]. In this study, a few γ -Fe crystals formed from a α -Fe single crystals, with no martensitic OR. We note that a monitoring of the transformation made at ambient pressure evidenced a disappearance of α -Fe crystallographic order before the crystallization of γ -Fe [1], also not compatible with a martensitic mechanism. Temperature-induced softening of phonon modes

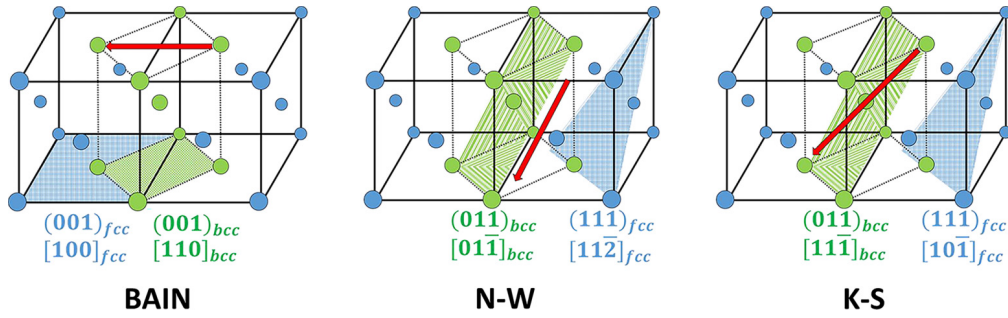


FIG. 9. Bain, Nishiyama-Wasserman (NW), and Kurdjumov-Sachs (KS) OR between the bcc phase (green dots) and the fcc phase (blue dots) [4]. The red arrows indicate the invariant directions during the phase transformation.

in α -Fe are reported at ambient pressure [6], we do not know if this is also the case under high pressure, where structural and magnetic transitions take place concomitantly [47].

To sum up, experimental evidences collected in various devices point to a reconstructive scenario for the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation under ambient and high pressure, up to the α - γ - ϵ triple point.

B. $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation

The $\gamma \rightarrow \epsilon$ transition was induced by pressure increase around 500 °C–530 °C. It is very sluggish, with 3 GPa to 5 GPa γ -Fe/ ϵ -Fe coexistence domains. Even beyond this domain, small amounts of γ -Fe could be detected far in the stability range of ϵ -Fe. The large metastability of γ -Fe has been reported elsewhere [9,47,48].

XRD data for runs 3 and 8 are presented in Fig. 11. In Fig. 11(a), diffuse scattering between x-ray diffraction spots of the parent and child phase in the coexistence domain suggest a transition mechanism involving stacking faults to produce ABAB (hcp) from ABCABC (fcc) stacking with accompanying disorder [49]. Less diffuse scattering is observed in Fig. 11(b), which could be due to the different detector. In both cases, OR corresponding (within experimental uncertainties) to Shoji-Nishiyama relationships were observed (where $(111)_{fcc} // (0001)_{hcp}$, $[1\bar{1}0]_{fcc} // [11\bar{2}0]_{hcp}$ [4]). Pressure-induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ phase transition mechanism is thus likely martensitic; however, no dramatic increase of XRD spots rocking curves is measured suggesting no extensive plastic straining by dislocations emission. Transformation strain might be released by the stacking faults evidenced during the transformation.

V. DISCUSSION

The $\alpha \rightarrow \epsilon$ transition has been studied with various experimental procedures and general features can be inferred from the comparison between current observations and literature reports [8,16–19,22,24,25,38]. In all cases, the transition is reported as martensitic with large parts of the sample following Burgers OR. ϵ -Fe microstructure is constructed of lenticular grains, with size scaling with the starting sample [8,22,38], this study). Anisotropy in the experiment (uniaxial stress [16,17,25,38], laminated sample [24]) induces a variant selection, which means that all variants predicted by Burgers mechanism are not present in ϵ -Fe [for instance, only two variants are observed after shock loading [16] on a sample with orientation (001)]. Here, all variants are observed under hydrostatic pressurizing conditions. In some experiments, orientations not expected by Burgers path are reported [8,17]: they are interpreted by twinning in ϵ -Fe, induced by the high transformation or pressurizing stresses. The effect of strain rate on twinning remains to be elucidated. In all cases, a high plastic strain via dislocations generation is reported in ϵ -Fe. The reverse $\epsilon \rightarrow \alpha$ transition exhibits a nearly complete

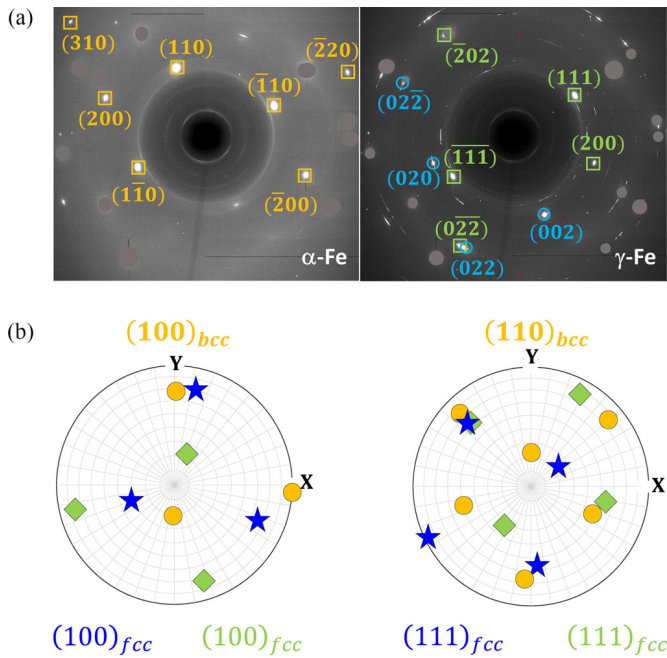


FIG. 10. $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation with formation of twinned crystals in run 8. (a) XRD signal collected at 212 °C, 6.4 GPa (left) and 532 °C, 7.0 GPa (right). α -Fe single crystal XRD peaks are marked by orange squares; two γ -Fe single crystals XRD peaks are marked by blue circles and green squares. Note that two (022) peaks of these crystals coincide as expected for $\{111\}\{11\bar{2}\}$ twins (stacking faults). Numerous small γ -Fe crystals give rise to continuous XRD ring sections. Red circles hide intense XRD peaks from the diamond anvils. The diffuse rings arise from the kapton windows of the vacuum enclosure. (b) Pole figures with the three grains identified on image plates. α -Fe is represented as yellow dots, γ -Fe are represented as green squares and blue stars, with respect to the identification on image plates. X is the compression axis.

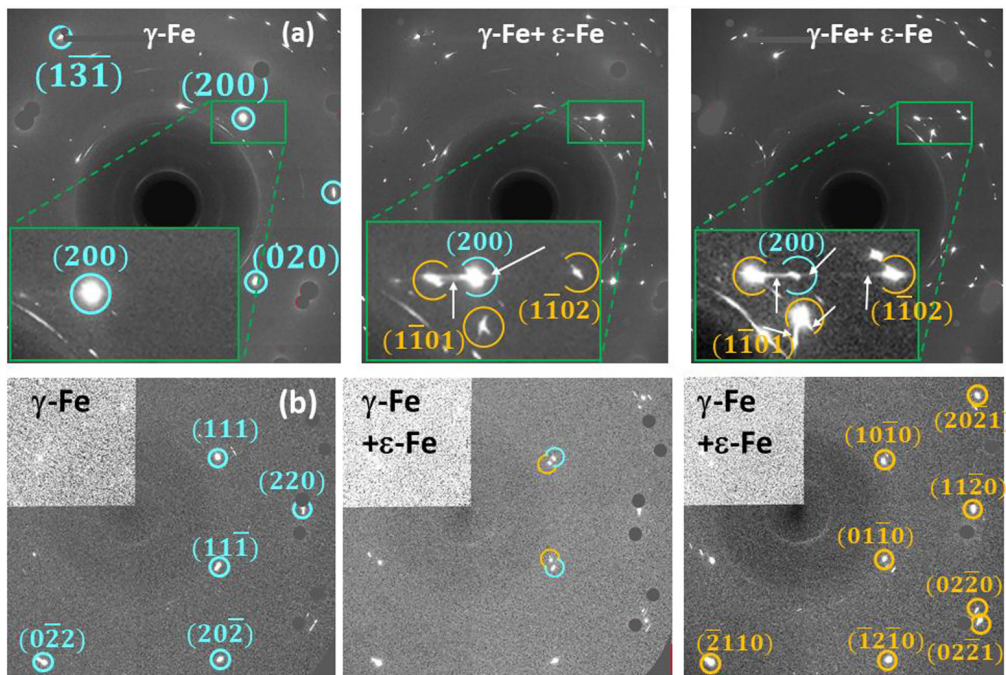


FIG. 11. $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation in run 8 (a) and run 3 (b). (a) panoramic XRD signal collected at 503 °C and 10 GPa (left), 503 °C and 10.5 GPa (middle) and 503 °C and 14.5 GPa (right). (b) panoramic XRD signal collected at 529 °C and 9.5 GPa (left), 529 °C and 10.5 GPa (middle), and 503 °C and 14 GPa (right). XRD peaks of γ -Fe single crystal are marked by blue circles; XRD peaks of ϵ -Fe single crystal(s) are marked in orange (a few crystals in (a), one in (b)). In the two cases, Shoji-Nishiyama OR are observed when single crystals orientation could be determined (in (b): $[220]_{\text{fcc}} // [11\bar{2}0]_{\text{hcp}}$). In the zoomed regions in (a), diffuse scattering, see white arrows, evidences stacking fault disorder.

memory effect, with a recovery of the starting α -Fe orientation, when performed under static hydrostatic conditions; this suggests that lenticular grains return to starting α -Fe in one step. New orientations within one grain compatible with reverse Burgers path are observed under nonhydrostatic dynamic compression [38], as well as static compression, but in lower amount (Ref. [25], this study).

The $\alpha \rightarrow \gamma$ transition proceeds through a reconstructive mechanism when the temperature is increased smoothly (as here). This mechanism differs from the one observed during the reverse transition induced by rapid quenching under ambient pressure [4]. Time scale is an obvious parameter; however, the difference between the direct and reverse transition, that take place at different temperatures due to the transition hysteresis, also suggests an influence of temperature on the involved mechanism. Increasing temperature favors diffusive process and reconstructive mechanism. Numerous stacking faults in γ -Fe are observed here. It has been suggested that shape constraints on the sample in large volume press device may have favored the reconstructive mechanism (over martensitic) [8]; here, the sample stands in a fluid environment which allows its macroscopic deformation and the transition still proceeds reconstructively. We see no effect of pressure between ambient and 7 GPa on the transition mechanism [8].

The $\gamma \rightarrow \epsilon$ transition is found to be martensitic, with clear Shoji-Nishiyama OR. However, this transformation path produces almost no plasticity compared to the direct $\alpha \rightarrow \epsilon$ transition. As a result, ϵ -Fe single crystals produced by

$\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \epsilon$ path are of much higher quality than crystals produced by the direct $\alpha \rightarrow \epsilon$ path.

VI. CONCLUSION

$\alpha \leftrightarrow \epsilon$, $\alpha \rightarrow \gamma$ and $\gamma \rightarrow \epsilon$ transitions have been induced and monitored with X-ray diffraction under hydrostatic compression, at 300 K/7–17 GPa for $\alpha \leftrightarrow \epsilon$, and close to the triple point (8.7 GPa, 750 K) for $\alpha \rightarrow \gamma$ and $\gamma \rightarrow \epsilon$. This has been complemented with ex situ EBSD analysis. Very different transition mechanisms are observed, despite the closeness of P/T range and identical loading procedures.

$\alpha \rightarrow \epsilon$ exhibits all features of martensitic transformations (OR between parent and daughter phase, lenticular grains with expected habit plane), a high plasticity by dislocations activity and the microstructure produced is martensitic, made of highly strained lenticular grains, with size scaling with sample dimensions. It can thus be considered as archetypal of martensitic (or displacive) solid-solid phase transformations; this is interesting as it can be induced by stress or temperature changes and at different rates. $\epsilon \rightarrow \alpha$ is also martensitic but with a strong orientation selection to recover the starting one, except for a minor part of the sample. Twinning in ϵ -Fe might play a role in the variants observed at reversion. $\alpha \rightarrow \gamma$ is very likely reconstructive and γ -Fe recrystallization produces a large amount of stacking faults along dense (111) planes. $\gamma \rightarrow \epsilon$ transition is martensitic as shown by OR and presents little apparent plasticity. Depending on P/T conditions and on the nature of the parent phase, large transformation strains

induced by these martensitic transitions need to be accommodated through plastic activity ($\alpha \rightarrow \epsilon$) or stacking faults ($\gamma \rightarrow \epsilon$).

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge synchrotron ESRF for the provision of beamtime under proposals HC-2783, HC-3402, and HC-4360. We thank Florent Occelli for his help with samples loading

and Jeroen Jacobs for his work on ESRF vacuum heater. The authors would like to thank Sébastien Merkel for kick-starting the multigrain diffraction analysis and early access to the TIMEleSS tools, developed in the framework of the bilateral ANR (France) and DFG (Germany) TIMEleSS project (ANR-17-CE31-0025), and Christophe Denoual for interesting discussions and comments. We thank Mohamed Mezouar for discussions and support.

-
- [1] A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov, and I. S. Golovin, Anomalous behavior of an $\alpha \rightarrow \gamma$ phase transition in iron: Results of in situ neutron diffraction experiment, *JETP Lett.* **107**, 558 (2018).
- [2] J. Langner and J. Cahoon, Increase in the alpha to gamma transformation temperature of pure iron upon very rapid heating, *Metall. Mater. Trans. A* **41**, 1276 (2010).
- [3] G. Krauss and A. R. Marder, The morphology of martensite in iron alloys, *Metall. Trans.* **2**, 2343 (1971).
- [4] Z. Nishiyama, *Martensitic Transformation* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2012).
- [5] R. Zerwekh and C. Wayman, On the nature of the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in iron: A study of whiskers, *Acta Metall.* **13**, 99 (1965).
- [6] J. Neuhaus, M. Leitner, K. Nicolaus, W. Petry, B. Hennion, and A. Hiess, Role of vibrational entropy in the stabilization of the high-temperature phases of iron, *Phys. Rev. B* **89**, 184302 (2014).
- [7] N. Bruzy, M. Coret, B. Huneau, L. Stainier, C. Denoual, M. Mondon, and G. Kermouche, Real time imaging of strain fields induced by the ferrite-to-austenite transformation in high purity iron, *Mater. Today Commun.* **24**, 101028 (2020).
- [8] E. Boulard, C. Denoual, A. Dewaele, A. King, Y. Le Godec, and N. Guignot, Following the phase transitions of iron in 3D with X-ray tomography and diffraction under extreme conditions, *Acta Mater.* **192**, 30 (2020).
- [9] A. Dewaele, V. Svitlyk, F. Bottin, J. Bouchet, and J. Jacobs, Iron under conditions close to the $\alpha - \gamma - \epsilon$ triple point, *Appl. Phys. Lett.* **112**, 201906 (2018).
- [10] D. Bancroft, E. L. Peterson, and S. Minshall, Polymorphism of iron at high pressure, *J. Appl. Phys.* **27**, 291 (1956).
- [11] P. M. Giles, M. H. Longenbach, and A. R. Marder, High-pressure $\alpha \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in iron, *J. Appl. Phys.* **42**, 4290 (1971).
- [12] L. M. Barker and R. E. Hollenbach, Shock wave study of the $\alpha \rightarrow \epsilon$ phase transition in iron, *J. Appl. Phys.* **45**, 4872 (1974).
- [13] Q. Wei, C. McCammon, and S. A. Gilder, High-pressure phase transition of iron: A combined magnetic remanence and Mössbauer study, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **18**, 4646 (2017).
- [14] D. H. Kalantar, J. F. Belak, G. W. Collins, J. D. Colvin, H. M. Davies, J. H. Eggert, T. C. Germann, J. Hawreliak, B. L. Holian, K. Kadau, P. S. Lomdahl, H. E. Lorenzana, M. A. Meyers, K. Rosolankova, M. S. Schneider, J. Sheppard, J. S. Stölken, and J. S. Wark, Direct Observation of the $\alpha - \epsilon$ Transition in Shock-Compressed Iron via Nanosecond X-ray Diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 075502 (2005).
- [15] J. Hawreliak, J. D. Colvin, J. H. Eggert, D. H. Kalantar, H. E. Lorenzana, J. S. Stölken, H. M. Davies, T. C. Germann, B. L. Holian, K. Kadau, P. S. Lomdahl, A. Higginbotham, K. Rosolankova, J. Sheppard, and J. S. Wark, Analysis of the X-ray diffraction signal for the $\alpha - \epsilon$ transition in shock-compressed iron: Simulation and experiment, *Phys. Rev. B* **74**, 184107 (2006).
- [16] J. A. Hawreliak and S. J. Turneaure, Probing the lattice structure of dynamically compressed and released single crystal iron through the alpha to epsilon phase transition, *J. Appl. Phys.* **129**, 135901 (2021).
- [17] J. A. Hawreliak and S. J. Turneaure, Observations of twinning microstructure in iron ramp-compressed through the $\alpha - \epsilon$ phase transition., *Phys. Rev. B* **106**, 174306 (2022).
- [18] S. Merkel, H.-R. Wenk, P. Gillet, H. Kwang Mao, and R. J. Hemley, Deformation of polycrystalline iron up to 30 Gpa and 1000 K, *Phys. Earth Planet. Inter.* **145**, 239 (2004).
- [19] L. Miyagi, M. Kunz, J. Knight, J. Nasiatka, M. Voltolini, and H.-R. Wenk, In situ phase transformation and deformation of iron at high pressure and temperature, *J. Appl. Phys.* **104**, 103510 (2008).
- [20] C. S. Yadav, G. Seyfarth, P. Pedrazzini, H. Wilhelm, R. Cerny, and D. Jaccard, Effect of pressure cycling on iron: Signatures of an electronic instability and unconventional superconductivity, *Phys. Rev. B* **88**, 054110 (2013).
- [21] N. Ishimatsu, Y. Sata, H. Maruyama, T. Watanuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, T. Irifune, and H. Sumiya, $\alpha - \epsilon$ transition pathway of iron under quasihydrostatic pressure conditions, *Phys. Rev. B* **90**, 014422 (2014).
- [22] A. Dewaele, C. Denoual, S. Anzellini, F. Occelli, M. Mezouar, P. Cordier, S. Merkel, M. Véron, and E. Rausch, Mechanism of the $\alpha - \epsilon$ phase transformation in iron, *Phys. Rev. B* **91**, 174105 (2015).
- [23] K. Ohta, Y. Nishihara, Y. Sato, K. Hirose, T. Yagi, S. I. Kawaguchi, N. Hirao, and Y. Ohishi, An experimental examination of thermal conductivity anisotropy in hcp iron, *Front. Earth Sci.* **6**, 176 (2018).
- [24] S. Merkel, A. Lincot, and S. Petitgirard, Microstructural effects and mechanism of bcc-hcp-bcc transformations in polycrystalline iron, *Phys. Rev. B* **102**, 104103 (2020).
- [25] N. Ishimatsu, D. Miyashita, and S. I. Kawaguchi, Strong variant selection observed in the $\alpha - \epsilon$ martensitic transition of iron under quasihydrostatic compression along $[111]_{\alpha}$, *Phys. Rev. B* **102**, 054106 (2020).
- [26] W. Burgers, On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium, *Physica* **1**, 561 (1934).
- [27] D. L. Farber, D. Antonangeli, C. M. Aracne, and J. Benterou, Preparation and characterization of single crystal samples for high-pressure experiments, *High Press. Res.* **26**, 1 (2006).

- [28] G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D. E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O. V. Fat'yanov, P. D. Asimow, T. Mashimo, and R. M. M. Wentzcovitch, Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS-Ruby gauge (IPPS-RUBY2020), *High Press. Res.* **40**, 299 (2020).
- [29] F. Datchi, R. LeToullec, and P. Loubeyre, Improved calibration of the $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures, *J. Appl. Phys.* **81**, 3333 (1997).
- [30] R. G. Burkovsky, I. Bronwald, D. Andronikova, B. Wehinger, M. Krisch, J. Jacobs, D. Gambetti, K. Roleder, A. Majchrowski, A. V. Filimonov, A. I. Rudskoy, S. B. Vakhrushev, and A. K. Tagantsev, Critical scattering and incommensurate phase transition in antiferroelectric PbZrO_3 under pressure, *Sci. Rep.* **7**, 41512 (2017).
- [31] W. L. Vos, J. A. Schouten, D. A. Young, and M. Ross, The melting curve of neon at high pressure, *J. Chem. Phys.* **94**, 3835 (1991).
- [32] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. Le Marchand, Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media, *J. Phys. D* **42**, 075413 (2009).
- [33] C. Prescher and V. B. Prakapenka, DIOPTAS: A program for reduction of two-dimensional x-ray diffraction data and data exploration, *High Press. Res.* **35**, 223 (2015).
- [34] S. Schmidt, *GrainSpotter*: A fast and robust polycrystalline indexing algorithm, *J. Appl. Cryst.* **47**, 276 (2014).
- [35] A. D. Rosa, N. Hilairet, S. Ghosh, G. Garbarino, J. Jacobs, J.-P. Perrillat, G. Vaughan, and S. Merkel, In situ monitoring of phase transformation microstructures at Earth's mantle pressure and temperature using multi-grain XRD, *J. Appl. Cryst.* **48**, 1346 (2015).
- [36] C. Langrand, N. Hilairet, C. Nisr, M. Roskosz, G. Ribarik, G. B. M. Vaughan, and S. Merkel, Reliability of multigrain indexing for orthorhombic polycrystals above 1 Mbar: application to MgSiO_3 post-perovskite, *J. Appl. Cryst.* **50**, 120 (2017).
- [37] F. Bachmann, R. Hielscher, and H. Schaeben, Grain detection from 2D and 3D EBSD data-specification of the MTEX algorithm, *Ultramicroscopy* **111**, 1720 (2011).
- [38] S. J. Wang, M. L. Sui, Y. T. Chen, Q. H. Lu, E. Ma, X. Y. Pei, Q. Z. Li, and H. B. Hu, Microstructural fingerprints of phase transitions in shock-loaded iron, *Sci. Rep.* **3**, 1086 (2013).
- [39] H.-J. Bunge, Texture analysis in materials science, in *Texture Analysis in Materials Science*, edited by H.-J. Bunge (Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1982), pp. 3–41.
- [40] Y. Li, L. Wan, and K. Chen, A look-up table based approach to characterize crystal twinning for synchrotron X-ray Laue microdiffraction scans, *J. Appl. Cryst.* **48**, 747 (2015).
- [41] M. H. Yoo, Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals, *Metall. Trans. A* **12**, 409 (1981).
- [42] G. Seward, S. Celotto, D. Prior, J. Wheeler, and R. Pond, In situ SEM-EBSD observations of the hcp to bcc phase transformation in commercially pure titanium, *Acta Mater.* **52**, 821 (2004).
- [43] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.107.104105> for an example of measurement of habit plane using EBSD maps.
- [44] A. Kelly and K. M. Knowles, *Crystallography and Crystal Defects*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, Hoboken, NJ, 2012).
- [45] G. Nolze, Characterization of the fcc/bcc orientation relationship by EBSD using pole figures and variants, *Int. J. Mater. Res.* **95**, 744 (2022).
- [46] H. J. Bunge, W. Weiss, H. Klein, L. Weislaak, U. Garbe, and J. R. Schneider, Orientation relationship of Widmannstätten plates in an iron meteorite measured with high-energy synchrotron radiation, *J. Appl. Cryst.* **36**, 137 (2003).
- [47] A. Dewaele and L. Nataf, Magnetic phase diagram of iron at high pressure and temperature, *Phys. Rev. B* **106**, 014104 (2022).
- [48] T. Komabayashi, Y. Fei, Y. Meng, and V. Prakapenka, In-situ X-ray diffraction measurements of the γ - ϵ transition boundary of iron in an internally-heated diamond anvil cell, *Earth Planet. Sci. Lett.* **282**, 252 (2009).
- [49] A. D. Rosa, A. Dewaele, G. Garbarino, V. Svitlyk, G. Morard, F. De Angelis, M. Krstulović, R. Briggs, T. Irifune, O. Mathon, and M. A. Bouhifd, Martensitic fcc-hcp transformation pathway in solid Krypton and Xenon and its effect on their equations of state, *Phys. Rev. B* **105**, 144103 (2022).

Vers une mesure des déformations lors d'une transition martensitique induite par la pression : étude optique

Parmi l'ensemble des quantités accessibles pendant les expériences sous pression, les déformations macroscopiques sont très informatives mais sont rarement mesurées. La partie sphérique permet de quantifier les variations de volume et la partie déviatorique du tenseur des déformations est un bon indicateur de la présence de contraintes non-hydrostatique dans la chambre expérimentale. Pour certains matériaux (les amorphes, ou les matériaux de faible symétrie), la diffraction X ne permet pas de déterminer le volume. Mesurer les composantes du tenseur de déformation peut alors permettre d'y accéder.

Sous conditions ambiantes, de nombreuses méthodes ont été développées pour mesurer une ou plusieurs composantes de la déformation. Les méthodes les plus répandues fonctionnent pour des échantillons larges et nécessitent un contact direct avec l'échantillon (jauge de déformation ou extensomètre par exemple). Elles ne sont pas adaptables aux hautes pressions avec utilisation de la CED. Récemment, un banc expérimental a été développé pour permettre d'étudier les transitions allotropiques induites par la température [136, 177]. Ce banc utilise la corrélation d'images pour suivre les déformations dans le plan lors d'un changement de phase à l'échelle du micron, comme pour la transition $\alpha \leftrightarrow \gamma$ se produisant dans le fer vers ~ 1200 K. Nous proposons ici d'adapter la technique de corrélation d'images à l'étude des changements de phase sous pression et à la détermination d'équations d'état (pour des phases amorphes par exemple).

Le cas d'étude retenu est la transition $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ du fer. En effet, nous avons vu au chapitre 6 que pour la transition $\alpha \leftrightarrow \epsilon$, le lien entre sélection de variants et nature de la sollicitation n'est pas encore totalement compris. La mesure des déformations pourrait apporter des informations sur ce lien. Par ailleurs, l'étude de cette transition a des avantages pratiques :

- La transition se déroule vers 13 GPa en conditions hydrostatiques. Des diamants possédant des têtes larges (500 μm) peuvent être utilisés. La taille de l'échantillon peut ainsi atteindre ~ 200 μm ;
- Le saut de volume lors de la transition est de ~ 4.5 %. Les valeurs de déformation attendues lors de la transformation sont donc grandes.

7.1 . Expérience test : observation de la transition $\alpha - \epsilon$ du fer par microscopie optique

L'étude en Corrélation d'Images Numériques (CIN) (ou Digital Image Correlation (DIC) en anglais) sous pression implique quelques contraintes, notamment sur la taille de l'échantillon, ou encore l'utilisation de diamants. Afin de vérifier qu'une telle étude est envisageable, nous avons dans un premier temps réalisé des observations optiques de la surface d'un échantillon lors de la transition $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ du fer.

7.1.1 . Conditions expérimentales

L'échantillon est issu d'une feuille de fer d'épaisseur 13 μm (pureté 99,99+ %, Goodfellow) recuit 8h sous vide secondaire à 1025 K. La feuille est attaquée chimiquement (Nital, 5 %) pour révéler les joints de grains initiaux. Un disque de diamètre $\sim 130 \mu\text{m}$ est découpé à l'aide du laser femtoseconde. Il est ensuite chargé dans une CED avec des diamants de 500 μm pour couvrir le domaine de pression 0-20 GPa ; et un joint en rhénium. Un rubis est présent dans la cellule pour mesurer la pression [47]. Nous utilisons le néon comme MTP pour que sa solidification (autour de ~ 4.8 GPa [178]) se fasse assez loin de la transition (~ 13 GPa). Bien qu'un peu moins hydrostatique que l'hélium, le néon demeure cependant un excellent MTP, les premiers signes de non-hydrostaticité apparaissant seulement à partir de 15 GPa [42]. Notre pression maximale lors de cette expérience est de 17 GPa, nous pouvons donc raisonnablement affirmer que les conditions de transformation sont quasi-hydrostatiques.

La compression se fait par pas de pression faibles (de l'ordre de $\sim 0.2-0.3$ GPa) en utilisant le système optique décrit dans la section 2.6.2 et un objectif Olympus x25. Les images optiques ainsi obtenues ont une résolution de 752x480 pixels. A chaque pas, après stabilisation, la pression est mesurée par fluorescence du rubis ; une image optique de l'échantillon est prise ; puis une nouvelle mesure de la pression est effectuée. Cela permet de mieux contraindre la pression correspondant à chaque image. Au total, 74 images sont prises lors de la compression ; 45 pendant la décompression.

7.1.2 . Observation optique

La Figure 7.1 montre des images de l'échantillon à différents instants du chargement. Aucun changement significatif n'est observé à la surface de l'échantillon pendant la première partie de compression. Un changement brutal de la surface de l'échantillon s'opère à 13.8 GPa (Fig. 7.1-(a) et (b)). La surface est altérée et de nombreux reliefs en surface sont observés. Ceux-ci peuvent être reliés aux changements de surface pour la transition martensitique $\alpha-\epsilon$ du fer (Fig. 1.5). La transition se poursuit ensuite continûment tant que la pression augmente. De petites variations en surface sont visibles. Grâce à ces mesures, on peut encadrer précisément le domaine de coexistence des deux phases au moment de la transition. Cela serait plus difficile en DRX par exemple, car il est nécessaire de scanner l'ensemble de la transition pour déterminer ces grandeurs.

Lors de la transition inverse, le changement de surface est moins brutal. Les marques en surface issues de la transition directe lors de la compression gênent les observations. Toutefois, on voit disparaître une partie de la microstructure induite sous pression, et les grains initiaux semblent être retrouvés en grande majorité (Fig. 7.1-(c) et (d)). La surface résultante après un cycle complet de transformation est bien plus déformée qu'initialement.

Une cartographie EBSD a été effectuée après le cycle de transformation. La cartographie est représentée sur la Fig. 7.2. Celle-ci suggère un retour à l'orientation initiale (forme des grains) comme observé en DRX. Les observations MEB montrent également de grandes perturbations de la surface de l'échantillon. Enfin, comme lors de nos expériences en DRX, nous observons la formation de variants de réversion de formes lenticulaires sur environ ~ 5 % de la surface. Vattré et Denoual [179] suggèrent

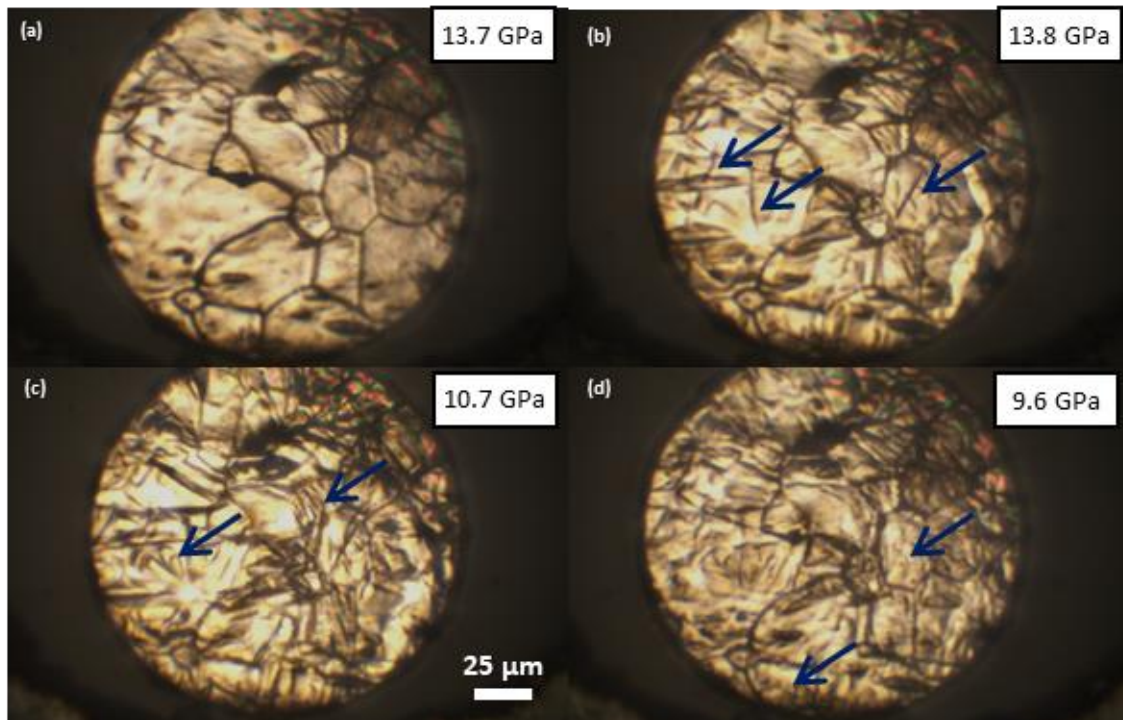


Figure 7.1 – Images optique de l'échantillon de fer : pendant la compression (a) à 13.7 GPa juste avant la transition ; (b) à 13.8 GPa juste après le début de la transition ; pendant la décompression (c) à 10.7 GPa juste avant la transition inverse ; (d) à 9,6 GPa à la fin de la transition inverse. Les flèches bleues servent de guide visuel pour indiquer l'apparition/disparition de relief en surface.

que l'apparition de ces grains lenticulaires (variants de réversion) est liée à une forte activité plastique. Sans plasticité aucune, l'échantillon retrouverait son orientation initiale pour minimiser les contraintes élastiques. Nous confirmons donc une fois de plus que la transition α - ϵ s'accompagne de plasticité.

Tout ceci est prometteur pour la réalisation de CIN en CED. Les traces de la transformation sont assez nettes et peuvent être décelées optiquement. Les déplacements sont suffisamment importants pour être observés. La CIN devrait permettre d'accéder quantitativement à ces déplacements, et par dérivation aux déformations dans le plan. Par ailleurs, on parvient à conserver le centre de nos images même avec les déformations des diamants.

En revanche, les nombreuses marques en surface peuvent également perturber l'algorithme de CIN. En particulier, ces changements peuvent modifier localement la luminosité et donc les niveaux de gris. Il est donc intéressant de se concentrer sur deux types d'échantillons :

- un échantillon pour lequel beaucoup moins de marques en surface sont attendues. On choisira donc un monocristal ;
- un échantillon pour lequel les marques sont plus petites que la résolution des changements calculés. On prendra dans ce cas un échantillon polycristallin, non traité thermiquement.

Le principe de la corrélation d'images est rapidement décrit ci-après, puis les mesures effectuées sur les deux types d'échantillons décrits ci-dessus sont présentées.

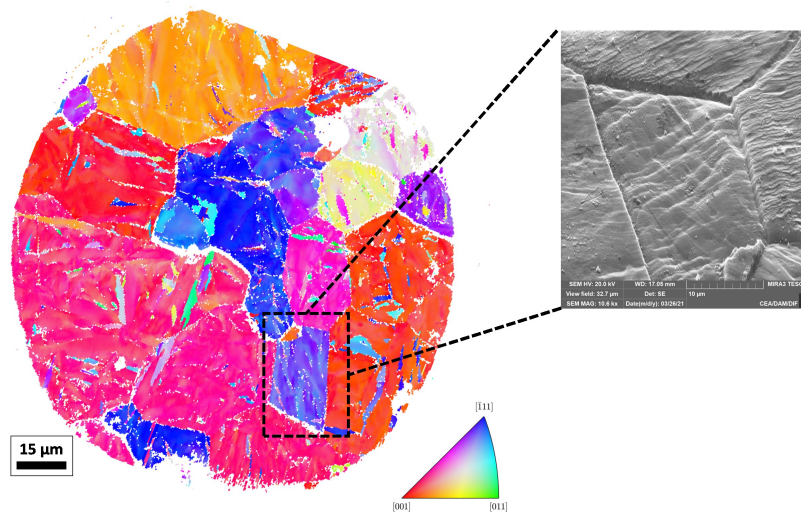


Figure 7.2 – Cartographie de l'échantillon de fer après un cycle complet de transformation $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$. La projection proposée est selon l'axe Z. Le repère de référence a été aligné celui des observations optiques. Dans la zone encadrée, une image en électrons secondaires permet de montrer les déformations importantes engendrées par la transformation.

7.2 . Principe de la corrélation d'image

7.2.1 . Idée générale de la corrélation d'images

La CIN a été mise au point par Peters [180] et Sutton [181] au début des années 80. L'idée générale est de calculer les déplacements entre deux images d'une région de l'échantillon par le suivi des niveaux de gris qu'elle contient. On compare alors l'image f de référence et l'image g dans l'état déformé. Si on suppose que g est le résultat d'une transformation de f par un champ de déplacement u , on peut écrire la conservation du flux optique :

$$f(x) = g(x + u(x)). \quad (7.1)$$

C'est cette équation que l'on cherche à résoudre lors de la CIN. Pour accentuer les différences entre niveaux de gris dans l'image, on a recours à un motif caractéristique que l'on nomme mouchetis. Le principe général de la CIN est illustré sur la Figure 7.3.

Méthode de résolution retenue

Il existe plusieurs méthodes pour la réalisation de la CIN. On peut résoudre le problème localement. Les déplacements de chaque région d'intérêt sont calculés indépendamment de ses voisins. Nous avons choisi ici une approche globale qui tient compte des zones voisines. Le logiciel utilisé dans le cadre de cette étude est UFreckles [182]. Le bruit dans les images est réduit en appliquant un filtre bilatéral sur les images. Puis, pour évaluer le champs cinématiques d'intérêt, UFreckles utilise une discrétisation de type éléments finis du déplacement pour la résolution de l'équation 7.1. Le logiciel procède de façon itérative en utilisant une méthode de moindres carrés non-linéaire. Après convergence, les valeurs du champ en dehors des pixels sont obtenues par interpolation. Des détails concernant ce type de

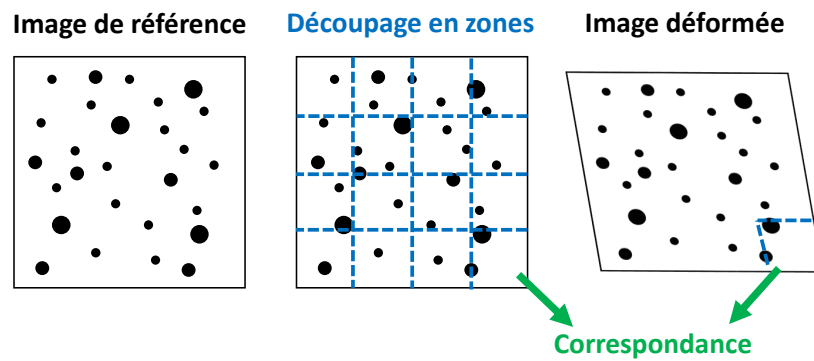


Figure 7.3 – Schéma de principe de la méthode de corrélation d'images.

résolution sont décrits plus largement dans les travaux de Besnard et al. [183], Marty et al. [184] et de Bruzy et al. [177].

La résolution du champ cinématique d'intérêt est directement liée à la résolution des images. Les échantillons possédant des dimensions assez faibles pour les études sous pression, l'un des défis majeurs est alors de coupler bonne résolution optique et haute pression. Nous avons montré précédemment avec le dispositif expérimental utilisé que des déformations étaient visibles à la résolution des images capturées. Les mesures devraient donc contenir des informations sur la transformation $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ du fer.

7.2.2 . Mouchetis à haute pression

A haute pression, il n'est pas possible de recourir aux techniques de mouchetis classiquement utilisées pour les essais sous conditions ambiantes. Le comportement en pression des peintures (en bombe) n'est pas connu sous pression, et il faut éviter tout risque de réaction chimique avec l'échantillon. Par ailleurs, les dimensions très réduites de l'échantillon ne permettent pas une réalisation simple du mouchetis. Il est donc nécessaire de déterminer un moyen pour effectuer un mouchetis qui sera maintenu en pression à très petite échelle et ne réagira pas avec l'échantillon.

La solution retenue ici consiste à réaliser des impacts sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un laser femtoseconde. L'avantage de cette technique est que l'on peut réaliser des impacts de très petite taille (diamètre de l'ordre de $\sim 0.4 \mu\text{m}$) avec une puissance limitée pour ne pas détériorer la surface. La tenue en pression de ce mouchetis est très bonne puisqu'il est ancré dans l'échantillon. En revanche, la présence d'un tel mouchetis peut nuire aux observations éventuelles au MEB et aux cartographies d'orientations par EBSD.

Nous avons réalisé des tests de mouchetis sur des échantillons de fer pour déterminer la puissance laser permettant d'obtenir les meilleurs contrastes de niveau de gris au microscope optique sans pour autant détériorer la surface de l'échantillon (vérification au MEB). Des exemples de mouchetis pour différentes puissances sont présentés sur la Figure 7.4. Cela a permis de montrer que l'on pouvait diminuer fortement la puissance du laser tout en conservant un mouchetis visible sur le microscope optique avec de bonnes variations dans les niveaux de gris.

Lors de la réalisation des expériences, le mouchetis est généré de façon aléatoire pour limiter l'apparition de directions préférentielles.

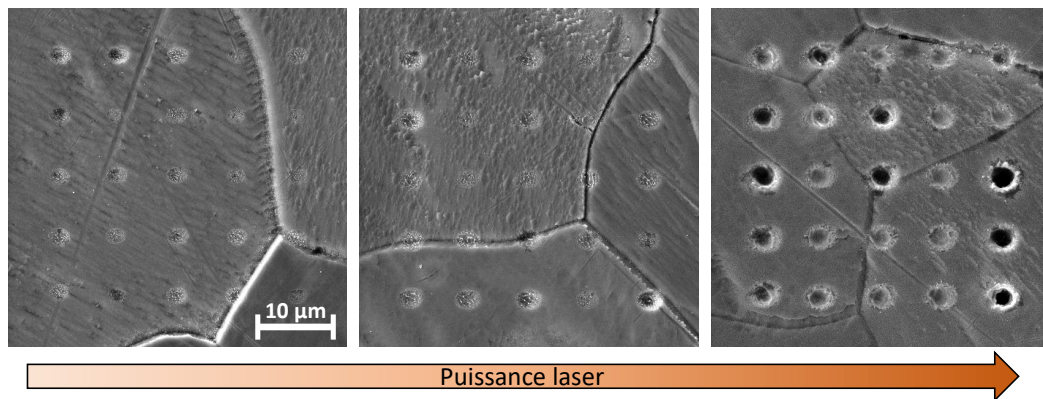


Figure 7.4 – Images MEB pour évaluer les dommages en surface pour des marquages au laser femtoseconde d'un échantillon de fer en fonction de la puissance laser. Lorsque la puissance laser augmente trop, les trous en surface deviennent très prononcés ce qui n'est pas désirable. La première image correspond au minimum de puissance pour lequel on est capable d'observer le mouchetis au microscope optique.

7.3 . Mesure des déformations dans le plan

Après optimisation du mouchetis, nous avons mis en oeuvre l'étude de la transition $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ dans le fer pour deux échantillons : le premier polycristallin, le second monocristallin. Le dispositif expérimental ainsi que le système de coordonnées utilisé sont décrits sur la Fig. 7.5.

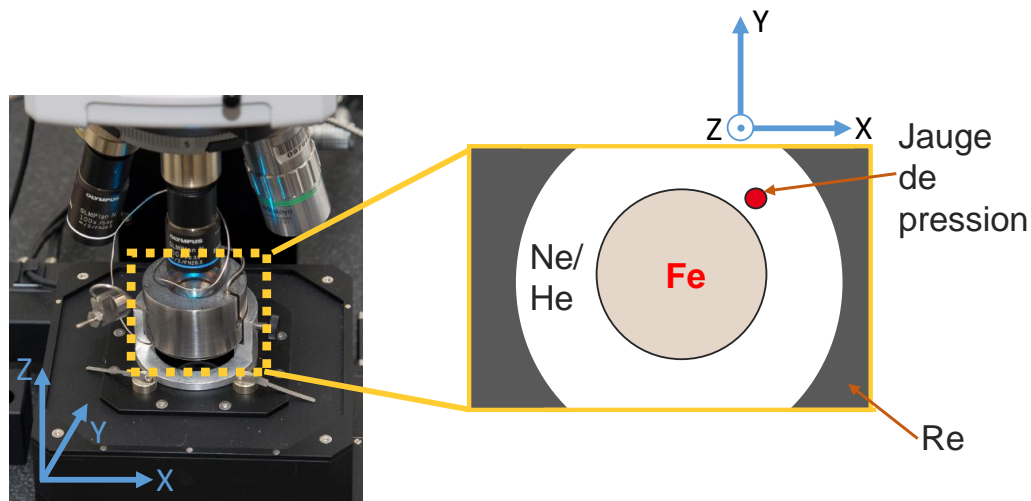


Figure 7.5 – Description schématique du dispositif expérimental utilisé pour la corrélation d'images sous pression. Le système de coordonnées pour la détermination des déformations dans le plan est défini.

A chaque pas de mesure, la pression est mesurée à l'aide de la fluorescence du rubis (pour le premier échantillon)/samarium (pour le second échantillon), puis une image de l'échantillon est sauvegardée, enfin la pression est à nouveau mesurée. Ceci permet de contraindre avec plus de précision la pression qui règne dans la chambre pour chaque image. Par ailleurs, lors de la compression en CED, l'un

CHAPITRE 7. VERS UNE MESURE DES DÉFORMATIONS LORS D'UNE TRANSITION MARTENSITIQUE INDUITE PAR LA PRESSION : ÉTUDE OPTIQUE

des diamants est mobile. Le focus est donc amené à varier. Nous le conservons identique le plus longtemps possible. Lors d'un changement de focus, une image est prise avant et après changement à la même pression pour servir de référence. Au total, nous avons collecté 48/57 images pour la compression/décompression du monocristal et 50/37 pour le polycristal.

La corrélation d'images a permis de remonter au déplacement et par dérivation à l'évolution des composantes du tenseur de déformation de Green-Lagrange dans le plan lors de la compression et de la décompression avec une résolution spatiale de l'ordre de $\sim 3 \mu\text{m}$. Les erreurs estimées sont de l'ordre de 2 % pour E_{xx} et E_{yy} , et 0.3 % pour E_{xy} . Des sauts de déformation sont observés pour des pressions similaires à celles déterminées pour la transition par DRX.

Avec les valeurs moyennes des déformations dans le plan, nous avons pu remonter aux variations de volume. Cela passe par plusieurs hypothèses correspondant aux déformations attendues dans le cas d'une déformation hydrostatique :

- égalité des composantes diagonales $E_{zz} = \frac{E_{xx} + E_{yy}}{2}$,
- absence de cisaillement $F_{xz} = F_{yz} = 0$.

Faisant cela, nous avons trouvé un bon accord entre les équations d'état mesurées par DRX et par corrélation d'images. Il est à noter que nous ne déterminons ici que K_0 et K'_0 . Pour déterminer V_0 , il faudrait commencer l'acquisition des données à 0 GPa pour la phase α -Fe, et avoir les informations 3D du tenseur des déformations pour la phase ϵ -Fe. Il faudrait donc inclure une mesure selon l'axe normal à la surface de l'échantillon.

Enfin, une analyse plus locale des déformations a permis de s'intéresser à la chronologie de transformation $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ du fer, et d'apporter des informations supplémentaires sur les grains lenticulaires qui apparaissent sur les cartographies EBSD *post mortem*. Les grains lenticulaires se formeraient plutôt au début de la transition inverse et seraient donc sujets à une forte activité plastique, voire à du maillage.

Le dispositif expérimental proposé ici est à la fois complémentaire des études par DRX pour les matériaux cristallins, et une méthode de détermination efficace des équations d'état pour les matériaux amorphes. Il pourrait alors être intéressant d'étudier la transformation $\beta\text{-Sn} \leftrightarrow \gamma\text{-Sn}$ pour obtenir des informations supplémentaires sur cette transition.

Les différents résultats ont été regroupés dans un article intitulé "Strain measurement within a diamond anvil cell : the DICDAC set-up" soumis à *Review of Scientific Instrument*. Cet article est reporté dans les pages suivantes. La version publiée est accessible via le doi suivant : <https://doi.org/10.1063/5.0176231>

Strain measurement within a diamond anvil cell

Robin Fréville,* Nicolas Bruzy, and Agnès Dewaele

CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France and

Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en

Conditions Extrêmes, F-91680 Bruyères-le-Châtel, France

(Dated: March 11, 2024)

Abstract

Digital Image Correlation computations are run on optical images of iron samples within a Diamond Anvil Cell to obtain in-plane strain components at the surface of the sample up to 17 GPa. The α -Fe \rightarrow ϵ -Fe transition onset pressure and phase coexistence pressure domain can be identified from the evolution of the surface average of strain components. Strain fields exhibit localizations for both direct and reverse transition; they coincide with the locations of reversion variants inside the microstructure of a single crystal sample. The so-called DICDAC (Digital Image Correlation within a Diamond Anvil Cell) set-up is then a suitable tool for the investigation of phase transformations strains under pressure. In addition, specific volumes that are deduced from strain out of the transitions pressure domains agree within $\Delta V/V = 0.4\%$ with equation of state data from the literature in the single phase domains.

* robin.freville@cea.fr

I. INTRODUCTION

Among all quantities that are accessible to measure during high pressure experiments, strain is one of the most informative. Not only its spherical part is associated with volume variations of the material, but its deviatoric part is a signature of non-hydrostatic events occurring in the sample. Although comparing measured and expected X-ray diffraction (XRD) peaks for the studied phase and relating them to the current lattice cell shape is the most common technique to monitor a sample volume, there are times when it is not applicable. This is the case for non-diffracting (e.g. amorphous) materials or low-symmetry materials that may not yield enough peaks to allow for an identification of cell parameters. Strain measurements are then a good tool to access the evolution in volume against pressure. Under hydrostatic conditions, the strain tensor is diagonal and its three components can be linked to length changes in the x , y , and z directions. The volume change is then obtained from individual length changes and feeds equation of state (EOS) calibrations. Two cases can be distinguished: either the behaviour of the material is isotropic so that one or two components can be deduced from the others, or a full characterization of the strain tensor is required. Following the length of an NaCl sample to measure its EOS [9] is one of the pioneering examples for the first case. Instead of monitoring the whole sample length, it is possible to measure the distance between line marks on its surface. An image-shearing device [20] was used to measure the equation of state of Au [35] as well as fused silica and Ca-Mg-Na glass [29] and GeO₂ glass [38]. Other methods rely on measurements of the surface of the sample during loading, which is detected by a Canny method [1] or extracted from image intensity profiles with a manual exclusion of defects on the edges [21]. This configuration can reach a 60 nm precision and has been applied to a wide variety of material, from titanium and glassy carbon [21] to red phosphorus, GeSe₂ and As₂O₃ [1], the latter being gold-coated to enhance contrast.

Whenever the information on the out-of-plane direction is required, it is possible to implement absorption thickness measurements [26], strain gage techniques [41] or interferometry height measurements [14, 39]. The strain gage technique was applied to B₂O₃ [6] but with a limitation to the [0-10 GPa] pressure range. It was then extended to the [0-25 GPa] with an application to a lot of different materials such as ZnO and CeNi [36]. An example of a coupling between in-plane and out-of-plane measurements can be found in [39] for TATB and α -NTO: the area of the sample was measured from optical images, whereas sample height was obtained by white-light interferometry. Another possibility is to follow directly the volume of the sample from 3D acquisitions. They can

be reconstructions from tomographies in a Diamond Anvil Cell (DAC) [42] or from transmission X-ray microscopy images as applied to GeO₂ glass [28] and metallic glasses [33].

We limit here to in-plane measurements and resort to the Digital Image Correlation (DIC) method. DIC is an optical method that uses the conservation of optical flow to identify the displacement between two images [40]. The region of interest is divided into subsets that are matched to corresponding subsets in the deformed image. Both in-plane components of the displacement are known so that it is possible to obtain not only the longitudinal strains E_{xx} and E_{yy} but also the shear strain E_{xy} . The main advantages of DIC are that the resolution of the obtained strain fields only depends on the resolution of the optical images, thus allowing to focus on the lengthscale of interest.

The chosen material to validate the proposed experimental procedure is Iron. This is motivated by the extensive data available in the literature on its pressure behaviour, both from static and dynamic experiments. Besides, its phase diagram exhibits several phases with simple crystallographies at moderate temperature and pressure. Some of these phases have been characterized using DIC measurements. To give a few examples in the case of the study of phase transformations of iron and its alloys, it has been applied to follow the α -Fe \rightarrow γ -Fe transformation during heating of a pure iron sample [7], to measure 3D strain fields in a low-alloyed TRIP steel [5] and to measure strain on high-resolution scanning electron microscope (SEM) images of an austenitic stainless steel [10], which further highlights the versatility in the implementation of the method.

The feasibility of DIC measurements within a DAC has already been demonstrated: Pandey and Levitas deposited ruby particles on top of the sample and correlated ruby fluorescence images to obtain displacement at the surface [32]. In the present work, a patterning method is developed that allows to have an homogeneous pattern over the surface and to use directly optical images taken from a microscope camera. The experimental configuration is tested on the loading and unloading of iron samples, especially around the α -Fe \rightarrow ϵ -Fe transition, which has recently been shown to exhibit a complex intricacy between deformation mechanisms [22, 25].

II. METHODS

A. Sample preparation

Two iron samples were tested. Both were discs cut from a 13 μm thick iron foil (99.99+% purity, Goodfellow) using a femtosecond laser (Satsuma from Amplitude System). The femtosecond laser is an Yb-doped fiber laser with 300 fs pulses doubled in frequency at a wavelength of 515 nm.

One of the two samples was kept in the as-received state and had a diameter of 180 μm . The other was heated in a vacuum furnace at 1025 K for 2 hours then slowly cooled in order to coarsen the microstructure prior to cutting. After heat treatment, each grain was a single crystal with less than 0.1° mosaicity. The grain boundaries could be detected optically and the sample was cut with a femtosecond laser so that it contained only one orientation.

An electron backscattered diffraction (EBSD) mapping of crystal orientations was then performed using a MIRA3 TESCAN SEM operated at an acceleration voltage of 20 kV and equipped with an Oxford Symmetry 2 EBSD detector. This confirmed that the sample contained only one grain whose [001] axis was 167° away from the normal to the surface. Although orientations are known only on one side of the sample, it is very unlikely that other grains were present in its thickness. It can then be considered that the sample is a single crystal. The diameter of the sample was 130 μm .

Both samples were loaded in a DAC (see Appendix A for a schematic view) equipped with a 500 μm culet diamond size in order to cover the 0–20 GPa pressure range and a rhenium gasket, along with a ruby (respectively samarium) as pressure gauge [11, 37] during testing of the polycrystal (respectively single crystal) sample. The rhenium gasket has an initial thickness of 250 μm and is pre-indented down to around 65 μm . The experimental chamber initially has a diameter of 320 μm and a height of 65 μm .

Before the two samples described above, a third sample, 7 μm thick, was compressed in Neon as pressure transmitting medium between 6 and 20 GPa. Strain values computed between 6 GPa and 10 GPa departed from the expected hydrostatic response of the sample, but converges with this response between 10 GPa and 20 GPa. We interpreted this deviation by a non-hydrostatic plastic straining of the thin sample in the regime where the pressure chamber notably shrinks. It is likely that the nature of the pressure transmitting medium modified the stress state around the sample.

Helium was then used as pressure transmitting medium to circumvent this effect and to ensure hydrostatic pressurizing conditions [13, 27], with a thicker sample. To further assess the capability of Helium to homogenize the stress state in the chamber, the DAC was heated up to 350 K during testing of the single crystal sample so that Helium remains liquid in the scanned pressure range. It also prevents any optical perturbation caused by its crystallization at 12 GPa and 300 K, although no perturbation was visible during testing of the polycrystal sample.

B. Sample patterning

A speckle pattern is required to perform image correlation. It was drawn on the surface of the samples using the femtosecond laser. The drawing pattern was imported from a point coordinates file obtained from an *ad hoc* Matlab routine. Out of 10,000 generations, the set of points that was selected maximized the pattern Mean Intensity Gradient [31]. A generation consisted in adding one by one randomly drawn points to the set provided they were distant by more than $2 \mu\text{m}$ to existing points. After 1000 unsuccessful point generation attempts, the pattern was considered to be converged.

Each point in the pattern is a femtosecond laser shot at a power of 4.37 mW. Laser parameters were optimized so that the point size is adapted to the averaged distance in the patterning and remains at the surface of the sample. An image of the sample marked with the speckle pattern is presented in Figure 1a. Observations of the surface were conducted in SEM to ensure that it was only shallowly affected by laser patterning (see Appendix B).

C. Sample testing

Samples underwent a compression above the α - ϵ transition pressure and a decompression back to ambient pressure. DAC was coupled with a membrane pressure controller to impose pressure steps along this path. Image and spectroscopy data acquisitions were performed using a WITec alpha300 R device with a x25 Olympus objective after each pressure change and stabilization. The DAC assembly was mounted on a motorized stage so that at each pressure step the sample alternated between two positions. At the first position, on ruby/samarium, spectra were acquired and analyzed for pressure determination using ruby/samarium fluorescence. At the second position, located at the center of the chamber, optical images of the sample were recorded. The size of the

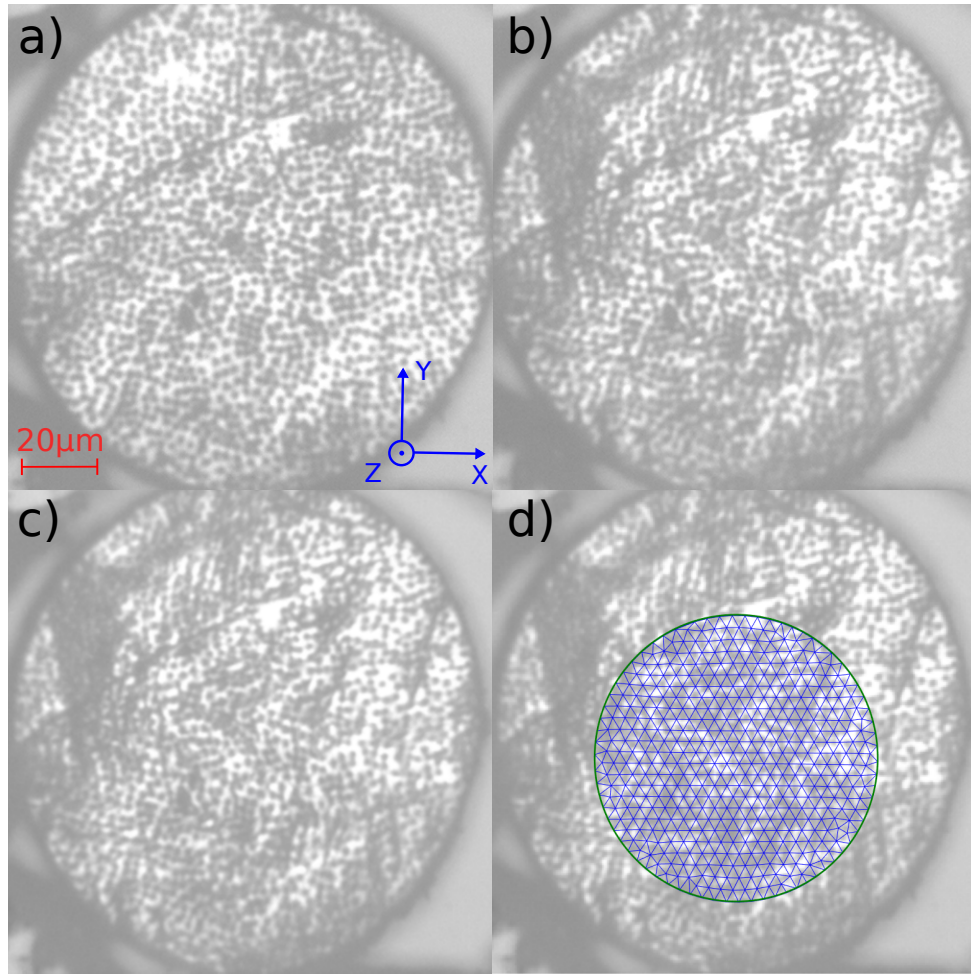


FIG. 1: Optical image recorded during the loading of the single crystal sample at a) 12.7 GPa, just before the transition; and at b) 13.1 GPa, after the onset of the transition. c) Output of the image treatment routine for the image shown in b. d) Mesh used for the image correlation computations on the single crystal sample superimposed on the image shown in c.

images was 752x480 pixels. During loading, it was necessary to wait for the sample position to be stabilized within the chamber, which occurred around 5 GPa. Before this, the interaction between the gasket and the pressure transmitting medium caused large displacements of the sample within the chamber. Gluing the center of the sample to the head of one diamond would permit to collect data at lower pressures than in the present experiments.

The focus was kept constant as long as the images were neat. Since the depth of view of the recording system was not sufficient to cover the whole experiment, focus was adjusted regularly during loading and unloading. Each time, an image was recorded before and after setting the focus

so that these images could represent the same deformation state. Although it was not accessible here, a focus-stacking method could efficiently improve this process. In total, 48 and 57 pictures were included in the analysis for the loading and the unloading of the single crystal, respectively. For the polycrystal they amounted to 50 and 37, respectively.

D. Image correlation

A size-preserving image treatment was performed on the raw images to reduce image noise. The treatment consisted of a bilateral filter with a neighborhood distance of 3 pixels and a sigma value of 120 and was performed using a C++ routine based on the OpenCV library [4]. An output example of this routine can be seen in Figure 1c.

The optical flow problem was solved with UFreckles software [34]. It relies on a global approach in which displacement is discretized on a finite element basis. A mesh of linear triangular elements was used, as shown in Figure 1d. The meshed area excluded the edges of the sample to limit boundary effects, as well as portions of the samples where surface upheavals at the transition deteriorated the pattern quality. For the single crystal sample, this is the case in the top left-hand part of the sample, as highlighted in Figure 1b. The mesh size is 12 pixels ($\sim 3 \mu\text{m}$). The correlation routine integrated a Tikhonov regularization, with a cut-off wavelength equal to the mesh size.

The first images of the two loading runs are taken as reference images and correspond to the undeformed configurations. Digital image correlation computations were then run for each set of images with similar focus as described in section II C. The displacement computed for the last image of each step was assigned to the first image of the next step. The same type of analysis was carried out during unloading, with the exception that images were treated in reverse order for convenience. Eventually, the displacement field \mathbf{u} is obtained at each pressure step in the meshed area. Once this is done, the derivatives of the finite element shape functions are used to obtain the in-plane components of the finite strain transformation gradient $\mathbf{F}_{2D} = \mathbf{I} + \nabla \mathbf{u}$ where \mathbf{I} is the second-order identity tensor. We then compute the in-plane Green-Lagrange strain gradient as

$$\mathbf{E}_{2D} = \begin{pmatrix} E_{xx} & E_{xy} \\ E_{xy} & E_{yy} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} (\mathbf{F}_{2D}^T \mathbf{F}_{2D} - \mathbf{I}).$$

E. Error quantification

At the end of loading, a series of 5 additional images were taken without varying the pressure. A correlation computation was run on these images with the same parameters as in the previous section. The maximum variations obtained on the strain components are 3.0×10^{-4} , 2.2×10^{-4} and 3.1×10^{-5} for E_{xx} , E_{yy} and E_{xy} respectively. As the images were taken in the most deformed state for the sample, these values, which fall one order of magnitude below measured strain extrema, can be taken as an estimate for the uncertainties in strain values.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Evolution of in-plane strain components

The evolution of the E_{xx} , E_{yy} and E_{xy} components against pressure are plotted in Figure 2 for the loading and unloading of the single crystal and polycrystal samples. In both cases, large domains with a linear evolution of the diagonal strain components with respect to pressure can be identified. These domains are attributed to the hydrostatic responses of the α -Fe and ϵ -Fe phases. Ruptures in the linearity of the material strain response can be detected during loading between at least 12.9 GPa and 13.9 GPa for the single crystal, and 12.9 GPa and 14.0 GPa for the polycrystal sample (vertical dashed line in Figure 2). We interpret them as the onset and completion of the $\alpha \rightarrow \epsilon$ transition. The transition onset pressure is consistent with previous XRD experiments on similar samples [22, 30]. The boundaries of the phase coexistence pressure domain are then constrained from one measurement, which constitutes an advantage over other characterization techniques such as XRD that would require a scanning of the sample surface.

In the case of the single crystal, strain components exhibit several jumps during the transformation. The E_{xy} shear component in particular, rises from almost zero to a value of 0.6% (Figure 2-(a)). A difference between E_{xx} and E_{yy} values builds at the transformation. It can be accounted for by both the volume change associated with the transformation and the shearing induced by the Burgers mechanism [8].

The evolution of E_{xx} and E_{yy} strain components is smoother in the case of the polycrystal sample (Figure 2-(b) and (d)). This was expected since it represents the response of several grains transforming along different directions, resulting in average to a continuous evolution from α -Fe to ϵ -Fe. Likewise, the E_{xy} shear component values stay low because local shearings in

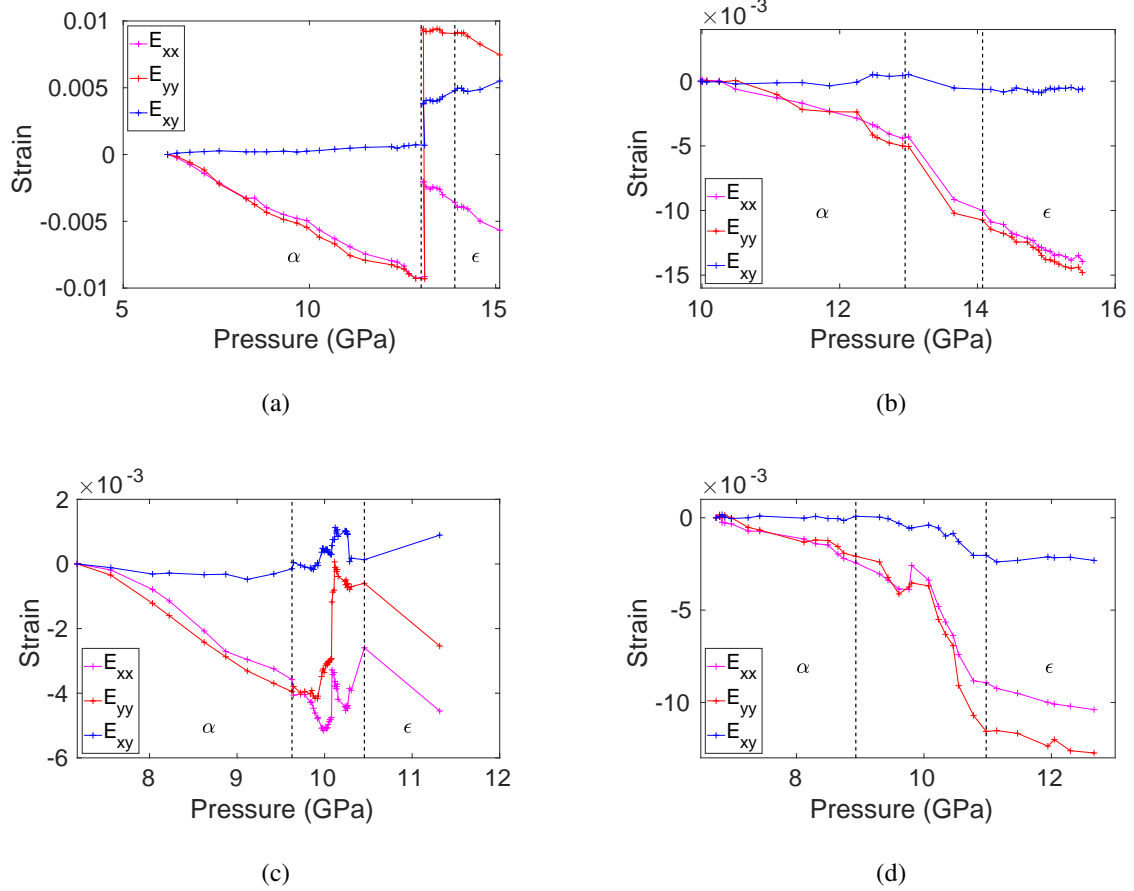


FIG. 2: Evolution of in-plane Green-Lagrange strain components with respect to pressure during loading and unloading of the single crystal and polycrystal samples. Vertical dashed lines delimit the α -Fe domain, the phase coexistence domain and the ϵ -Fe domain, as discussed in the text. (a) Loading of the single crystal sample; (b) Loading of the polycrystal sample; (c) Unloading of the single crystal sample. (d) Unloading of the polycrystal sample.

different directions compensate for each other.

The reverse transition pressure is 10.8 GPa in the case of the polycrystal sample (Figure 2d). Too few points were recorded at the beginning of the unloading for the single crystal but it is probable that the transition pressure lies around 10.5 GPa. In any case, the reversion transition pressure is lower than the direct transition pressure, thus highlighting a pronounced hysteresis in accordance with previous experiments [17, 22, 30].

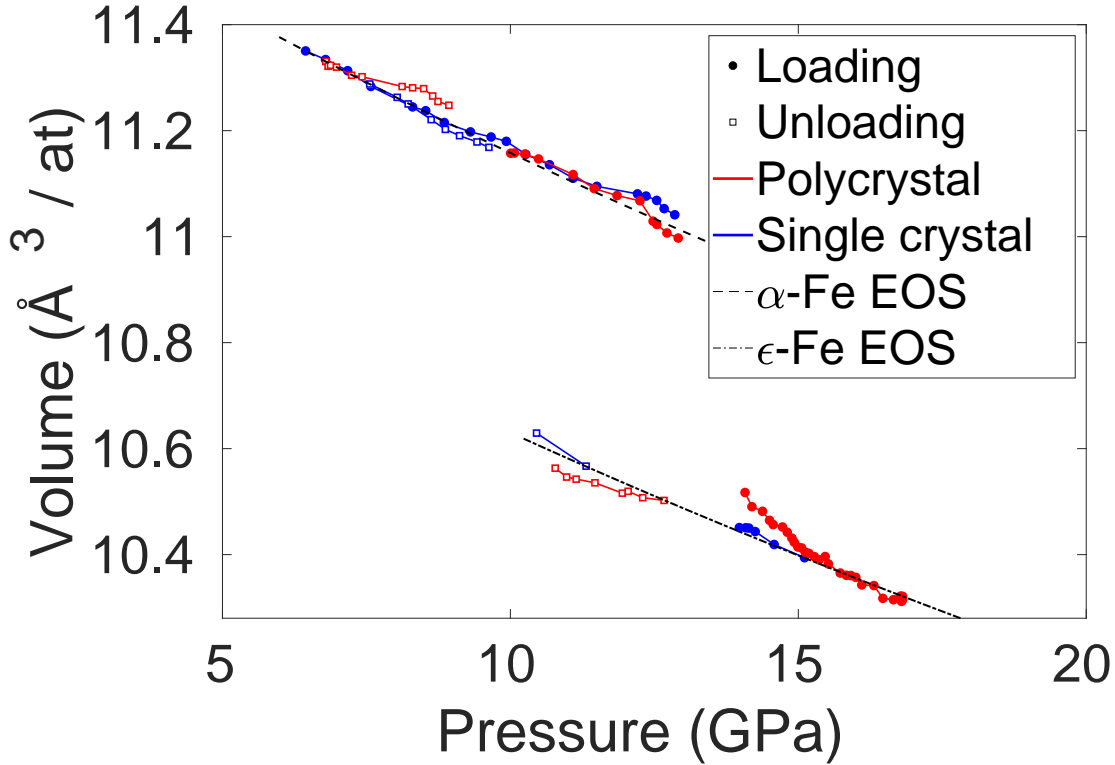


FIG. 3: Pressure versus volume points extracted from strain data for the loading and the unloading of the two tested samples. The reference EOS for the α -Fe and ϵ -Fe phases are plotted in dashed lines. The first point of each run in the α -Fe domain and the last point in the ϵ -Fe domain are constrained to belong to the reference EOS [15, 16], as explained in the text.

B. Volumetric analysis in single-phase domains

In order to access volumetric data in single-phase domains (*i.e.* out of phase transformation domains), the assumption is made that the out-of-plane diagonal strain component can be calculated as the average of the other two: $E_{zz} = \frac{E_{xx} + E_{yy}}{2}$. We further assume that there is no shearing along z direction: $F_{xz} = F_{yz} = 0$. Under this set of hypotheses, one has $F_{zz} = \sqrt{2E_{zz} + 1}$ and the volume change of the sample can be obtained as $\frac{V}{V_0} = \det(\mathbf{F})$. One limitation of the present experiments is that images were not captured from 0 GPa. The first image of each run does not represent a volume $V = V_0$ as should be the case in the undeformed state. Our approach consists in running correlation computations on each single-phase domain to compute volumes, which were then shifted so that one of the computed points (the first point for loading, the last point for un-

	V_0 ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	B (GPa)	Bp	Ref.
α -Fe	11.77	165.0	5.47	[16]
	11.78	164.0	5.5	[18]
	/	163.6 ± 4.6	5.7 ± 1.03	This work
ε -Fe	11.21	163.4	5.38	[15]
	11.21	152.5	6.12	[19]
	/	164.6 ± 7.4	5.3 ± 1.2	This work

TABLE I: Parameters used for the Vinet EOS of the α -Fe and ε -Fe phases obtained from the literature and from this work..

loading) belongs to the Vinet equation of state (EOS) of α -Fe. In the same manner, as in-plane measurements are not sufficient to obtain the volume change associated with the transformation, one point in each run was moved to the Vinet EOS of ε -Fe (the first point for unloading, the last point for loading).

The resulting volumes are shown in Figure 3, as well as the reference EOS [15, 16] for both phases, whose parameters are recalled in Table I. Away from the transformation pressure domain, volumes for both the single crystal and the polycrystal samples are close to the reference EOS, within $\Delta V/V = 0.4\%$. The slight temperature difference between the two sets of measurements does not affect the measured EoS, which is expected [15]. This shows that the DICDAC (Digital Image Correlation within a Diamond Anvil Cell) set-up is well suited for the determination of EOS parameters, for the low pressure phase as well as the high pressure phase.

In this case for instance one could get the bulk moduli B and its derivative Bp with respect to pressure from the collected data. To assert this statement, points collected for each phase are grouped and used to fit the B and Bp parameters of the Vinet EOS with a fixed value of V_0 . We obtain $B = 163.6 \pm 4.6$ GPa and $Bp = 5.7 \pm 1.03$ for α -Fe, and $B = 164.6 \pm 7.4$ GPa and $Bp = 5.3 \pm 1.2$ for ε -Fe. Error margins are outputs of the fitting procedure and correspond to a 67% trust index. All parameter values agree well with reference EOS parameters [15, 16]. Obtaining the V_0 parameter is more challenging. For the low pressure phase, this is due to the difficulty of eliminating movements of the sample due to the shrink of the gasket at the beginning of testing whereas for the high pressure phase it comes from the necessity to know the volume change at the transition to constrain the high pressure phase volumes, which requires the full 3D

F tensor at the transition. In both cases, out-of-plane measurements would be a useful complement to the present measurements.

In Figure 3, computed volumes slightly depart from the EOS near the coexistence domain. Such a discrepancy with respect to hydrostaticity would be prohibited in the absence of a deformation mechanism involving shear. This indicates either that the transformation takes place over a pressure domain that is wider than measured from the non-linear changes in the strain components, or that other shear-inducing mechanisms like twinning or plasticity are activated. It has already been noted from X-ray diffraction data that even if most of the transition takes place within less than 1 GPa under hydrostatic compression, a wider range is needed to fully complete it [22]. Here, *post mortem* observations help understanding this question.

C. *Post mortem* observations

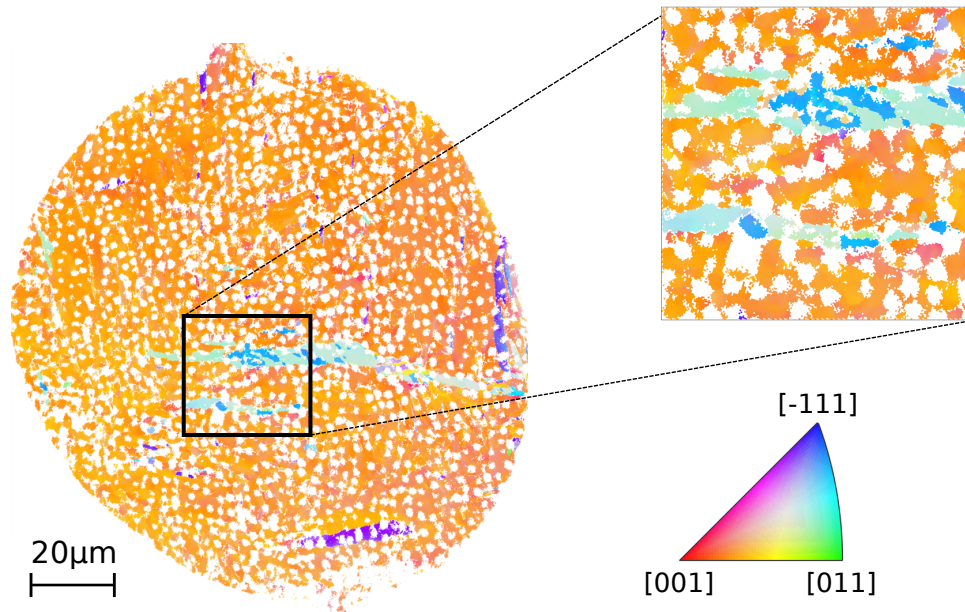


FIG. 4: Map of the projections of crystal orientation obtained by EBSD. Orientations are coloured according to the given Inverse Pole Figure along x direction. A zoom is provided on the central part of the sample to highlight plate-in-plate patterns. White areas are unindexed regions. Most of them are caused by laser patterning.

After testing, the single crystal sample was taken out of the DAC and loaded in SEM. An orientation mapping of the whole sample area was performed with an indexing step size of $0.5 \mu\text{m}$.

EBSD raw data were processed using the MTEX toolbox [2]. It was used in particular for the computation of grain boundaries and grain mean orientations. The crystal orientations map is displayed in Figure 4. The sample microstructure is well discernable in spite of unindexed areas induced by sample patterning.

The final microstructure contains several elongated grains, evidencing that new crystal orientations emerged as a consequence of the transformation process. These grains can be divided into two groups: some are rather small, less than $5 \mu\text{m}$ long, whereas some cover a large part of the sample and are around $30\text{-}50 \mu\text{m}$ long. It is possible that this size scales with the sample dimensions [3]. It has been checked that all these orientations are consistent with a $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \varepsilon\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ transformation cycle following the Burgers path (an example of such an analysis is provided in Appendix C). The zoom provided in Figure 4 shows that the large grains further contain small grains with an orientation different from the matrix, in a plate-in-plate fashion. This is the consequence of either the fragmentation of an $\varepsilon\text{-Fe}$ grain into several $\alpha\text{-Fe}$ orientations or the occurrence of twinning in the $\varepsilon\text{-Fe}$ phase. Indeed, it has been highlighted that orientations produced in such a way may lie close to orientations induced by a simple Burgers path [22].

Besides, local lattice distortions can be detected in Figure 4 from the color gradients of the matrix. The orientation spread of the latter is around 2.5° (vs 0.1° before loading), which indicates that plastic activity also took place during the loading-unloading cycle.

Contrary to *in situ* EBSD experiments [24] that were previously applied to the $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ transformation in iron [43] and Fe-Ni alloys [23], the present set-up does not allow to track crystal orientations during loading. However, it gives access to the strain fields on the surface of the sample. The purpose of the next section is to investigate whether strain localization areas correlate with reversion variants locations.

D. Strain field during transformation

The magnitude of the 2D Green-Lagrange strain tensor E_{2D} at different pressure steps is shown in Figure 5b and 5c for loading and unloading respectively. The first image of each run is taken as the reference configuration. In both cases, strain magnitude is rather homogeneous before transformation and becomes heterogeneous once the transformation begins. Although the strain field resolution is rather rough, image correlation results are then sufficient to track that some areas deform intensely while the rest of the sample stays almost undeformed. This is particularly the case

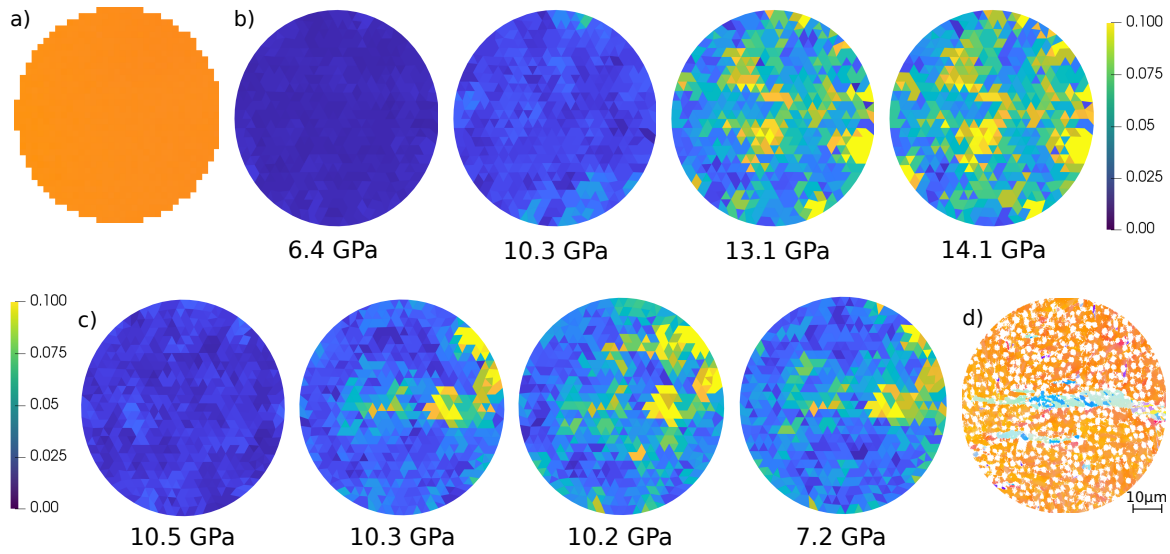


FIG. 5: a) Mapping of crystal orientations in the same zone as for DIC computations in the initial state before sample cutting. EBSD acquisition was made with a coarser step size of $3 \mu\text{m}$. Color coding is the same as in Figure 4. b) Magnitude of Green-Lagrange strain tensor at different pressure steps during loading of the single crystal sample. The reference image is the first image of the run, taken at 6.2 GPa. c) Magnitude of Green-Lagrange strain tensor different pressure steps during unloading of the single crystal sample. The reference image is the first image of the run, taken at 11.3 GPa. d) *Post mortem* mapping of crystal orientations in the same zone as for DIC computations. Color coding is the same as in Figure 4.

during unloading, where a higher multiplicity of strain localization events is observed. This could be an explanation for the irregular strain evolutions within the coexistence domain in Figure 2-c. Besides, some areas tend to relax over time during unloading, which is not observed during loading. During unloading, Figure 5d displays the final microstructure in the DIC computation domain. Finding the boundaries of this domain on EBSD data required prior registration of EBSD images on DIC images. This was performed through the identification of an affine transformation between these two set of data based on three correspondence points.

One of the areas where strain localizes during unloading is consistent with the area where the largest reversion variant is present (compare Figure 5c, 7.2 GPa, and Figure 5d). An hypothesis that can be drawn is that inside one large ϵ -Fe grain, an α -Fe grain with an orientation different from the original α -Fe matrix was formed, leading locally to intense straining. The presence of reversion variants in the matrix would then relate to early stages of the reverse transformation

sequence of events. It can be noted improving optical systems would refine the resolution of strain fields and would permit to reach information on some reversion variants other than the largest ones in the sample.

IV. CONCLUSION

We presented a set-up that allows performing DIC computations on images of a sample within a diamond anvil cell. Sample patterning is made using femtosecond laser engraving. Laser engraving eliminates potential problems associated with adhesion to the sample. In-plane strain fields could be obtained in the [6-17 GPa] pressure range with a spatial resolution of around 3 μm .

Two iron samples were tested in the pressure range of α -Fe \leftrightarrow ϵ -Fe transformations in order to showcase the capability of the set-up to bring insight into the study of phase transformations. First, by averaging strain components over the sample surface, it is possible to put to fore discrepancies with respect to linearity that are the signature of transformation events, permitting the identification of the phase coexistence domain. The transformation onset pressure was measured to be around 13 GPa during loading and 10.5 GPa during unloading for both samples. Strain localizes in the sample when transformation occurs, thus giving clues on the chronology of transformation events.

Besides, assuming a diagonal form of the 3D strain tensor in single-phase domains, one can compute the evolution of volume with respect to pressure. The collected points were shown to be in good agreement with reference EOS for iron, thus highlighting that EOS parameters can be measured with the proposed set-up for both low-pressure and high-pressure phases.

The so-called DICDAC set-up is thus a laboratory tool for the investigation of equations of state (in particular for amorphous samples) and phase transformations under pressure. It offers possibilities of extension. A wider pressure range can be tested, under the condition that the sample is hydrostatically compressed. This could be interesting for the study of the bct-bcc phase transformation in tin [12] for instance.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Florent Occelli for performing helium loading of DACs. Gunnar Weck and Alexis Forestier are thanked for providing access to the Witec device. The authors would like to thank Michel Coret for fruitful discussions and valuable advice on image processing.

Appendix A: Diamond Anvil Cell

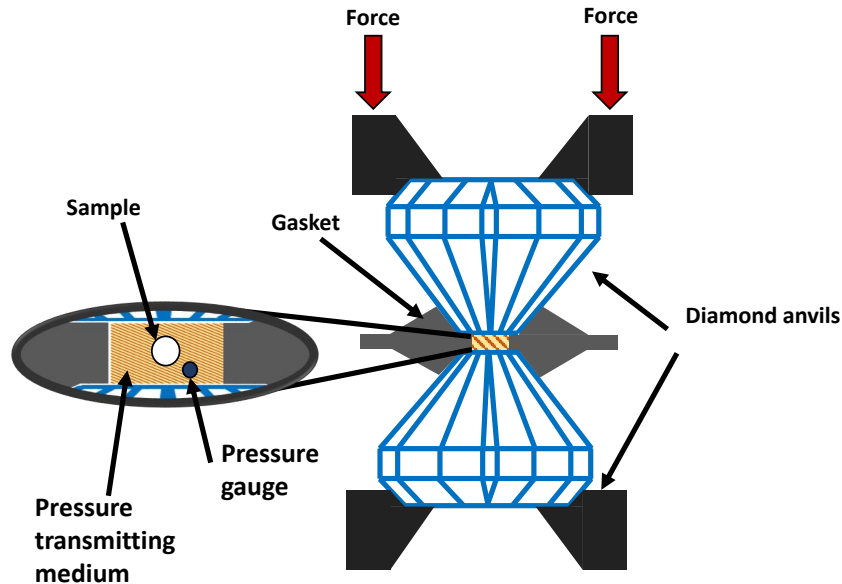


FIG. 6: Schematic representation of the Diamond Anvil Cell.

The Diamond Anvil Cell apparatus is described in Figure 6. It follows the first principle of static $P = F/S$: to achieve great pressure (P) it is necessary to apply a high force (F) on a small surface (S).

Appendix B: Testing of the patterning method

A regular grid of points was engraved on a polycrystal iron sample to test the patterning method. A secondary electron image of the surface can be seen in Figure 7

Appendix C: Analysis of *post mortem* grain orientations

An analysis of grain orientations was carried out on all reversion variants identified in the final microstructure of the single crystal sample. For clarity, this analysis is presented in Figure 8 on two grains of the zoomed part of Figure 4. First, starting from the measured initial orientation of the single crystal, we generated the set of all the orientations accessible through a $\alpha - \epsilon - \alpha$ transformation cycle following a Burgers path. It has been checked that these orientations were consistent with the ones presented in [30]. Then these orientations were plotted against the orientations of the

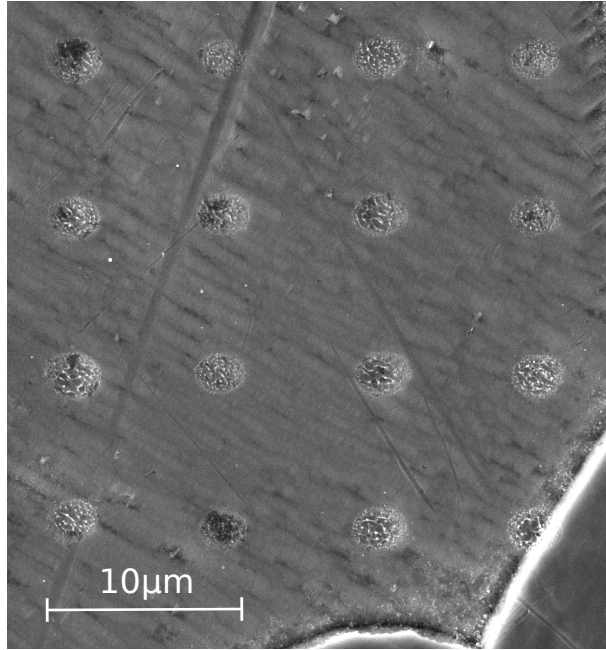


FIG. 7: Secondary Electron image of the surface of a polycrystal iron sample after femtosecond laser patterning.

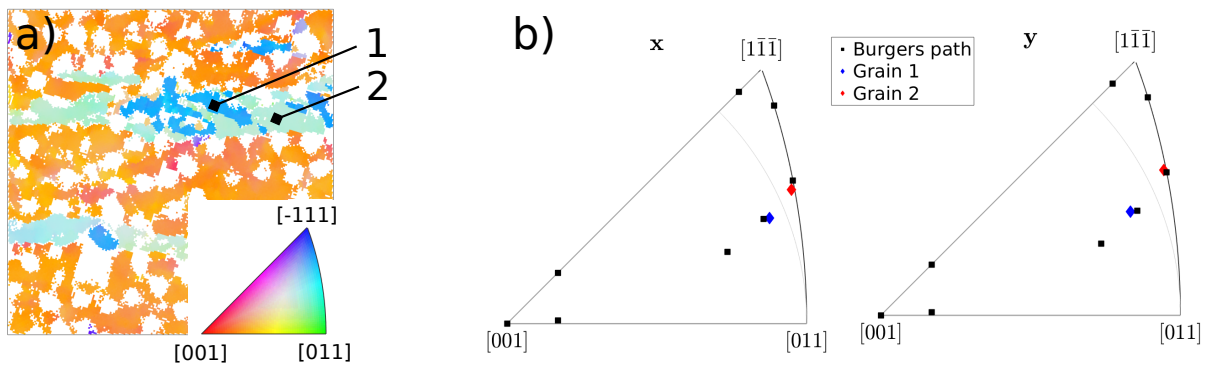


FIG. 8: a) Zoom on the orientation map with colors in inverse pole figure projection presented in Figure 4. The two grains considered in the analysis are numbered. b) Inverse pole figures for the x and y directions comparing the orientations of the two grains presented in a) and the theoretical grain orientations expected from the initial orientation as a result of the Burgers mechanism.

reversion variants in the final microstructure. As can be seen in Figure 8, each reversion variant could coincide with a transformation scenario involving Burgers mechanism.

References

- [1] S. A. Amin, E. N. Rissi, K. McKiernan, and J. L. Yarger. Determining the equation of state of amorphous solids at high pressure using optical microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 83(3), 03 2012. ISSN 0034-6748. doi:10.1063/1.3688656. 033702.
- [2] F. Bachmann, R. Hielscher, and H. Schaeben. Grain detection from 2D and 3D EBSD data—specification of the MTEX algorithm. *Ultramicroscopy*, 111(12):1720–1733, 2011. ISSN 0304-3991. doi:10.1016/j.ultramic.2011.08.002.
- [3] E. Boulard, C. Denoual, A. Dewaele, A. King, Y. Le Godec, and N. Guignot. Following the phase transitions of iron in 3D with X-ray tomography and diffraction under extreme conditions. *Acta Materialia*, 192:30–39, 2020. ISSN 1359-6454. doi:https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.030.
- [4] G. Bradski. The OpenCV Library. *Dr. Dobb's Journal of Software Tools*, 2000.
- [5] S. Brauser, A. Kromm, T. Kannengiesser, and M. Rethmeier. In-situ synchrotron diffraction and digital image correlation technique for characterizations of retained austenite stability in low-alloyed transformation induced plasticity steel. *Scripta Materialia*, 63(12):1149–1152, 2010. ISSN 1359-6462. doi:https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.007.
- [6] V. V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O. B. Tsiok, A. G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura, and H. Saitoh. Nature of the structural transformations in B₂O₃ glass under high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 101:035702, Jul 2008. doi:10.1103/PhysRevLett.101.035702.
- [7] N. Bruzy, M. Coret, B. Huneau, L. Stainier, C. Denoual, M. Mondon, and G. Kermouche. Real time imaging of strain fields induced by the ferrite-to-austenite transformation in high purity iron. *Materials Today Communications*, 24:101028, 2020. ISSN 2352-4928. doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101028.
- [8] W. Burgers. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica*, 1(7):561–586, 1934. ISSN 0031-8914. doi:https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)80244-3.
- [9] L. C. Chhabildas and A. L. Ruoff. Isothermal equation of state for sodium chloride by the length-change-measurement technique. *Journal of Applied Physics*, 47(9):4182–4187, 1976. ISSN 0021-8979. doi:10.1063/1.323284.
- [10] Y. B. Das, A. N. Forsey, T. H. Simm, K. M. Perkins, M. E. Fitzpatrick, S. Gungor, and R. J. Moat. In situ observation of strain and phase transformation in plastically deformed 301

- austenitic stainless steel. *Materials & Design*, 112:107–116, 2016. ISSN 0264-1275. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.057>.
- [11] F. Datchi, R. LeToullec, and P. Loubeyre. Improved calibration of the SrB₄O₇:Sm²⁺ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures. *Journal of Applied Physics*, 81(8): 3333–3339, 04 1997. ISSN 0021-8979. doi:10.1063/1.365025.
- [12] G. Deffrennes, P. Faure, F. Bottin, J.-M. Joubert, and B. Oudot. Tin (Sn) at high pressure: Review, X-ray diffraction, DFT calculations, and Gibbs energy modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 919:165675, 2022. ISSN 0925-8388. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165675>.
- [13] A. Dewaele and P. Loubeyre. Pressurizing conditions in helium-pressure-transmitting medium. *High Pressure Research*, 27(4):419–429, 2007. doi:10.1080/08957950701659627.
- [14] A. Dewaele, J. H. Eggert, P. Loubeyre, and R. Le Toullec. Measurement of refractive index and equation of state in dense He, H₂, H₂O, and Ne under high pressure in a diamond anvil cell. *Phys. Rev. B*, 67:094112, Mar 2003. doi:10.1103/PhysRevB.67.094112.
- [15] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, M. Mezouar, P. I. Dorogokupets, and M. Torrent. Quasihydrostatic equation of state of iron above 2 Mbar. *Phys. Rev. Lett.*, 97:215504, Nov 2006. doi:10.1103/PhysRevLett.97.215504.
- [16] A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, and M. Mezouar. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 78:104102, Sep 2008. doi:10.1103/PhysRevB.78.104102.
- [17] A. Dewaele, C. Denoual, S. Anzellini, F. Occelli, M. Mezouar, P. Cordier, S. Merkel, M. Véron, and E. Rausch. Mechanism of the $\alpha - \epsilon$ phase transformation in iron. *Phys. Rev. B*, 91:174105, May 2015. doi:10.1103/PhysRevB.91.174105.
- [18] P. I. Dorogokupets, A. M. Dymshits, K. D. Litasov, and T. S. Sokolova. Thermodynamics and Equations of State of Iron to 350 GPa and 6000 K. *Scientific Reports*, 7, 2017. doi:10.1038/srep41863.
- [19] L. S. Dubrovinsky, S. K. Saxena, F. Tutti, S. Rekhi, and T. LeBehan. In situ x-ray study of thermal expansion and phase transition of iron at multimegabar pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 84:1720–1723, Feb 2000. doi:10.1103/PhysRevLett.84.1720.
- [20] J. Dyson. Precise measurement by image-splitting. *J. Opt. Soc. Am.*, 50(8):754–757, Aug 1960. doi:10.1364/JOSA.50.000754.
- [21] T. Fedotenko, D. S. Souza, S. Khandarkhaeva, L. Dubrovinsky, and N. Dubrovinskaia. Isothermal equation of state of crystalline and glassy materials from optical measurements in diamond anvil cells.

- Review of Scientific Instruments*, 92(6), 06 2021. ISSN 0034-6748. doi:10.1063/5.0050190. 063907.
- [22] R. Fréville, A. Dewaele, N. Bruzy, V. Svitlyk, and G. Garbarino. Comparison between mechanisms and microstructures of $\alpha\text{-}\gamma$, $\gamma\text{-}\epsilon$, and $\alpha\text{-}\epsilon\text{-}\alpha$ phase transitions in iron. *Phys. Rev. B*, 107:104105, Mar 2023. doi:10.1103/PhysRevB.107.104105.
- [23] T. Fukino, S. Tsurekawa, and Y. Morizono. In-Situ Scanning Electron Microscopy/Electron Backscattered Diffraction Observation of Microstructural Evolution during $\alpha \rightarrow \gamma$ Phase Transformation in Deformed Fe-Ni Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42(3), 03 2011. ISSN 1543-1940. doi:10.1007/s11661-010-0285-4. 587.
- [24] A.-F. Gourgues-Lorenzon. Application of electron backscatter diffraction to the study of phase transformations: present and possible future. *Journal of Microscopy*, 233(3):460–473, 2009. doi:10.1111/j.1365-2818.2009.03130.x.
- [25] J. A. Hawreliak and S. J. Turneure. Observations of twinning microstructure in iron ramp-compressed through the $\alpha - \epsilon$ phase transition. *Phys. Rev. B*, 106:174306, Nov 2022. doi:10.1103/PhysRevB.106.174306.
- [26] X. Hong, G. Shen, V. B. Prakapenka, M. L. Rivers, and S. R. Sutton. Density measurements of noncrystalline materials at high pressure with diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 78(10), 10 2007. ISSN 0034-6748. doi:10.1063/1.2795662. 103905.
- [27] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch, and G. L. Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(7):075413, mar 2009. doi:10.1088/0022-3727/42/7/075413.
- [28] Y. Lin, Q. Zeng, W. Yang, and W. L. Mao. Pressure-induced densification in GeO_2 glass: A transmission X-ray microscopy study. *Applied Physics Letters*, 103(26), 12 2013. ISSN 0003-6951. doi:10.1063/1.4860993. 261909.
- [29] C. Meade and R. Jeanloz. Frequency-dependent equation of state of fused silica to 10 GPa. *Phys. Rev. B*, 35:236–244, Jan 1987. doi:10.1103/PhysRevB.35.236.
- [30] S. Merkel, A. Lincot, and S. Petitgirard. Microstructural effects and mechanism of bcc-hcp-bcc transformations in polycrystalline iron. *Phys. Rev. B*, 102:104103, Sep 2020. doi:10.1103/PhysRevB.102.104103.
- [31] B. Pan, Z. Lu, and H. Xie. Mean intensity gradient: An effective global parameter for quality assessment of the speckle patterns used in digital image correlation. *Optics and Lasers in Engineering*, 48(4):469–477, 2010. ISSN 0143-8166. doi:https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2009.08.010.

- [32] K. K. Pandey and V. I. Levitas. Displacement field measurements in traditional and rotational diamond anvil cells. *Journal of Applied Physics*, 129(11), 03 2021. ISSN 0021-8979. doi:10.1063/5.0044030.115901.
- [33] Z. Qiaoshi, L. Yu, L. Yijin, Z. Zhidan, Y. S. Crystal, Z. Bo, L. Hongbo, V. S. Stanislav, K. Yoshio, K.-B. Curtis, P. Changyong, Y. Wenge, W. Weihua, S. Hongwei, M. Ho-kwang, and L. M. Wendy. General 2.5 power law of metallic glasses. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(7): 1714–1718, 2016. doi:10.1073/pnas.1525390113.
- [34] J. Rethoré. Ufreckles, Oct. 2018.
- [35] C. Scott and R. Jeanloz. Optical length determinations in the diamond-anvil cell. *Rev. Sci. Instrum*, 55:558–562, 1984. doi:10.1063/1.1137791.
- [36] V. V. Shchennikov and S. V. Ovsyannikov. Phase transitions from mechanical contraction: direct observation of phase-transition-related volumetric effects in ZnO, GaAs, CaCO₃, and CeNi under compression up to 25 GPa. *High Pressure Research*, 29(4):514–519, 2009. doi:10.1080/08957950903474643.
- [37] G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D. E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O. V. Fatyanov, P. D. Asimow, T. Mashimo, R. M. M. Wentzcovitch, and other members of the IPPS task group. Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020). *High Pressure Research*, 40(3):299–314, 2020. doi:10.1080/08957959.2020.1791107.
- [38] K. H. Smith, E. Shero, A. Chizmeshya, and G. H. Wolf. The equation of state of polyamorphic germania glass: A two-domain description of the viscoelastic response. *The Journal of Chemical Physics*, 102(17):6851–6857, 05 1995. ISSN 0021-9606. doi:10.1063/1.469122.
- [39] E. Stavrou, J. M. Zaug, S. Bastea, and J. C. Crowhurst. The equation of state of 5-nitro-2,4-dihydro-1,2,4,-triazol-3-one determined via in-situ optical microscopy and interferometry measurements. *Journal of Applied Physics*, 119(13), 04 2016. ISSN 0021-8979. doi:10.1063/1.4945426. 135904.
- [40] M. Sutton, W. Wolters, W. Peters, W. Ranson, and S. McNeill. Determination of displacements using an improved digital correlation method. *Image and Vision Computing*, 1(3):133–139, 1983. ISSN 0262-8856. doi:https://doi.org/10.1016/0262-8856(83)90064-1.
- [41] O. B. Tsiok, V. V. Bredikhin, V. A. Sidorov, and L. G. Khvostantsev. Measurements of compressibility of solids and powder compacts by a strain gauge technique at hydrostatic pressure up to 9GPa. *High Pressure Research*, 10(3):523–533, 1992. doi:10.1080/08957959208201471.

- [42] X. Xiao, H. Liu, L. Wang, and F. De Carlo. Density measurement of samples under high pressure using synchrotron microtomography and diamond anvil cell techniques. *Journal of Synchrotron Radiation*, 17(3):360–366, May 2010. doi:10.1107/S0909049510008502.
- [43] G. Zijlstra, M. van Daalen, D. Vainchtein, V. Ocelik, and J. De Hosson. Interphase boundary motion elucidated through in-situ high temperature electron back-scatter diffraction. *Materials & Design*, 132:138–147, 2017. ISSN 0264-1275. doi:10.1016/j.matdes.2017.06.068.

Conclusion et perspectives

Ce mémoire de thèse présente une étude approfondie des mécanismes de transitions de phase solide-solide se déroulant dans les métaux sous conditions extrêmes. Les transitions étudiées ($\beta \leftrightarrow \gamma$ de l'étain, et $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \epsilon$ et $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ du fer) ont requis l'exploitation et le développement des méthodes de caractérisation accessibles, permettant ainsi de passer d'une étude globale à une compréhension plus fine des transitions.

Nous avons entamé cette étude en nous intéressant à l'étain. Son diagramme de phase est relativement peu connu dans le domaine des hautes pressions et températures, principalement en raison de son importante réflectivité qui rend difficile le chauffage par laser dans le domaine du Mbar. Pour surmonter ces défis expérimentaux, nous avons d'abord optimisé les conditions expérimentales selon trois axes majeurs :

- la sélection d'un milieu transmetteur de pression adéquat ;
- un traitement de la surface de l'échantillon ;
- l'adaptation de la géométrie des diamants pour isoler l'échantillon à très haute pression.

Le milieu transmetteur le plus prometteur s'est avéré être le KI, dont nous avons mesuré l'équation d'état pour pouvoir l'utiliser comme jauge de pression. Un traitement par impact au laser femtoseconde a été mis en place pour augmenter la rugosité de surface, tandis qu'une géométrie incluant des "pits" dans les diamants a été adoptée pour améliorer l'isolation thermique à très haute pression.

Ces optimisations ont permis de chauffer l'étain jusqu'à environ 110 GPa et de caractériser son diagramme de phase sur un large domaine de pression/température. Nous souhaitions initialement étudier la stabilité en température de la phase hcp de l'étain à 200 GPa, mais des réactions chimiques indésirables entre le milieu transmetteur de pression et l'échantillon ont limité l'étude à la gamme [110 GPa ; 4000 K].

Nous nous sommes ensuite concentrés sur la transition à basse pression (~ 10 GPa). La transition $\beta \leftrightarrow \gamma$ de l'étain n'était jusqu'alors pas bien définie dans la littérature. Sa nature (reconstructive ou displacive) n'était pas clairement déterminée et aucune vérification expérimentale n'avait été réalisée. Nous avons confirmé le caractère displacif de la transition et vérifié le mécanisme proposé théoriquement dans la littérature. En cyclant la transition, nous avons en outre découvert un nouveau mécanisme de transition qui apparaît dans un deuxième temps associé à la relation d'orientation suivante : $(101)_\beta || (110)_\gamma$ et $[10\bar{1}]_\beta || [1\bar{1}1]_\gamma$.

Par la suite, afin d'étudier les couplages possibles entre les changements de phase, le maillage et la plasticité, nous nous sommes tournés vers le fer. Contrairement à l'étain, les transitions du fer sont bien caractérisées, mais des zones d'ombre subsistent. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux microstructures produites par les différentes transitions $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \epsilon$ et $\alpha \leftrightarrow \epsilon$. Le chargement thermomécanique a un impact significatif sur la microstructure en phase ϵ -Fe. Le trajet direct en

pression ($\alpha \rightarrow \epsilon$) présente une importante plasticité due principalement aux mouvements des dislocations. Le second chemin envisagé induit deux transitions successives : $\alpha \rightarrow \gamma$ qui est reconstructive, et $\gamma \rightarrow \epsilon$ qui est martensitique. La première transition se caractérise par une forte densité de défauts d'empilements. La seconde transformation présente ainsi peu de plasticité apparente. Nous avons ainsi proposé un chemin thermodynamique pour former des cristaux de fer ϵ de meilleure qualité cristalline.

Lors du retour à la pression ambiante, des grains lenticulaires apparaissent sur les cartographies EBSD, rappelant les traces de la microstructure sous haute pression. Pour expliquer leur apparition, nous avons mis en oeuvre l'analyse multigrain sur un échantillon large. Cela permet d'obtenir une cartographie d'orientation à haute pression et de remonter plus précisément à l'historique de la formation de ces grains lenticulaires. Nous avons proposé différents scénarios, notamment un mécanisme de Burgers avec perte de mémoire due à la plasticité, ainsi qu'un mécanisme impliquant le maclage. Les grains lenticulaires semblent plutôt résulter d'un mécanisme de Burgers sans mémoire et sont formés lors de la transition inverse.

Enfin, nous avons développé au sein du laboratoire une méthode de mesure des déformations par corrélation d'images numériques sous pression en utilisant la cellule à enclumes de diamant (DICDAC). Nous avons appliqué cette méthode au cas du fer. Tout au long de la compression/décompression, nous sommes capables de calculer les déplacements et, par conséquent, d'obtenir les déformations. Une analyse volumétrique montre un bon accord avec les équations d'état obtenues par DRX. L'un des points forts de cette technique est qu'elle permet d'obtenir simplement les limites des domaines d'existence/coexistence des différentes phases, contrairement à la DRX qui nécessite un balayage complet de l'échantillon à chaque pas de pression. En plus de sa faisabilité, cela suggère que les grains lenticulaires qui apparaissent sur les cartographies EBSD *post mortem* se formeraient plutôt au début de la transition inverse ($\epsilon \rightarrow \alpha$), étant donc soumis à une forte activité plastique, voire à du maclage.

Quelques points d'amélioration pourraient permettre de poursuivre l'investigation sur ces systèmes. Dans le cas de l'étain :

- une exploration de la géométrie des "pits" à haute pression (moins profonde par exemple) pourrait aider à limiter les gradients de pression dans la chambre expérimentale. La stabilité de la phase hcp-Sn pourrait ainsi être discutée.
- Une sélection d'un autre milieu transmetteur, tel que le MgO, pourrait atténuer les réactions chimiques indésirables et permettre de caractériser le diagramme de phase de l'étain en température au-delà de 110 GPa.
- Le nouveau mécanisme proposé pour la transition $\beta \leftrightarrow \gamma$ de l'étain mérite d'être vérifié en partant d'un échantillon plus large, type oligocristal. Cela permettrait la réalisation de cartographies EBSD avant et après expérience et également sous pression par analyse multigrains. De plus, nous pourrions caractériser cette transition en utilisant le dispositif DICDAC.

Pour le fer :

- on pourrait imaginer suivre la transition sur plusieurs cycles pour déterminer si cela a un impact sur le nombre, la taille ou la répartition de variants de réversion.
- On pourrait également développer encore plus la cartographie sous pression grâce à l'analyse multigrains pour mieux contraindre la forme des variants.
- Enfin, des études complémentaires de diffraction pourrait permettre d'analyser plus finement l'éventuel maclage en phase hcp.

Bibliographie

- [1] E. Levine, S. Hayden et H. Margolin, "Deformation behavior of an omega hardened alpha-beta titanium alloy," *Acta Metallurgica*, t. 22, n° 11, p. 1443-1448, 1974 (cité page 9).
- [2] S. J. Wang et al., "Microstructural fingerprints of phase transitions in shock-loaded iron," *Scientific Reports*, t. 3, n° 1, p. 1086-, 2013 (cité pages 9, 116).
- [3] P. Ehrenfest, "Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach dem entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentials," *Verhandlingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen (Amsterdam)*, t. 36, p. 153-157, 1933 (cité page 18).
- [4] G. Jaeger, "The Ehrenfest Classification of Phase Transitions : Introduction and Evolution," *Archive for History of Exact Sciences*, t. 53, n° 1, p. 51-81, 1998 (cité page 18).
- [5] M. J. Buerger, "Crystallographic aspects of phase transformations," *Phase transformations in solids*, p. 183-211, 1951 (cité page 19).
- [6] C. N. R. Rao et K. Rao, "Phase transitions in solids," *McGraw-Hill, New York, N. Y. 1978*, 330 p, 1978 (cité page 19).
- [7] Z. Nishiyama, *Martensitic transformation*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1978 (cité pages 19, 20, 111, 113, 114, 116).
- [8] D. Porter, K. Easterling et M. Sherif, *Phase Transformations in Metals and Alloys (4th ed.)* CRC Press, 2021 (cité pages 19, 20).
- [9] H. T. Stokes, D. M. Hatch, J. Dong et J. P. Lewis, "Mechanisms for the reconstructive phase transition between the $B1$ and $B2$ structure types in NaCl and PbS," *Phys. Rev. B*, t. 69, p. 174 111, 17 2004 (cité page 20).
- [10] G. Krauss et A. R. Marder, "The morphology of martensite in iron alloys," *Metallurgical Transactions*, t. 2, n° 9, p. 2343-2357, 1971 (cité pages 20, 111, 112).
- [11] B. Jaoul, *Etude de la plasticité et application aux métaux*. Presses des MINES, 2008 (cité page 23).
- [12] G. Kaschner, C. Tomé, I. Beyerlein, S. Vogel, D. Brown et R. McCabe, "Role of twinning in the hardening response of zirconium during temperature reloads," *Acta Materialia*, t. 54, n° 11, p. 2887-2896, 2006 (cité page 23).

- [13] D. Brown, S. Agnew, M. Bourke, T. Holden, S. Vogel et C. Tomé, "Internal strain and texture evolution during deformation twinning in magnesium," *Materials Science and Engineering : A*, t. 399, n° 1, p. 1-12, 2005, Measurement and Interpretation of Internal/Residual Stresses (cité page 23).
- [14] G. Proust, C. Tomé et G. Kaschner, "Modeling texture, twinning and hardening evolution during deformation of hexagonal materials," *Acta Materialia*, t. 55, n° 6, p. 2137-2148, 2007 (cité page 23).
- [15] N. Li et al., "In situ X-ray microdiffraction study of deformation-induced phase transformation in 304 austenitic stainless steel," *Acta Materialia*, t. 64, p. 12-23, 2014 (cité page 23).
- [16] E. Koch, *International Tables for Crystallography, Vol. C*. E. Prince. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004 (cité page 23).
- [17] J. Christian et S. Mahajan, "Deformation twinning," *Progress in Materials Science*, t. 39, n° 1, p. 1-157, 1995 (cité pages 24-26).
- [18] M. H. Yoo, "Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals," *Metallurgical Transactions A*, t. 12, n° 3, p. 409-418, 1981 (cité pages 24, 26, 27).
- [19] T. H. Blewitt, R. R. Coltman et J. K. Redman, "Low-Temperature Deformation of Copper Single Crystals," *Journal of Applied Physics*, t. 28, n° 6, p. 651-660, mai 1957 (cité page 25).
- [20] S. Mahajan, D. E. Barry et B. L. Eyre, "A thin twin and its interaction with a coherent twin boundary in copper," *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, t. 21, n° 169, p. 43-52, 1970 (cité page 25).
- [21] P. Haasen, "Plastic deformation of nickel single crystals at low temperatures," *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, t. 3, n° 28, p. 384-418, 1958 (cité page 25).
- [22] A. Kelly et K. M. Knowles, *Crystallography and crystal defects*, 2nd. ed. John Wiley et Sons, 2012 (cité page 25).
- [23] Y. Li, L. Wan et K. Chen, "A look-up table based approach to characterize crystal twinning for synchrotron X-ray Laue microdiffraction scans.," *Journal of applied crystallography*, t. 48, n° 48, p. 747-757, mars 2015 (cité pages 25, 26).
- [24] R. Honda, "Cleavage Fracture in Single Crystals of Silicon Iron," *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 16, n° 7, p. 1309-1321, 1961 (cité page 25).
- [25] R. Priestner et W. C. Leslie, "Nucleation of deformation twins at slip plane intersections in B.C.C. metals," *The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, t. 11, n° 113, p. 895-916, 1965 (cité page 25).
- [26] M. Dechamps et L. Brown, "Structure of twins in Fe-Ni martensite," *Acta Metallurgica*, t. 27, n° 7, p. 1281-1291, 1979 (cité page 25).
- [27] A Ojha, H Sehitoglu, L Patriarca et H. J. Maier, "Twin nucleation in Fe-based bcc alloys—modeling and experiments," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, t. 22, n° 7, p. 075 010, 2014 (cité page 25).

- [28] Y. Yang, H. Zhang, X. Ou, J. Gu et M. Song, "Deformation-induced phase transformation and twinning in Fe and Fe-C alloys," *Materials Science and Technology*, t. 37, n° 15, p. 1246-1256, 2021 (cité page 25).
- [29] P. Rowlands, E. O. Fearon et M. Bevis, "The application of the Kossel technique and electron microscopy to the study of the microstructure of Fe-32% Ni martensite crystals," *Journal of Materials Science*, t. 5, n° 9, p. 769-776, 1970 (cité page 25).
- [30] P. Kwasniak, F. Sun, S. Mantri, R. Banerjee et F. Prima, "Polymorphic nature of {332}<113> twinning mode in BCC alloys," *Materials Research Letters*, t. 10, n° 5, p. 334-342, 2022 (cité page 25).
- [31] L. Dougherty, G. Gray, E. Cerreta, R. McCabe, R. Field et J. Bingert, "Rare twin linked to high-pressure phase transition in iron," *Scripta Materialia*, t. 60, n° 9, p. 772-775, 2009 (cité page 25).
- [32] C. Boukouvala, E. R. Hopper, D. M. Kelly, P. J. Knight, J. S. Biggins et E. Ringe, "Beyond Simple Crystal Systems : Identifying Twinning in Body-Centered Tetragonal Nanoparticles," *Crystal Growth & Design*, t. 22, n° 1, p. 653-660, 2022 (cité pages 25, 26, 101, 102).
- [33] S. Maruyama et H. Kiho, "Intersections of 301, 101 Twin Bands in Tin," *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 11, n° 5, p. 516-521, 1956 (cité pages 25, 26).
- [34] L. Lehman, Y. Xing, T. Bieler et E. Cotts, "Cyclic twin nucleation in tin-based solder alloys," *Acta Materialia*, t. 58, n° 10, p. 3546-3556, 2010 (cité pages 25, 26).
- [35] Z. Ma, J. Xian, S. Belyakov et C. Gourlay, "Nucleation and twinning in tin droplet solidification on single crystal intermetallic compounds," *Acta Materialia*, t. 150, p. 281-294, 2018 (cité pages 25, 26).
- [36] R. Reed-Hill, *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. (Metal.) Eng.* 218, 554. 1960 (cité page 26).
- [37] P. Chen, B. Li, D. Culbertson et Y. Jiang, "Contribution of extension twinning to plastic strain at low stress stage deformation of a Mg-3Al-1Zn alloy," *Materials Science and Engineering : A*, t. 709, p. 40-45, 2018 (cité page 26).
- [38] N. Dubrovinskaia et al., "Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond," *Science Advances*, t. 2, n° 7, e1600341, 2016 (cité page 29).
- [39] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A Van Valkenburg et E. N. Bunting, "Infrared Studies in the 1- to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres.," *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, t. 63A, p. 55-62, juill. 1959 (cité page 29).
- [40] A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, O. Marie et M. Mezouar, "Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures," *Nature Communications*, t. 9, n° 2913, 2018 (cité page 30).
- [41] R. Letoullec, J. P. Pinceaux et P. Loubeyre, "The membrane diamond anvil cell : A new device for generating continuous pressure and temperature variations," *High Pressure Research*, t. 1, n° 1, p. 77-90, 1988 (cité page 30).

- [42] S Klotz, J.-C. Chervin, P Munsch et G Le Marchand, "Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media," *Journal of Physics D : Applied Physics*, t. 42, n° 7, p. 075 413- , 2009 (cité pages [31](#), [53](#), [99](#), [132](#)).
- [43] K. Takemura, "Evaluation of the hydrostaticity of a helium-pressure medium with powder x-ray diffraction techniques," *Journal of Applied Physics*, t. 89, n° 1, p. 662-668, 2001 (cité page [31](#)).
- [44] A. Dewaele et P. Loubeyre, "Pressurizing conditions in helium-pressure-transmitting medium," *High Pressure Research*, t. 27, n° 4, p. 419-429, 2007 (cité pages [31](#), [99](#)).
- [45] A. Dewaele, P. Loubeyre et M. Mezouar, "Equations of state of six metals above 94 GPa," *Phys. Rev. B*, t. 70, n° 9, p. 094 112-, sept. 2004 (cité pages [32](#), [34](#), [36](#)).
- [46] A. Dewaele et al., "High-pressure-high-temperature equation of state of KCl and KBr," *Phys. Rev. B*, t. 85, n° 21, p. 214 105-, juin 2012 (cité pages [32-34](#), [36](#), [51](#)).
- [47] G. Shen et al., "Toward an international practical pressure scale : A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020)," *High Pressure Research*, t. 40, n° 3, p. 299-314, 2020 (cité pages [33-35](#), [132](#)).
- [48] F. Datchi, R. LeToullec et P. Loubeyre, "Improved calibration of the SrB₄O₇ :Sm²⁺ optical pressure gauge : Advantages at very high pressures and high temperatures," *Journal of Applied Physics*, t. 81, n° 8, p. 3333-3339, avr. 1997 (cité page [33](#)).
- [49] H. K. Mao, J. Xu et P. M. Bell, "Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions," *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, t. 91, n° B5, p. 4673-4676, 1986 (cité page [33](#)).
- [50] P. Vinet, J. R. Smith, J. Ferrante et J. H. Rose, "Temperature effects on the universal equation of state of solids," *Phys. Rev. B*, t. 35, p. 1945-1953, 4 1987 (cité page [33](#)).
- [51] K. Takemura et A. Dewaele, "Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium," *Phys. Rev. B*, t. 78, n° 10, p. 104 119-, sept. 2008 (cité pages [34](#), [99](#)).
- [52] A. Dewaele, "Equations of State of Simple Solids (Including Pb, NaCl and LiF) Compressed in Helium or Neon in the Mbar Range," *Minerals*, t. 9, n° 11, p. -, 2019 (cité page [34](#)).
- [53] N. Dubrovinskaia et L. Dubrovinsky, "Whole-cell heater for the diamond anvil cell," *Review of Scientific Instruments*, t. 74, n° 7, p. 3433-3437, juin 2003 (cité page [35](#)).
- [54] H.-P. Liermann et al., "Experimental method for in situ determination of material textures at simultaneous high pressure and high temperature by means of radial diffraction in the diamond anvil cell," *Review of Scientific Instruments*, t. 80, n° 10, p. 104 501, oct. 2009 (cité page [35](#)).
- [55] J. Immoor et al., "An improved setup for radial diffraction experiments at high pressures and high temperatures in a resistive graphite-heated diamond anvil cell," *Review of Scientific Instruments*, t. 91, n° 4, p. 045 121, avr. 2020 (cité page [35](#)).
- [56] E. Schultz et al., "Double-sided laser heating system for in situ high pressure-high temperature monochromatic X-ray diffraction at the ESRF," *High Pressure Research*, t. 25, n° 1, p. 71-83, 2005 (cité page [35](#)).

- [57] A. Salamat, R. A. Fischer, R. Briggs, M. I. McMahon et S. Petitgirard, "In situ synchrotron X-ray diffraction in the laser-heated diamond anvil cell : Melting phenomena and synthesis of new materials," *Coordination Chemistry Reviews*, t. 277-278, p. 15-30, 2014, Following Chemical Structures using Synchrotron Radiation (cité pages 35, 36).
- [58] S. Petitgirard, A. Salamat, P. Beck, G. Weck et P. Bouvier, "Strategies for *in situ* laser heating in the diamond anvil cell at an X-ray diffraction beamline," *Journal of Synchrotron Radiation*, t. 21, n° 1, p. 89-96, 2014 (cité page 35).
- [59] S. Anzellini et S. Boccato, "A Practical Review of the Laser-Heated Diamond Anvil Cell for University Laboratories and Synchrotron Applications," *Crystals*, t. 10, n° 6, 2020 (cité page 35).
- [60] Z. M. Geballe et R. Jeanloz, "Origin of temperature plateaus in laser-heated diamond anvil cell experiments," *Journal of applied Physics*, t. 111, n° 12, 2012 (cité pages 36, 68).
- [61] M. Planck, "Ueber irreversible Strahlungsvorgänge," *Annalen der Physik*, t. 311, p. 69-122, 1900 (cité page 36).
- [62] L. R. Benedetti et P. Loubeyre, "Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell," *High Pressure Research*, t. 24, n° 4, p. 423-445, 2004 (cité page 36).
- [63] N. Guignot et al., "Temperature mapping, beam shaping and indirect laser heating in diamond anvil cells on the PSICHE beamline, synchrotron SOLEIL," *Acta Crystallographica Section A*, t. 78, n° a2, e644, 2022 (cité page 36).
- [64] A. J. Campbell, "Measurement of temperature distributions across laser heated samples by multispectral imaging radiometry," *Review of Scientific Instruments*, t. 79, n° 1, jan. 2008, 015108 (cité page 36).
- [65] O. T. Lord et W. Wang, "MIRRORS : A MATLAB® GUI for temperature measurement by multispectral imaging radiometry," *Review of Scientific Instruments*, t. 89, n° 10, oct. 2018, 104903 (cité page 36).
- [66] W. Bragg, "The Specular Reflection of X-rays," *Nature*, t. 90, n° 2250, 1912 (cité page 37).
- [67] C. Prescher et V. B. Prakapenka, "DIOPTAS : a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration," *High Press. Res.*, t. 35, p. 223-230, 2015 (cité page 40).
- [68] H. F. Poulsen et al., "Applications of High-Energy Synchrotron Radiation for Structural Studies of Polycrystalline Materials," *Journal of Synchrotron Radiation*, t. 4, n° 3, p. 147-154, 1997 (cité page 41).
- [69] H. F. Poulsen et al., "Three-dimensional maps of grain boundaries and the stress state of individual grains in polycrystals and powders," *Journal of Applied Crystallography*, t. 34, n° 6, p. 751-756, 2001 (cité page 41).
- [70] L. Margulies, G. Winther et H. F. Poulsen, "In Situ Measurement of Grain Rotation During Deformation of Polycrystals," *Science*, t. 291, n° 5512, p. 2392-2394, 2001 (cité page 41).

- [71] J. K. Edmiston, N. R. Barton, J. V. Bernier, G. C. Johnson et D. J. Steigmann, "Precision of lattice strain and orientation measurements using high-energy monochromatic X-ray diffraction," *Journal of Applied Crystallography*, t. 44, n° 2, p. 299-312, 2011 (cité page 41).
- [72] H. F. Poulsen, X. Fu, E. Knudsen, E. M. Lauridsen, L. Margulies et S. Schmidt, "3DXRD – Mapping Grains and Their Dynamics in 3 Dimensions," *Materials Science Forum*, t. 467, p. 1363-1372, août 2004 (cité page 41).
- [73] L. Wang, M. Li, J. Almer, T. Bieler et R. Barabash, "Microstructural characterization of polycrystalline materials by synchrotron X-rays," *Frontiers of Materials Science*, t. 7, n° 2, p. 156-169, 2013 (cité page 41).
- [74] S. E. Offerman et H. Sharma, "Following individual grains during solid-state phase transformations with 3DXRD microscopy," *Comptes Rendus Physique*, t. 13, n° 3, p. 268-279, 2012, Use of large scale facilities for research in metallurgy / Utilisation des grands instruments pour la recherche en métallurgie (cité page 41).
- [75] A. D. Rosa et al., "In situ monitoring of phase transformation microstructures at Earth's mantle pressure and temperature using multi-grain XRD," *Journal of Applied Crystallography*, t. 48, n° 5, p. 1346-1354, 2015 (cité pages 41, 42).
- [76] C. Langrand et al., "Reliability of multigrain indexing for orthorhombic polycrystals above 1 Mbar : application to MgSiO₃ post-perovskite," *Journal of Applied Crystallography*, t. 50, n° 1, p. 120-130, 2017 (cité pages 41, 42).
- [77] C. Nisr, G. Ribárik, T. Ungár, G. B. M. Vaughan, P. Cordier et S. Merkel, "High resolution three-dimensional X-ray diffraction study of dislocations in grains of Mg-GeO₃ post-perovskite at 90 GPa," *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, t. 117, n° B3, 2012 (cité page 41).
- [78] C. Nisr, G. Ribárik, T. Ungár, G. B. Vaughan et S. Merkel, "Three-dimensional X-ray diffraction in the diamond anvil cell : application to stishovite," *High Pressure Research*, t. 34, n° 2, p. 158-166, 2014 (cité page 41).
- [79] H. O. Sørensen et al., "Multigrain crystallography," t. 227, n° 1, p. 63-78, 2012 (cité page 41).
- [80] J. Oddershede, S. Schmidt, H. F. Poulsen, H. O. Sørensen, J. Wright et W. Reimers, "Determining grain resolved stresses in polycrystalline materials using three-dimensional X-ray diffraction," *Journal of Applied Crystallography*, t. 43, n° 3, p. 539-549, 2010 (cité page 41).
- [81] S. Schmidt, "GrainSpotter : a fast and robust polycrystalline indexing algorithm," *Journal of Applied Crystallography*, t. 47, n° 1, p. 276-284, 2014 (cité page 42).
- [82] F. Momprou et R.-X. Xie, "pycotem : An open source toolbox for online crystal defect characterization from TEM imaging and diffraction," *Journal of Microscopy*, t. 282, n° 1, p. 84-97, 2021 (cité page 42).
- [83] F. Bachmann, R. Hielscher et H. Schaeben, "Grain detection from 2D and 3D EBSD data-Specification of the MTEX algorithm," *Ultramicroscopy*, t. 111, n° 12, p. 1720-1733, 2011 (cité pages 43, 44).

- [84] H.-J. Bunge, "Texture Analysis in Materials Science," in *Texture Analysis in Materials Science*, H.-J. Bunge, éd., Butterworth-Heinemann, 1982, p. 3-41 (cité page 44).
- [85] A. Seifert et al., "Emissivity measurements of shocked tin using a multi-wavelength integrating sphere," *Journal of Applied Physics*, t. 110, n° 9, nov. 2011, 093508 (cité page 47).
- [86] B. M. La Lone et al., "Release path temperatures of shock-compressed tin from dynamic reflectance and radiance measurements," *Journal of Applied Physics*, t. 114, n° 6, août 2013, 063506 (cité page 47).
- [87] G. D. Stevens, B. M. L. Lone, W. D. Turley et L. R. Veaser, "Dynamic reflectance of tin shocked from its beta to BCT phase," *AIP Conference Proceedings*, t. 1793, n° 1, jan. 2017, 130002 (cité page 47).
- [88] B. M. La Lone et al., "High-pressure melt curve of shock-compressed tin measured using pyrometry and reflectance techniques," *Journal of Applied Physics*, t. 126, n° 22, déc. 2019, 225103 (cité page 47).
- [89] A. I. Golovashkin et G. P. Motulevich, "Optical and electrical properties of tin," *J. Exptl. Theoret. Phys.*, t. 19, n° 2, p. 460-470, 1964 (cité pages 47, 68).
- [90] S. Anzellini, A. Dewaele, F. Occelli, P. Loubeyre et M. Mezouar, "Equation of state of rhenium and application for ultra high pressure calibration," *Journal of Applied Physics*, t. 115, n° 4, jan. 2014, 043511 (cité page 51).
- [91] U Kohler, P. G. Johannsen et W. B. Holzapfel, "Equation-of-state data for CsCl-type alkali halides," *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 9, n° 26, p. 5581-, 1997 (cité pages 51, 53).
- [92] P. I. Dorogokupets et A. Dewaele, "Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2 : Internally consistent high-temperature pressure scales," *High Pressure Research*, t. 27, n° 4, p. 431-446, 2007 (cité page 51).
- [93] A. Dewaele, M. Mezouar, N. Guignot et P. Loubeyre, "High Melting Points of Tantalum in a Laser-Heated Diamond Anvil Cell," *Phys. Rev. Lett.*, t. 104, p. 255 701, 25 2010 (cité page 52).
- [94] S. Anzellini, V. Monteseguro, E. Bandiello, A. Dewaele, L. Burakovsky et D. Errandonea, "In situ characterization of the high pressure – high temperature melting curve of platinum," *Scientific Reports*, t. 9, p. 13 034, 1 2019 (cité page 52).
- [95] I. Abdulagatov et U. Magomedov, "Thermal Conductivity of Aqueous KI and KBr Solutions at High Temperatures and High Pressures," *Journal of Solution Chemistry*, t. 30, n° 3, 2001 (cité page 52).
- [96] S. S. Ballard, K. A. McCarthy et W. C. Davis, "A Method for Measuring the Thermal Conductivity of Small Samples of Poorly Conducting Materials such as Optical Crystals," *Review of Scientific Instruments*, t. 21, n° 11, p. 905-907, déc. 2004 (cité page 52).
- [97] C. W. Pistorius, "Melting curves of the potassium halides at high pressures," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, t. 26, n° 9, p. 1543-1548, 1965 (cité page 52).

- [98] P. G. Johanssen et al., "Refractive index of the alkali halides. II. Effect of pressure on the refractive index of 11 alkali halides," *Phys. Rev. B*, t. 55, p. 6865-6870, 11 1997 (cité page 52).
- [99] K. Asaumi et T. Mori, "High-pressure optical absorption and x-ray-diffraction studies in RbI and KI approaching the metallization transition," *Phys. Rev. B*, t. 28, n° 6, p. 3529-3533, sept. 1983 (cité page 53).
- [100] C. A. Vanderborgh, Y. K. Vohra, H. Xia et A. L. Ruoff, "bcc lead at 109 GPa : Diffraction studies to 208 GPa," *Phys. Rev. B*, t. 41, p. 7338-7340, 10 1990 (cité page 65).
- [101] M. I. McMahon, R. J. Nelmes, N. G. Wright et D. R. Allan, "Pressure dependence of the Imma phase of silicon," *Phys. Rev. B*, t. 50, p. 739-743, 2 1994 (cité page 65).
- [102] K. Takemura et al., "High-Pressure Structures of Ge above 100 GPa," *Physica Status Solidi (b)*, t. 223, n° 2, p. 385-390, 2001 (cité page 65).
- [103] S. Gialanella, F. Deflorian, F. Girardi, I. Lonardelli et S. Rossi, "Kinetics and microstructural aspects of the allotropic transition in tin," *Journal of Alloys and Compounds*, t. 474, n° 1, p. 134-139, 2009 (cité page 65).
- [104] J. D. Barnett, V. E. Bean et H. T. Hall, "X-Ray Diffraction Studies on Tin to 100 Kilobars," *Journal of Applied Physics*, t. 37, n° 2, p. 875-877, juin 1966 (cité pages 66, 98).
- [105] S. Desgreniers, Y. K. Vohra et A. L. Ruoff, "Tin at high pressure : An energy-dispersive X-ray-diffraction study to 120 GPa," *Phys. Rev. B*, t. 39, p. 10 359-10 361, 14 1989 (cité pages 66, 67).
- [106] J. Hu, X. Zhou, C. Dai, H. Tan et J. Li, "Shock-induced bct-bcc transition and melting of tin identified by sound velocity measurements," *Journal of Applied Physics*, t. 104, n° 8, oct. 2008, 083520 (cité page 66).
- [107] L. Xu et al., "Phase diagram of tin determined by sound velocity measurements on multi-anvil apparatus up to 5 GPa and 800 K," *Journal of Applied Physics*, t. 115, n° 16, avr. 2014, 164903 (cité page 66).
- [108] A. Salamat et al., "Dense close-packed phase of tin above 157 GPa observed experimentally via angle-dispersive X-ray diffraction," *Phys. Rev. B*, t. 84, p. 140 104, 14 2011 (cité page 66).
- [109] A. Salamat et al., "High-pressure structural transformations of Sn up to 138 GPa : Angle-dispersive synchrotron X-ray diffraction study," *Phys. Rev. B*, t. 88, p. 104 104, 10 2013 (cité pages 66, 97-99, 107).
- [110] A. G. Gavriliuk et al., "Structural Transitions in Elemental Tin at Ultra High Pressures up to 230 GPa," *JETP Letters*, t. 106, p. 733-738, 11 2017 (cité page 66).
- [111] Y. Yao et D. D. Klug, "Prediction of a bcc-hcp phase transition for Sn : A first-principles study," *Solid State Communications*, t. 151, n° 24, p. 1873-1876, 2011 (cité page 66).
- [112] N. A. Smirnov, "Ab initio calculations of the phase diagrams of tin and lead under pressures up to a few TPa," *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 33, n° 3, p. 035 402, 2020 (cité page 67).

- [113] A. Lazicki et al., "X-Ray Diffraction of Solid Tin to 1.2 TPa," *Phys. Rev. Lett.*, t. 115, p. 075 502, 7 2015 (cité page 67).
- [114] K. V. Khishchenko, "Equation of state and phase diagram of tin at high pressures," *Journal of Physics : Conference Series*, t. 121, n° 2, p. 022 025, 2008 (cité page 67).
- [115] R. Briggs et al., "Melting of Sn to 1 Mbar," *Journal of Physics : Conference Series*, t. 377, n° 1, p. 012 035, 2012 (cité page 67).
- [116] R. Briggs et al., "High-pressure melting behavior of tin up to 105 GPa," *Phys. Rev. B*, t. 95, p. 054 102, 5 2017 (cité pages 67-69).
- [117] G. Deffrennes, P. Faure, F. Bottin, J.-M. Joubert et B. Oudot, "Tin (Sn) at high pressure : Review, X-ray diffraction, DFT calculations, and Gibbs energy modeling," *Journal of Alloys and Compounds*, t. 919, p. 165 675, 2022 (cité pages 67, 100).
- [118] S. T. Weir, M. J. Lipp, S. Falabella, G. Samudrala et Y. K. Vohra, "High pressure melting curve of tin measured using an internal resistive heating technique to 45 GPa," *Journal of Applied Physics*, t. 111, n° 12, juin 2012, 123529 (cité page 67).
- [119] C. Mabire et P. L. Hérel, "Shock induced polymorphic transition and melting of tin," *AIP Conference Proceedings*, t. 505, n° 1, p. 93-96, avr. 2000 (cité pages 67, 98, 100).
- [120] B. Schwager, M. Ross, S. Japel et R. Boehler, "Melting of Sn at high pressure : Comparisons with Pb," *The Journal of Chemical Physics*, t. 133, n° 8, août 2010, 084501 (cité page 67).
- [121] R. Briggs et al., "Observation of the shock-induced β -Sn to b.c.t.-Sn transition using time-resolved X-ray diffraction," *Journal of Synchrotron Radiation*, t. 26, n° 1, p. 96-101, 2019 (cité pages 98, 100).
- [122] L. Soulard et O. Durand, "Observation of phase transitions in shocked tin by molecular dynamics," *Journal of Applied Physics*, t. 127, n° 16, avr. 2020, 165901 (cité page 98).
- [123] H. Katzke, U. Bismayer et P. Tolédano, "Theory of the high-pressure structural phase transitions in Si, Ge, Sn, and Pb," *Phys. Rev. B*, t. 73, p. 134 105, 13 2006 (cité pages 98, 102, 103).
- [124] D. P. de Barros, "Diffraction X in-situ sous sollicitation dynamique : caractérisation cristallographique des transformations polymorphiques de l'étain," thèse de doct., ISAE-ENSMA Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique-Poitiers, 2021 (cité page 98).
- [125] C. Chauvin et D. Palma de Barros, "In-situ X-ray diffraction under shock loading : cristallographic study of Tin polymorphic transitions.," *Bulletin of the American Physical Society*, t. 67, 2022 (cité page 98).
- [126] A. Delaunay, C. Chauvin et D. Palma de Barros, "Study of β - γ phase transition of tin single cristal under dynamic compression by X-ray diffraction," *Bulletin of the American Physical Society*, 2023 (cité page 98).
- [127] D. Mukherjee, K. D. Joshi et S. C. Gupta, "Pressure induced phase transition in tin : Ab-initio calculations," *Journal of Physics : Conference Series*, t. 215, n° 1, p. 012 106, 2010 (cité page 98).

- [128] D. Bancroft, E. L. Peterson et S. Minshall, "Polymorphism of Iron at High Pressure," *Journal of Applied Physics*, t. 27, n° 3, p. 291-298, mars 1956 (cité page 111).
- [129] R. Zerwekh et C. Wayman, "On the nature of the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation in iron : A study of whiskers," *Acta Metallurgica*, t. 13, n° 2, p. 99-107, 1965 (cité pages 111, 112).
- [130] J. Langner et J. Cahoon, "Increase in the Alpha to Gamma Transformation Temperature of Pure Iron upon Very Rapid Heating," *Metall Mater Trans*, t. 41, p. 1276-1283, 2010 (cité pages 111, 112).
- [131] S. Anzellini, "Phase diagram of iron under extreme conditions measured with time resolved methods," Theses, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, mai 2014 (cité pages 111, 113).
- [132] J. Neuhaus, M. Leitner, K. Nicolaus, W. Petry, B. Hennion et A. Hiess, "Role of vibrational entropy in the stabilization of the high-temperature phases of iron," *Phys. Rev. B*, t. 89, n° 18, p. 184 302-, mai 2014 (cité pages 111, 112).
- [133] A. M. Balagurov, I. A. Bobrikov et I. S. Golovin, "Anomalous Behavior of an $\alpha \rightarrow \gamma$ Phase Transition in Iron : Results of In Situ Neutron Diffraction Experiment," *JETP Letters*, t. 107, n° 9, p. 558-563, 2018 (cité pages 111, 112).
- [134] A. Dewaele, V. Svitlyk, F. Bottin, J. Bouchet et J. Jacobs, "Iron under conditions close to the $\alpha - \gamma - \epsilon$ triple point," *Applied Physics Letters*, t. 112, n° 20, p. 201906, 2018 (cité pages 111, 112).
- [135] E. Boulard, C. Denoual, A. Dewaele, A. King, Y. Le Godec et N. Guignot, "Following the phase transitions of iron in 3D with X-ray tomography and diffraction under extreme conditions," *Acta Materialia*, t. 192, p. 30-39, 2020 (cité pages 111, 112, 116, 117).
- [136] N. Bruzy et al., "Real time imaging of strain fields induced by the ferrite-to-austenite transformation in high purity iron," *Materials Today Communications*, t. 24, p. 101028-, 2020 (cité pages 111, 112, 131).
- [137] L. J. Swartzendruber, "The Fe (Iron) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, t. 3, p. 161-165, 2 1982 (cité pages 111, 112).
- [138] S Akimoto, T Suzuki, T Yagi et O Shimomura, "High Pressure Research in Mineral Physics, ed. by MH Manghnani and Y," *Syono (Terra Scientific, Tokyo/AGU, Washington, DC, 1987) pp*, p. 149-154, 1987 (cité page 112).
- [139] M. H. Manghnani, *High pressure research in mineral physics*. American Geophysical Union, 1987, t. 2 (cité page 112).
- [140] J. M. Besson et M. Nicol, "An equation of state of γ -Fe and some insights about magnetoelastic effects on measurements of the $\alpha - \gamma - \epsilon$ triple point and other transitions," *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, t. 95, n° B13, p. 21 717-21 720, 1990 (cité page 112).
- [141] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre et G. Morard, "Melting of Iron at Earth's Inner Core Boundary Based on Fast X-ray Diffraction," *Science*, t. 340, n° 6131, p. 464-466, 2013 (cité pages 112, 113).

- [142] S. Tateno, K. Hirose, Y. Ohishi et Y. Tatsumi, "The Structure of Iron in Earth's Inner Core," *Science*, t. 330, n° 6002, p. 359-361, 2010 (cité pages [112](#), [113](#)).
- [143] J. M. Brown et R. G. McQueen, "Phase transitions, Grüneisen parameter, and elasticity for shocked iron between 77 GPa and 400 GPa," *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, t. 91, n° B7, p. 7485-7494, 1986 (cité page [112](#)).
- [144] C. S. Yoo, N. C. Holmes, M. Ross, D. J. Webb et C. Pike, "Shock temperatures and melting of iron at Earth core conditions," *Phys. Rev. Lett.*, t. 70, p. 3931-3934, 25 1993 (cité pages [112](#), [113](#)).
- [145] J. H. Nguyen et N. C. Holmes, "Melting of iron at the physical conditions of the Earth's core," *Nature*, t. 427, n° 6972, p. 339-342, 2004 (cité pages [112](#), [113](#)).
- [146] Y. Ping et al., "Solid Iron Compressed Up to 560 GPa," *Phys. Rev. Lett.*, t. 111, p. 065 501, 6 2013 (cité pages [112](#), [113](#)).
- [147] R. G. Kraus et al., "Measuring the melting curve of iron at super-Earth core conditions," *Science*, t. 375, n° 6577, p. 202-205, 2022 (cité page [113](#)).
- [148] E. C. Bain, *The Nature of martensite*. Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. ,70, 25-46, 1924 (cité page [113](#)).
- [149] T. Tadaki et K. Shimizu, "Electron Microscope Study of the Martensite Transformation in an Ordered Fe₃Pt Alloy," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, t. 11, n° 1, p. 44-50, 1970 (cité page [113](#)).
- [150] Z. Nishiyama, K. Shimizu et M. Harada, "Electron Microscope Observation of the Martensite in High Aluminium Steel," *Transactions of the Japan Institute of Metals*, t. 11, n° 3, p. 152-158, 1970 (cité page [113](#)).
- [151] G. Kurdjumov et G. Sachs, "Über den Mechanismus der Stahlhärtung," *Zeitschrift für Physik*, t. 64, n° 5, p. 325-343, 1930 (cité page [113](#)).
- [152] Z. Nishiyama, *Sci. Rep. Res. Tohoku Univ.* , 23. 1934-35 (cité page [113](#)).
- [153] H. J. Bunge, W. Weiss, H. Klein, L. Wcislak, U. Garbe et J. R. Schneider, "Orientation relationship of Widmannstätten plates in an iron meteorite measured with high-energy synchrotron radiation," *Journal of Applied Crystallography*, t. 36, n° 1, p. 137-140, 2003 (cité page [113](#)).
- [154] G. Nolze, "Characterization of the fcc/bcc orientation relationship by EBSD using pole figures and variants," *International Journal of Materials Research*, t. 95, n° 9, p. 744-755, 2004 (cité page [113](#)).
- [155] L. Sandoval, H. M. Urbassek et P. Entel, "The Bain versus Nishiyama-Wassermann path in the martensitic transformation of Fe," *New Journal of Physics*, t. 11, n° 10, p. 103 027, 2009 (cité page [113](#)).
- [156] Y. Chen et al., "Microstructure and strengthening mechanisms in Cu/Fe multilayers," *Acta Materialia*, t. 60, n° 18, p. 6312-6321, 2012 (cité page [113](#)).
- [157] J. Johnson R. T. et R. D. Dragsdorf, "The Martensitic Transformation in Cobalt," *Journal of Applied Physics*, t. 38, n° 2, p. 618-626, déc. 1967 (cité page [114](#)).
- [158] A. D. Rosa et al., "Martensitic fcc-hcp transformation pathway in solid Krypton and Xenon and its effect on their equations of state," *Phys. Rev. B*, t. 105, p. 144 103, 14 2022 (cité page [114](#)).

- [159] W. Burgers, "On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium," *Physica*, t. 1, n° 7, p. 561-586, 1934 (cité pages 114, 116).
- [160] H. Mao, W. A. Bassett et T. Takahashi, "Effect of Pressure on Crystal Structure and Lattice Parameters of Iron up to 300 kbar," *Journal of Applied Physics*, t. 38, n° 1, p. 272-276, juin 1967 (cité page 114).
- [161] W. A. Bassett et E. Huang, "Mechanism of the Body-Centered Cubic-Hexagonal Close-Packed Phase Transition in Iron," *Science*, t. 238, n° 4828, p. 780-783, 1987 (cité page 114).
- [162] F. M. Wang et R. Ingalls, "Iron bcc-hcp transition : Local structure from x-ray-absorption fine structure," *Phys. Rev. B*, t. 57, p. 5647-5654, 10 1998 (cité page 114).
- [163] N. Ishimatsu, D. Miyashita et S. I. Kawaguchi, "Strong variant selection observed in the $\alpha-\epsilon$ martensitic transition of iron under quasihydrostatic compression along $[111]_{\alpha}$," *Phys. Rev. B*, t. 102, p. 054106, 5 2020 (cité pages 115, 116, 118).
- [164] A. Dewaele et al., "Mechanism of the $\alpha - \epsilon$ phase transformation in iron," *Phys. Rev. B*, t. 91, n° 17, p. 174105-, mai 2015 (cité pages 116-119).
- [165] S. Merkel, A. Lincot et S. Petitgirard, "Microstructural effects and mechanism of bcc-hcp-bcc transformations in polycrystalline iron," *Phys. Rev. B*, t. 102, n° 10, p. 104103-, sept. 2020 (cité pages 116, 118).
- [166] D. H. Kalantar et al., "Direct Observation of the $\alpha-\epsilon$ Transition in Shock-Compressed Iron via Nanosecond X-Ray Diffraction," *Phys. Rev. Lett.*, t. 95, n° 7, p. 075502-, août 2005 (cité page 116).
- [167] J. Hawreliak et al., "Analysis of the X-ray diffraction signal for the $\alpha - \epsilon$ transition in shock-compressed iron : Simulation and experiment," *Phys. Rev. B*, t. 74, n° 18, p. 184107-, nov. 2006 (cité page 116).
- [168] J. A. Hawreliak et S. J. Turneure, "Probing the lattice structure of dynamically compressed and released single crystal iron through the alpha to epsilon phase transition," *Journal of Applied Physics*, t. 129, n° 13, p. 135901-, avr. 2021 (cité pages 116, 119).
- [169] J. A. Hawreliak et S. J. Turneure, "Observations of twinning microstructure in iron ramp-compressed through the $\alpha - \epsilon$ phase transition.," *Phys. Rev. B*, t. 106, p. 174306, 17 2022 (cité pages 116, 118).
- [170] S. Merkel, H.-R. Wenk, P. Gillet, H. kwang Mao et R. J. Hemley, "Deformation of polycrystalline iron up to 30GPa and 1000K," *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, t. 145, n° 1, p. 239-251, 2004 (cité page 116).
- [171] L. Miyagi, M. Kunz, J. Knight, J. Nasiatka, M. Voltolini et H.-R. Wenk, "In situ phase transformation and deformation of iron at high pressure and temperature," *Journal of Applied Physics*, t. 104, n° 10, p. 103510-, nov. 2008 (cité page 116).
- [172] C. S. Yadav, G. Seyfarth, P. Pedrazzini, H. Wilhelm, R. Cerny et D. Jaccard, "Effect of pressure cycling on iron : Signatures of an electronic instability and unconventional superconductivity," *Phys. Rev. B*, t. 88, n° 5, p. 054110-, août 2013 (cité page 116).

- [173] N. Ishimatsu et al., " $\alpha - \epsilon$ transition pathway of iron under quasihydrostatic pressure conditions," *Phys. Rev. B*, t. 90, p. 014 422, 1 2014 (cité page 116).
- [174] K. Ohta et al., "An Experimental Examination of Thermal Conductivity Anisotropy in hcp Iron," *Front. Earth Sci.*, t. 6, 2018 (cité page 116).
- [175] Q. Wei, C. McCammon et S. A. Gilder, "High-Pressure Phase Transition of Iron : A Combined Magnetic Remanence and Mössbauer Study," *Geochem. Geophys. Geosyst.*, t. 18, n° 12, p. 4646-4654, déc. 2017 (cité page 116).
- [176] P. M. Giles, M. H. Longenbach et A. R. Marder, "High-Pressure $\alpha \rightarrow \epsilon$ Martensitic Transformation in Iron," *Journal of Applied Physics*, t. 42, n° 11, p. 4290-4295, oct. 1971 (cité page 116).
- [177] N. Bruzy et al., "Mesoscopic strain fields measurement during the allotropic α - γ transformation in high purity iron," *Experimental Mechanics*, t. 59, p. 1145-1157, 2019 (cité pages 131, 135).
- [178] W. L. Vos, J. A. Schouten, D. A. Young et M. Ross, "The melting curve of neon at high pressure," *J. Chem. Phys.*, t. 94, n° 5, p. 3835-3838, mars 1991 (cité page 132).
- [179] A. Vattré et C. Denoual, "Polymorphism of iron at high pressure : A 3D phase-field model for displacive transitions with finite elastoplastic deformations," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, t. 92, p. 1-27, 2016 (cité page 132).
- [180] W. Peters et W. Ranson, "Digital imaging techniques in experimental stress analysis," *Optical engineering*, t. 21, n° 3, p. 427-431, 1982 (cité page 134).
- [181] M. A. Sutton, W. Wolters, W. Peters, W. Ranson et S. McNeill, "Determination of displacements using an improved digital correlation method," *Image and vision computing*, t. 1, n° 3, p. 133-139, 1983 (cité page 134).
- [182] J. Rethore, *UFreckles*, version v 2.0, oct. 2018 (cité page 134).
- [183] G. Besnard, F. Hild et S. Roux, "'Finite-element' displacement fields analysis from digital images : application to Portevin–Le Châtelier bands," *Experimental mechanics*, t. 46, p. 789-803, 2006 (cité page 135).
- [184] J. Marty, J. Réthoré, A. Combescure et P. Chaudet, "Finite strain kinematics of multi-scale material by digital image correlation," *Experimental mechanics*, t. 55, n° 9, p. 1641-1656, 2015 (cité page 135).

Supplemental Material of "High Pressure-high Temperature phase diagram of tin"

Robin Fréville and Agnès Dewaele

*CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France
and Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en
Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France*

Nicolas Guignot

Synchrotron Soleil, L'orme des merisiers, 91190 Saint-Aubin, France

Philippe Faure

CEA, DAM, VALDUC, Is-sur-Tille 21120, France

Laura Henry

*Synchrotron Soleil, L'orme des merisiers, 91190 Saint-Aubin, France
CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France
and Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en
Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France*

Gaston Garbarino and Mohamed Mezouar

*European Synchrotron Radiation Facility,
BP220, 38043 Grenoble Cedex, France*

EXPERIMENTAL SETUP

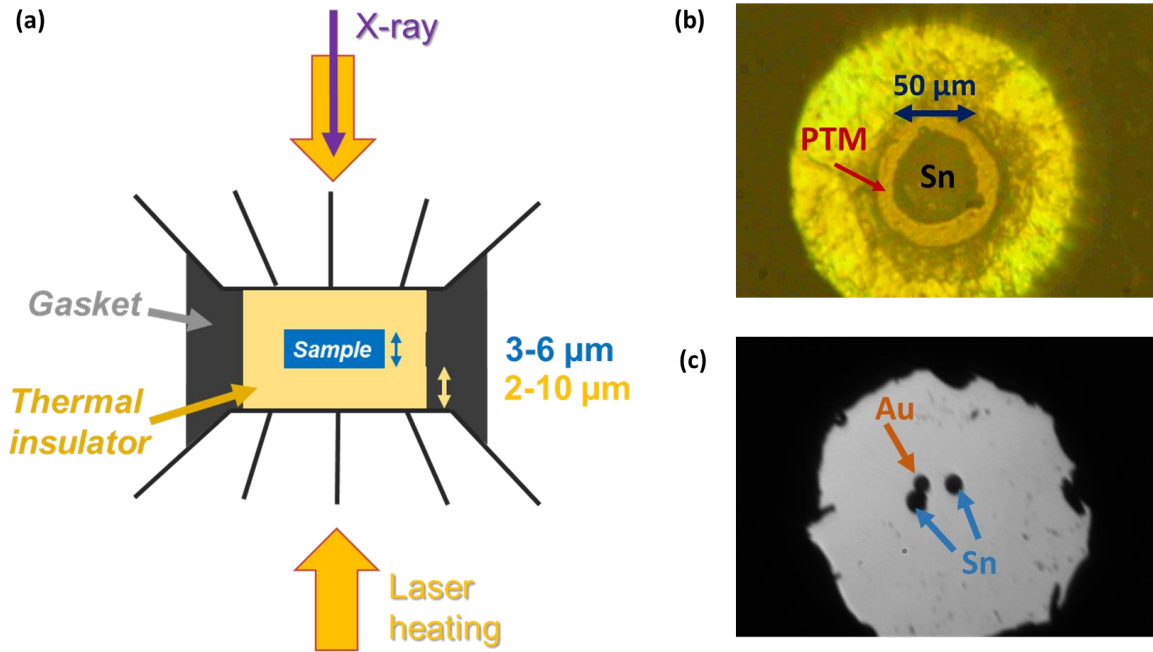


FIG. 1: (a) Schematic representation of the experimental setup used during X-ray diffraction experiments coupled with laser-heating. (b) Picture of one of the samples loaded in a DAC with a solid PTM. (c) Picture of the cell use for the study of the β -Sn \leftrightarrow β -ct-Sn transition under hydrostatic conditions

XRD DATA DURING ROOM COMPRESSION

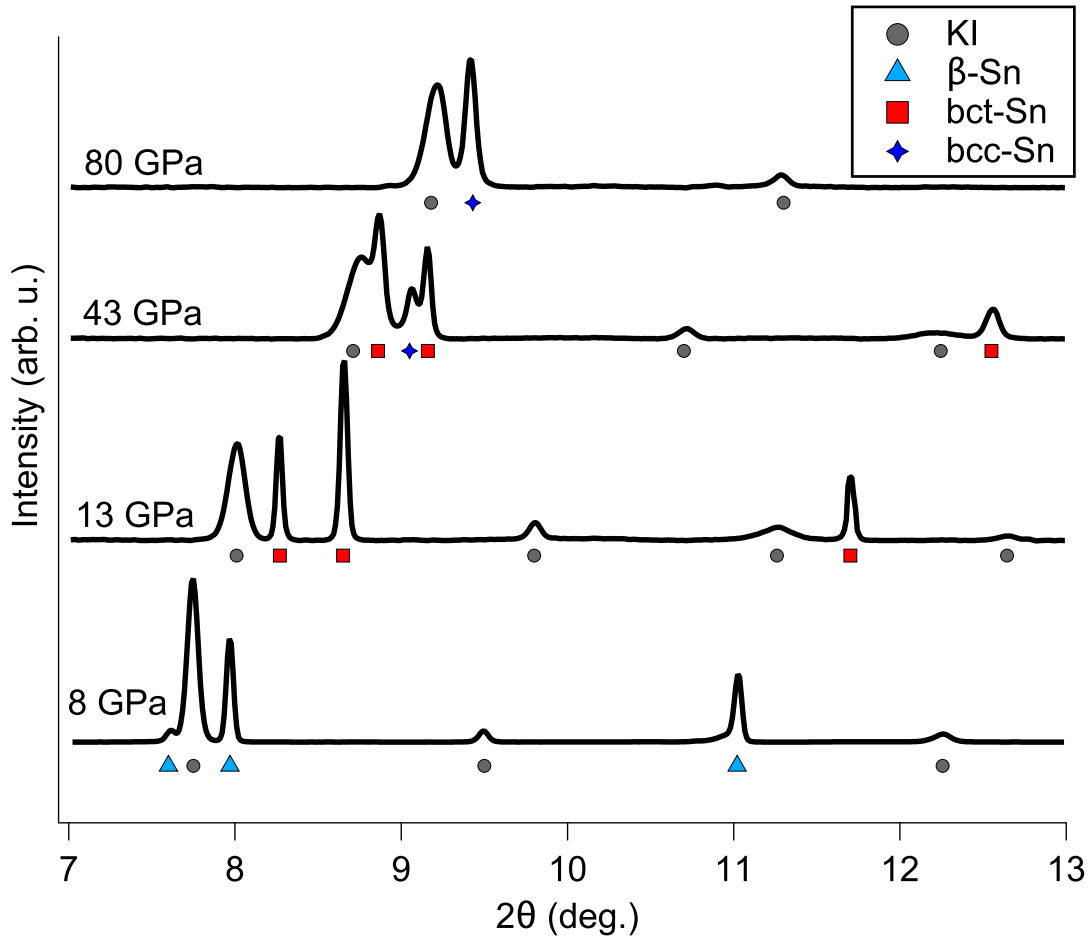


FIG. 2: XRD patterns during room compression. The identification of the phase is evidenced. Blue triangles stand for β -Sn, red squares for bct-Sn, blue stars for bcc-Sn and gray circles for KI.

WIEN FIT DURING EXPERIMENT AT ID27

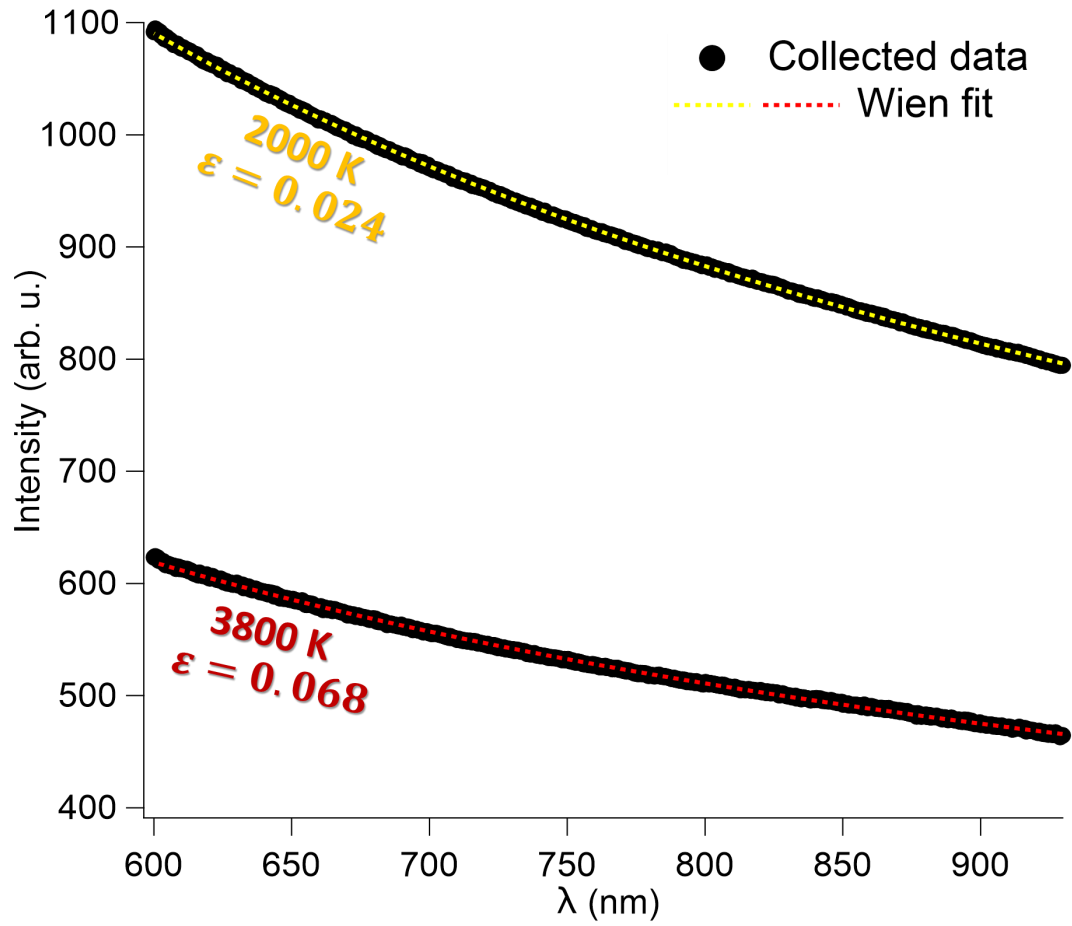


FIG. 3: Typical Wien fits for data collected at ESRF. For the two sets of data, the emissivity and the temperature are displayed.

Données P-V à 300 K

Sn-beta		Sn-bct		Sn-bcc		Sn-hcp	
Volume (Å ³ /at)	Pressure (GPa)	Volume (Å ³ /at)	Pressure (GPa)	Volume (Å ³ /at)	Pressure (GPa)	Volume (Å ³ /at)	Pressure (GPa)
24,165	7,99	22,838	11,41	19,924	28,72	12,755	219,97
26,418	1,39	22,675	12,17	13,339	189,38	12,707	220,25
26,447	1,32	22,097	15,08	13,349	189,00	12,731	217,74
26,354	1,54	21,338	19,45	13,387	188,11	12,777	212,48
26,327	1,60	20,781	23,13	13,431	185,35	12,837	212,34
26,255	1,77	20,254	27,04	13,488	182,11	12,819	211,52
26,200	1,90	19,763	31,27	13,518	179,77	12,914	205,43
26,128	2,07	19,932	29,65	13,554	177,69	12,851	205,97
26,055	2,25	19,893	29,98	13,572	176,23	12,681	221,92
26,031	2,31	19,945	29,54	14,251	148,05	12,671	218,32
25,951	2,52	19,832	30,66	14,199	149,32	12,661	219,72
25,788	2,94	19,728	31,57	14,117	150,60	12,648	220,12
25,214	4,53	19,601	32,71	14,058	153,60	12,626	222,12
24,888	5,53	19,456	34,05	14,026	153,90	12,608	223,12
24,485	6,86	19,395	34,44	13,935	159,15		
24,116	8,17	22,967	10,83	13,895	161,64		
23,751	9,58	22,902	11,12	13,869	162,68		
24,297	7,51	22,769	11,73	13,827	164,80		
		22,410	13,46	13,731	170,29		
		21,998	15,61	13,679	173,61		
		21,625	17,72	12,839	219,97		
		21,312	19,61	12,839	220,25		
		21,048	21,32	12,865	217,74		
		20,663	23,97	12,913	212,48		
		20,815	22,90	12,924	212,34		
		20,383	26,04	12,945	211,52		
		20,335	26,41	13,037	205,43		
		19,609	32,46	13,048	205,97		
		19,170	36,61	13,073	204,76		
		18,830	40,11	13,100	203,56		
		18,742	41,06	13,153	201,17		
		18,864	39,75	13,176	198,67		
		18,681	41,73	13,212	196,97		
		18,204	47,31	13,238	196,58		
		22,927	11,00	14,432	138,40		
		22,318	13,93	14,571	133,24		
		21,883	16,24	14,693	128,69		
		21,517	18,36	14,824	123,55		
		21,130	20,78	14,940	120,99		
		20,777	23,16	15,164	113,70		
		20,454	25,50	15,300	108,80		
		20,149	27,87	15,428	104,42		
		19,686	31,95	17,542	57,41		
		19,500	33,65	17,315	61,48		
		19,332	35,24	17,126	65,54		

Relative uncertainty in
Volume: approx 3e-3

Uncertainty in Pressure:
from 0.3 GPa at 0 GPa to 2
GPa + uncertainty of ruby
pressure scale calibration
(See Shen et al. HPR 40,
299, 2020)

Sn-beta		Sn-bct		Sn-bcc		Sn-hcp	
<i>Volume</i>	<i>Pressure</i>	<i>Volume</i>	<i>Pressure</i>	<i>Volume</i>	<i>Pressure</i>	<i>Volume</i>	<i>Pressure</i>
<i>(Å³/at)</i>	<i>(GPa)</i>	<i>(Å³/at)</i>	<i>(GPa)</i>	<i>(Å³/at)</i>	<i>(GPa)</i>	<i>(Å³/at)</i>	<i>(GPa)</i>
		19,133	37,20	16,945	69,60		
		20,041	28,89	15,698	99,67		
		19,827	30,71	12,832	221,92		
		18,741	41,34	12,817	218,32		
		20,688	23,79	12,784	219,72		
		20,605	24,39	12,784	220,12		
		20,488	25,25	12,759	222,12		
		20,228	27,24	12,745	223,12		
		20,052	28,66	18,652	43,36		
		19,930	29,67	18,531	44,97		
		19,720	31,47	18,702	42,69		
		19,429	34,11	18,566	44,50		
		19,279	35,54	18,129	50,72		
		19,058	37,73	17,126	67,64		
				18,050	51,91		
				17,955	53,37		
				17,770	56,32		
				17,749	56,67		
				17,616	58,87		
				17,599	59,17		
				17,603	59,09		
				17,616	58,87		
				18,586	44,23		
				17,428	62,11		
				17,132	67,52		
				16,654	77,12		
				16,435	81,91		
				16,168	88,07		
				15,154	115,69		
				18,705	42,65		

Données P-V-T du diagramme de phase de l'étain

Sn33					Sn34				
T (K)	P (GPa)	V_beta (Å ³ /at)	V_bct (Å ³ /at)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	V_hcp (Å ³ /at)	
300	7,94	24,165			300	189,38	13,339		
300	11,32		22,838		300	189,00	13,349		
300	12,04		22,675		300	188,11	13,387		
300	14,96		22,097		300	185,35	13,431		
300	19,14		21,338		300	182,11	13,488		
300	23,00		20,781		300	179,77	13,518		
300	27,20		20,254		300	177,69	13,554		
300	31,30		19,763		300	176,23	13,572		
300	28,94		19,932		300	148,05	14,251		
300	29,32		19,893		300	149,32	14,199		
300	28,99		19,945	19,924	300	150,60	14,117		
975	29,14		20,017	20,235	300	153,60	14,058		
300	28,49		19,980	19,941	300	153,90	14,026		
1610	30,41			20,279	300	159,15	13,935		
300	28,49		20,047	20,032	300	161,64	13,895		
300	28,78		20,002	20,003	300	162,68	13,869		
300	28,88		19,961	19,931	300	164,80	13,827		
750	29,48		20,040	20,054	300	170,29	13,731		
900	29,39		20,162	20,138	300	173,61	13,679		
1300	30,19			20,149	300	219,97	12,839	12,755	
1620	30,23			20,334	300	220,25	12,839	12,707	
300	28,49		19,928	19,962	300	217,74	12,865	12,731	
300	28,68		19,962	19,941	300	212,48	12,913	12,777	
300	29,22		19,832		300	212,34	12,924	12,837	
300	30,16		19,728		300	211,52	12,945	12,819	
300	31,89		19,601		300	205,43	13,037	12,914	
300	33,58		19,456		300	205,97	13,048	12,851	
300	33,74		19,395		300	204,76	13,073		
520	34,68		19,376		300	203,56	13,100		
654	35,04		19,374		300	201,17	13,153		
938	35,22		19,406		300	198,67	13,176		
1300	35,83			19,396	300	196,97	13,212		
938	35,71			19,290	300	196,58	13,238		
654	35,65			19,237	300	138,40	14,432		
445	35,51			19,203	300	133,24	14,571		
300	35,62			19,152	300	128,69	14,693		
300	35,62			19,143	300	123,55	14,824		
300	34,43		19,041	19,186	300	120,99	14,940		
607	35,74		19,048	19,256	300	113,70	15,164		
705	35,84		19,049	19,300	300	108,80	15,300		
815	35,76		19,126	19,424	300	104,42	15,428		
815	35,76		19,064	19,407	300	57,41	17,542		
300	37,61		19,074	19,068	300	61,48	17,315		
300	37,61		19,074	19,051	300	65,54	17,126		

Sn33					Sn34			
T (K)	P (GPa)	V_{β} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	V_{bct} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	V_{bcc} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	T (K)	P (GPa)	V_{bcc} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	V_{hcp} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)
1700	39,51			19,335	300	69,60	16,945	
300	37,02		19,147	19,085	300	99,67	15,698	
300	37,31		19,147	19,077	300	164,12	13,649	
300	37,31		19,147	19,109	300	184,87	13,253	
1280	36,59			19,552	300	221,92	12,832	12,681
300	35,32			19,264	300	218,32	12,817	12,671
300	35,32			19,220	300	219,72	12,784	12,661
300	36,40			19,244	300	220,12	12,784	12,648
1500	38,30			19,393	300	222,12	12,759	12,626
1400	37,91			19,439	300	223,12	12,745	12,608
2000	39,11			19,439	300	221,52	12,763	12,643
2000	38,87			19,526	300	214,27	12,839	12,723
2200	39,17			19,600	300	207,87	12,944	12,794
1800	38,26			19,676	300	196,60	13,092	12,926
2200	38,62			19,838	300	192,36	13,332	13,201
2200	38,21			19,774	300	176,85	13,694	13,556
300	35,56			19,354	300	167,85	13,913	13,767
300	35,03			19,326	300	159,75	14,076	13,953
300	36,12			19,256	300	153,82	14,225	14,100
300	35,53			19,273	300	146,63	14,429	14,299
300	35,03			19,352	300	140,85	14,591	14,511
300	34,24			19,424	300	133,08	14,786	14,761
300	34,33			19,396	300	127,71	14,949	14,895
300	32,15			19,636	300	121,85	15,151	15,130
300	32,15			19,636	300	114,51	15,381	
300	30,47		19,837	19,812	300	107,10	15,698	
300	30,17		19,837	19,812	300	95,20	15,926	
300	29,78		19,902	19,861	300	81,68	16,294	
300	29,78		19,902	19,861	300	81,52	16,315	
300	29,58		19,902	19,880	300	74,63	17,047	
300	29,58		19,902	19,880				
300	29,08		19,987	19,922				
300	29,08		19,987	19,922				
300	28,49		20,086	19,982				
300	28,49		20,086	19,982				
300	27,79		20,143	20,054				
300	27,79		20,143	20,054				
300	27,10		20,223	20,127				
300	27,10		20,223	20,127				
300	26,67		20,280	20,247				
300	26,67		20,280	20,247				
300	21,89		21,030	20,864				
300	21,89		21,030	20,913				
300	21,79		21,035	20,925				
300	21,79		21,035	20,925				
300	20,91		21,152	21,172				

Sn33					Sn34			
T (K)	P (GPa)	V_beta (Å ³ /at)	V_bct (Å ³ /at)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	V_hcp (Å ³ /at)
300	20,91		21,152	21,145				
300	19,45		21,370	21,348				
300	19,45		21,331	21,348				
300	17,78		21,590					
300	17,69		21,581					
300	15,65		22,002	22,345				
300	14,20		22,324	22,360				
300	15,46		21,980					
300	15,46		21,980					
300	12,39		22,662					
300	12,39		22,662					
300	6,94	24,363						
300	6,94	24,363						
300	6,94	24,363						
300	6,94	24,363						
292,4	0,65	26,692						
292,4	0,42	26,689						
298,9	5,39	24,952						
295	2,14	26,054						
295	2,52	25,902						
295	2,52	25,912						
295	3,61	25,485						
295	4,68	25,082						
295	5,25	24,914						
295	6,66	24,422						
295	8,39	23,909						
295	9,58	23,599						
451,2	6,86		24,098					
571,2	19,24		21,591					
618,8	19,75		21,511					
674,1	14,92		22,401					
675,3	15,12		22,373					
667,1	15,17		22,358					
666,4	15,13		22,345					
657,8	30,42		20,087					
654,8	34,66		19,645					
653,9	41,58		19,011					
644,3	47,43		18,538					
298,1	27,85		20,289					
298,3	30,14		19,963					
631,2	36,03		19,532					
668,9	37,59		19,357					
671,2	40,02		19,106					
725,6	40,24		19,130					
707,3	40,41		19,068					

Sn33					Sn34			
T (K)	P (GPa)	V_beta (Å ³ /at)	V_bct (Å ³ /at)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	V_hcp (Å ³ /at)
704,7	40,52			19,074				
705,1	18,69			21,866				
295	10,61			22,947				
295	11,91			22,609				
295	12,8			22,422				
295	13,35			22,309				
295	14,54			22,082				
295	14,97			21,997				
295	16,04			21,801				
295	16,7			21,679				
295	17,45			21,551				
295	18,22			21,423				
295	19,62			21,204				
295	21,12			20,971				
295	21,33			20,941				
295	21,51			20,913				
295	24,24			20,478				
295	24,19			20,479				
295	24,25			20,477				
295	24,78			20,405				
900,6	26,08			20,436				
1031,2	26,4			20,521				
1080,9	26,3			20,636				
295	28,08			20,074				
297,1	30,91			19,952				
295	29,27			19,944				
295	29,31			19,940				
295	29,5			19,902				
295	30,5			19,745				
295	34,31			19,387				
295	37,3			19,091				
295	40,6			18,750				
295	41,6			18,666				
295	42,39			18,589				
295	43,14			18,523				
295	43,75			18,467				
295	46,14			18,276				
295	47,35			18,187				
295	48,32			18,111				
295	49,63			18,013				
295	52			17,817				
295	56,08			17,554				
295	56,67			17,523				
295	56,6			17,532				
295	56,74			17,507				
653,9	41,58			18,976				

Sn33					Sn34			
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>V_beta</i> (Å ³ /at)	<i>V_bct</i> (Å ³ /at)	<i>V_bcc</i> (Å ³ /at)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>V_bcc</i> (Å ³ /at)	<i>V_hcp</i> (Å ³ /at)
644,3	47,43			18,510				
642,3	51,48			18,204				
637,7	54,98			17,981				
639,6	56,14			17,896				
652,6	57,11			17,871				
397	56,99			17,781				
308,6	56,61			17,777				
299,6	54,08			17,948				
295,5	45,61			18,554				
668,9	37,59			19,349				
671,2	40,02			19,098				
725,6	40,24			19,103				
707,3	40,41			19,080				
704,7	40,52			19,022				
704,3	40,67			19,032				
1080,9	26,3			20,654				
1240	27,58			20,344				
1210	29,21			20,303				
1400	29,65			20,459				
1813	30,41			20,513				
1620	30,09			20,480				
1800	30,4			20,615				
295	37,3			18,981				
295	40,6			18,766				
295	41,6			18,653				
295	42,39			18,583				
295	43,14			18,526				
295	43,75			18,472				
295	46,14			18,294				
295	47,35			18,210				
295	48,32			18,144				
295	49,63			18,059				
295	52			17,894				
295	56,08			17,634				
295	56,67			17,601				
295	56,6			17,608				
295	56,74			17,594				
1270	60,85			17,591				
1330	61,15			17,579				
1300	61			17,579				
1336	61,27			17,564				
1396,9	61,49			17,556				
1437	61,61			17,568				
1478,7	61,71			17,575				
1492	61,82			17,578				
1550,3	62,14			17,579				

Sn33					Sn34			
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>V_beta</i> (Å ³ /at)	<i>V_bct</i> (Å ³ /at)	<i>V_bcc</i> (Å ³ /at)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>V_bcc</i> (Å ³ /at)	<i>V_hcp</i> (Å ³ /at)
1507,1	62,06			17,572				
1514,9	62,37			17,565				
1457,5	62,91			17,535				
1745,6	65,46			17,432				
1683,4	65,86			17,435				
1700	66,23			17,405				
1770,5	66,46			17,385				
1816,3	66,78			17,363				
1994,1	68,11			17,372				
1946,2	68,47			17,330				
2240,6	68,91			17,399				
295	64,89			17,302				
295	65,39			17,265				
295	65,44			17,257				
295	65,56			17,257				
295	65,45			17,258				
295	65,57			17,240				

Sn35					Sn36			
T (K)	P (GPa)	V_{β} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	V_{bct} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	V_{bcc} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	T (K)	P (GPa)	V_{bct} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)	V_{bcc} ($\text{\AA}^3/\text{at}$)
300	1,26	26,418			300	40,25	18,702	18,864
300	1,36	26,447			300	41,38	18,566	18,681
300	1,50	26,354			300	47,71	18,129	18,204
300	1,66	26,327			300	64,31	17,126	
300	1,81	26,255						
300	1,96	26,200						
300	2,07	26,128						
300	2,17	26,055						
300	2,27	26,031						
300	2,40	25,951						
300	2,66	25,788						
300	4,00	25,214						
300	5,13	24,888						
300	6,51	24,485						
300	8,04	24,116						
300	9,76	23,751						
300	10,22		22,967					
300	10,87		22,902					
300	11,48		22,769					
300	13,21		22,410					
300	14,93		21,998					
300	16,81		21,625					
300	18,78		21,312					
300	20,40		21,048					
300	23,38		20,663					
300	22,36		20,815					
300	25,42		20,383					
300	25,92		20,335					
300	32,16		19,609					
300	36,36		19,170					
300	40,35		18,830	18,652				
300	41,58		18,742	18,531				

Sn37			Sn39			Sn42		
T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)
1750	39,74	19,407	1580	93,68	15,857	300	58,36	17,814
1950	48,35	18,789	1750	107,90	15,345	1900	57,99	18,104
1950	48,51	18,705	1800	108,32	15,322	2000	58,09	18,139
1825	50,56	18,510	2050	108,03	15,394	2279,4	58,37	18,165
1880	50,57	18,568	2180	109,05	15,323	2365,6	58,84	18,113
1885	50,67	18,516	2100	109,05	15,285	3041,3	59,13	18,239
2050	50,84	18,598	2160	111,73	15,200	3040,8	58,73	18,310
1920	50,86	18,591	1715	111,73	15,189	300	56,78	17,916
2020	51,20	18,586	2035	111,73	15,203	2323,8	76,83	16,965
1971	51,35	18,610	1660	111,47	15,228	2506,7	78,21	16,986
2025	51,41	18,606				2563,5	79,59	16,976
1950	51,43	18,528				2661	79,87	16,965
2020	51,80	18,538				2816,5	81,02	16,901
1975	51,91	18,448				3324,8	82,43	16,860
2160	52,09	18,561				3181,9	82,29	16,880
2000	52,28	18,436				2539,6	82,24	16,871
2135	52,20	18,632				2653,4	82,35	16,871
2110	52,34	18,418				2647,4	82,86	16,935
2261	52,68	18,513				2700,9	83,51	16,782
2132	52,55	19,955				1786,6	91,26	16,359
2228	52,64	18,513				1863,2	91,36	16,364
2348	52,82	18,495				2241,5	91,68	16,402
1942	60,11	17,937				2234,4	91,88	16,402
1965	60,13	17,937				2309,2	92,05	16,407
2020	60,48	17,915				2528,5	92,17	16,416
2028	60,75	17,915				2461,8	92,15	16,416
2035	60,76	17,921				2671,7	92,19	16,442
2300	60,66	17,995				2650,8	92,38	16,452
2082	60,31	18,008				2674	92,61	16,447
2335	60,60	17,982				2898,2	92,68	16,475
2366	60,69	17,969				2581,6	93,08	16,461
2585	60,71	17,959						
2500	60,37	17,858						
1852	61,67	17,817						
2216	61,87	17,879						
2315	61,97	17,871						
2238	61,89	17,851						
2400	62,50	17,786						
2340	62,34	17,746						
2360	62,42	17,742						
2350	62,52	17,757						
2350	62,45	17,739						
2370	62,47	17,733						
2250	62,35	17,733						

Sn37			Sn39			Sn42		
<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>V_bcc</i> (Å ³ /at)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>V_bcc</i> (Å ³ /at)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>V_bcc</i> (Å ³ /at)
2200	62,45	17,729						
2400	62,65	17,736						
2435	62,68	17,749						
2541	62,79	17,749						
2541	62,71	17,760						
2468	62,57	17,757						
2468	62,57	17,757						
2600	62,70	17,770						
2450	62,45	17,794						
2520	62,58	17,798						
2800	62,86	17,814						
2800	62,76	17,835						
2800	62,76	17,825						
2550	62,20	17,798						

Sn43			Sn46			Sn47		
T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)
2053,3	92,01	16,458	1644,6	60,30	17,864	1847	28,94	20,740
2053,3	91,95	16,467	1645,9	60,62	17,882	1790	28,89	20,830
2503,7	92,22	16,490	1796,3	60,38	17,902	3449	30,50	20,584
2503,7	92,22	16,506	1789,9	60,60	17,902	4125	31,02	21,353
2503,7	92,22	16,535	1795,4	60,58	17,895	1714,3	28,89	20,855
2898,9	92,50	16,549	1942,6	60,60	17,921	1672,4	28,29	20,916
2898,9	92,50	16,605	1978,1	60,77	17,915	1626,9	28,25	20,994
2898,9	92,47	16,611	1960,4	60,78	17,928	1668,1	28,09	21,014
2898,9	92,31	16,645	1976,4	60,79	17,934	1697	28,11	21,203
3610,4	92,07	16,738	1912,6	60,44	17,921	1719,4	28,04	21,150
3610,4	92,34	16,693	1866,9	60,65	17,902	1709,9	28,03	21,138
3610,4	92,34	16,704	1837,4	60,67	17,908	1815,7	27,99	21,236
3610,4	92,13	16,698	1917,9	60,92	17,908	1842,3	27,66	21,311
3778,9	92,00	16,707	1900,5	60,87	17,965	1887,7	27,71	21,130
3778,9	92,24	16,721	1875,1	60,77	17,991	1890,4	27,71	21,381
3778,9	92,00	16,687	2049,7	60,96	18,004	1960,9	27,93	21,138
4724,7	93,00	16,715	1998,7	60,67	18,047	1946,8	27,92	21,096
4724,7	92,68	16,730	2045,6	60,83	18,031	1736	27,71	21,132
4724,7	92,44	16,693	2075,3	60,75	18,037	1741,1	27,71	21,119
4203,3	90,36	16,707	2038,9	60,97	18,018	1783,4	27,76	21,136
4203,3	92,57	16,729	2069,8	60,69	18,031			
4203,3	92,27	16,782	2213,6	60,40	18,122	300	37,86	19,318
4203,3	91,77	16,727	2111,6	60,09	18,098	1596,5	38,61	19,714
3380,1	91,48	16,743	2048,3	59,99	18,098	1593,1	37,33	19,714
3380,1	91,99	16,833	2091,3	60,11	18,060	1595,6	38,52	19,711
3380,1	91,99	16,807	2112,8	59,99	18,060	1597,2	38,52	19,765
3380,1	91,84	16,710	2111	59,73	18,070	1599,7	38,52	19,775
3380	91,39	16,746	2095,4	59,43	18,037	1591,9	38,41	19,833
3380	91,33	16,668	2126,9	59,47	18,083	1604,4	38,42	19,903
3380	92,14	16,790	2118,4	59,39	18,063	1602,5	38,28	19,941
4590,7	93,02	16,782	2118,4	59,56	18,050	1604,1	38,28	19,976
4590,7	89,05	16,984	2317,7	58,93	18,211	1612,4	38,29	19,929
4590,7	89,74	16,940	2285,4	58,15	18,272	1772,3	38,14	20,032
4590,7	89,74	16,940	2297,6	58,21	18,225	1776,1	37,85	20,159
3841,9	92,12	16,777	3892,5	61,71	18,011	1783,7	37,86	20,242
3841,9	93,11	16,679	3883,8	61,50	18,031	1775,5	37,85	20,110
3841,9	92,81	16,684	3914,2	61,11	18,018	1755,5	37,83	20,110
2963,3	92,56	16,710	3700,3	62,03	17,998	1973,6	37,73	20,159
2963,3	92,53	16,653	4049,8	61,66	18,057	1950,3	37,70	20,193
2963,3	93,29	16,611	4084,2	62,66	17,882	1971,6	37,69	20,184
2963,3	93,29	16,572	3982,6	63,02	17,902			
2993,3	93,32	16,578	3987,1	62,80	17,882	1956,1	39,93	19,324
2993,3	93,32	16,626	3894,8	62,97	17,838	1939,3	39,92	19,324
2993,3	92,89	16,637	3950,2	62,53	17,869	1912,2	39,89	19,316

Sn43			Sn46			Sn47		
T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)
			3835,9	64,22	17,763	1788,3	39,77	19,333
300	92,21989	16,13795	3893,9	64,55	17,721	1828,3	39,81	19,357
1883	96,6956	16,31191	3825,7	63,90	17,739	1803,8	39,62	19,366
1956,5	96,7691	16,31957	3815,7	63,95	17,752	1671,2	39,49	19,396
2070,6	96,80078	16,3257	3786	63,94	17,759	1672,7	39,34	19,383
2129,2	96,99809	16,35637	3942,8	64,30	17,739	1687,2	39,36	19,405
2180,3	97,04916	16,37479	3783,6	64,28	17,739	3306,2	40,98	19,400
2303,9	97,29859	16,37632	3967,1	64,69	17,739	1656,7	39,33	19,400
2394,4	97,46107	16,39475	4015,7	64,51	17,759	1661,6	39,33	19,386
2453,8	97,52045	16,41013	4008,2	64,40	17,739	1725,1	39,39	19,400
2457,2	97,83427	16,43166	3948	64,30	17,721	1703,7	39,12	19,374
2452,8	97,82985	16,43782	3702,4	64,49	17,746	1715,4	39,13	19,396
2687,6	98,05396	16,49176	3818,5	64,41	17,721	1917,8	39,34	19,419
2681,1	98,54131	16,43782	3841,5	63,66	17,726	1984,2	39,40	19,419
2842,9	98,75188	16,48867	3680	63,93	17,715	1967,2	39,38	19,400
2740,3	98,64929	16,52417	3752	64,02	17,697	2200,7	39,62	19,460
2841,1	98,31593	16,4563	3968,8	63,98	17,702	2181,2	39,60	19,483
2891,8	98,15131	16,4563	3689,5	63,83	17,700	2213,3	39,49	19,538
2556,5	97,4897	16,5319	300	86,32	16,355	2232,8	39,51	19,560
2745,5	97,95522	16,51182	1511,2	82,15	16,938	2272,9	39,55	19,571
2999,6	97,96343	16,54736	1542,3	82,15	16,938	2305,5	39,58	19,576
2930,3	98,58254	16,54736	1630,2	82,15	16,964	2381,7	39,65	19,391
2966,3	99,51287	16,54736	1645,2	82,15	16,973	2266,1	39,79	19,374
2906	98,24165	16,55509	1678,6	82,15	17,019	2272,6	39,74	19,280
2926	98,53813	16,57365	1661,1	82,15	17,019	2668	40,14	19,414
2902,4	99,163	16,53654	1742,1	82,15	17,033	2595,1	40,07	19,433
2998,5	99,17523	16,54117	1705,8	82,15	17,033	2768,7	40,24	19,343
2885,5	99,31382	16,58294	1730,6	82,15	17,011			
2852,4	98,7515	16,52108	1703,8	81,74	16,994	2167,6	43,64	19,104
3035,1	97,26782	16,64341	1729,3	81,74	16,994	2181,6	43,65	19,104
2861,5	97,85516	16,56592	1750,1	81,74	17,014	2197,1	43,67	19,092
2850,8	97,60893	16,53963	1780,3	81,74	17,014	2061,3	43,53	19,114
2944,4	97,79322	16,33796	1817,8	81,74	17,022	2028,2	43,50	19,140
3105,6	97,09892	16,45168	1828,2	81,74	17,011	2033,5	43,50	19,118
3138,6	96,48468	16,47479	1848,6	81,74	17,061	1894,5	43,17	19,140
2791,1	95,22047	16,45784	1788,3	82,15	17,030	1856,7	43,14	19,147
3157,3	96,93435	16,39168	1757,7	82,15	17,017	1849	43,13	19,150
3353,9	101,2333	16,5783	1849,3	82,15	17,034	1710,3	42,93	19,160
3318,7	101,9445	16,42551	1900,7	82,15	17,047	1746,8	42,97	19,109
2677,5	101,8846	16,38554	1913,1	82,15	17,091	1775,6	43,00	19,143
3801,2	102,3559	16,38554	1905	82,15	17,019	1652,4	42,87	19,256
3363,3	101,6468	16,42705	1943,4	82,15	17,055	1679,3	42,90	
3419,7	101,7032	16,42705	1950,5	82,15	17,094	1649,4	42,47	19,266
3438,4	102,6577	16,44244	1907,8	81,96	17,077	1644,6	42,46	19,223
3001,7	101,7404	16,43474	1976,4	81,74	17,077	1637,7	42,41	19,234
3680,7	102,5763	16,44706	2005,5	81,52	17,039	1624,9	42,40	19,271

Sn43			Sn46			Sn47		
T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)
3942,7	102,7442	16,42397	1958,8	81,52	17,071	1624	42,40	19,256
3513,8	103,3011	16,47171	1999,8	81,52	17,115	1620,3	42,14	19,285
4039,2	104,0771	16,49947	2023,5	81,52	17,112	1663,3	42,18	19,285
3564,2	102,9455	16,57365	1942,4	81,52	17,174	1665,3	41,94	19,324
4214,5	103,3624	16,34563	2083,6	81,52	17,145	1654,8	41,83	19,378
3498,8	102,8988	16,48096	2032	81,52	17,145	1723,5	41,69	19,524
300	97,73203	16,09693	2040,9	81,52	17,177	1722	41,69	19,500
			2041,9	81,52	17,232	1711,5	41,68	19,514
2072,9	102,8644	16,02871	2066,3	81,32	17,212	1781,1	41,75	19,510
2093	102,9047	16,05294	2116,8	81,11	17,197	1761,7	41,88	19,469
2096,8	102,9122	16,02569	2134,4	81,11	17,197	1742,7	41,87	19,491
2127,3	102,8827	16,02569	2113,3	81,11	17,181	1847,4	41,97	19,607
2218	103,064	16,07265	2120,4	81,11	17,231	1821,2	41,59	19,617
2441,8	103,421	16,07265	2120,7	81,11	17,166	1804,6	41,58	19,579
2399,7	103,1559	16,10603	2077,1	81,11	17,180	1918,9	41,69	19,579
2517,1	103,3907	16,10603	2153	81,11	17,180	1893,8	41,86	19,527
2487,3	103,2407	16,15163	2232,7	81,11	17,174	1869,2	41,94	19,514
2545,5	103,3571	16,18513	2212,8	80,89	17,174	1984,1	41,85	19,617
2925,6	103,8465	16,21867	2181,9	80,67	17,220	1931,1	41,75	19,576
3011,8	103,4789	16,21867	2273,4	80,27	17,262	1912,8	41,73	19,541
3056,5	103,5684	16,26907	2205,8	80,27	17,215	1991,5	41,72	19,708
2907	103,3591	16,26907	2204,4	80,27	17,215	1970,3	41,70	19,721
3188,5	103,9221	16,20952	2164,5	80,27	17,232	1939,6	41,67	19,704
2942,2	103,5194	16,23088	2269,8	79,84	17,245	2073,3	41,80	19,688
3025,5	103,866	16,33337	2339,3	79,62	17,245	2009,3	41,74	19,671
2989,1	103,8833	16,34563	2357,1	79,19	17,382	2004,1	41,47	19,685
3782	104,8398	16,32877	2342,2	79,19	17,409	2099,7	41,57	19,718
3658,5	105,0419	16,31957	2345,1	78,85	17,363	2056,3	41,52	19,742
3729	105,183	16,28589	2283,5	78,85	17,339	2055,6	41,27	19,831
3554,7	104,8344	16,28589	2278,1	78,85	17,274			
3739,1	105,3833	16,30732	2447	78,85	17,329	2405,9	55,88	18,034
3803	105,5112	16,30732	2384	78,40	17,329	2423,6	55,90	18,034
3199,2	103,5846	16,35177	2410,1	78,40	17,245	2422,2	55,90	18,034
3842,9	104,0679	16,37171	2403,7	78,40	17,282	2402,2	55,88	18,034
4009,9	105,2958	16,34563	2528	77,95	17,345	2364,8	55,84	18,034
3948,3	104,0118	16,41628	2419,1	77,95	17,315	2409	56,09	18,008
3902,6	104,0093	16,49176	2444,7	77,48	17,376	2396,5	56,07	18,008
3453	102,0472	16,41167	2525,4	77,48	17,371	2422,1	56,10	18,021
3749	102,9926	16,46554	2474	77,35	17,326	2359	56,04	18,027
4176,3	105,3597	16,66359	2540,8	77,35	17,318	2334,6	56,01	18,027
4292,3	102,2348	16,58449	2421	77,35	17,318	2386,3	56,06	18,027
4046,7	102,6185	16,552	2489,1	77,35	17,280	2312,8	55,99	18,027
4069,6	103,8108	16,552	2445,3	77,35	17,304	2312,9	55,99	18,021
4194,3	104,7708	16,48404	2472,2	77,35	17,393	2338,9	56,02	18,008
4230,2	103,9549	16,35484	2502,1	76,83	17,376	2293,1	55,97	18,047
3927,8	103,5271	16,41167	2712,2	76,83	17,379	2279,3	55,96	18,047

Sn43			Sn46			Sn47		
T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)
4154,8	104,6027	16,43474	2616,1	76,83	17,299	2143,8	54,62	17,991
4053	104,9341	16,51954	300	78,98	17,034	2144,1	54,62	17,991
4335,3	102,5827	16,40244				2166,1	54,64	17,991
4341,3	105,5109	16,49176	1512,1	94,17	16,350	2059,4	54,53	17,991
4496,9	105,4649	16,50102	1456,9	94,17	16,350	2043	54,52	17,988
4386,3	105,5115	16,36864	1464,1	94,17	16,341	2027,6	54,50	18,014
4276	103,958	16,39475	1458,7	94,17	16,341	1919,8	54,39	18,021
4379,7	103,109	16,40859	1485,7	94,17	16,336	1947	54,42	18,031
4286,7	102,7478	16,49176	1490,8	94,17	16,344	1953,1	54,43	18,027
4168,2	102,1611	16,51028	1457,9	94,17	16,350	1770,5	54,24	18,031
4154,7	102,1341	16,37786	1547,8	94,17	16,350	1790,8	54,26	18,050
4191,1	101,8581	16,49176	1418,1	94,17	16,350	1743,4	54,22	18,067
4047,1	100,5298	16,56592	1530,9	94,17	16,350	1674,5	54,15	18,131
4253,9	104,89	16,54581	1688,3	94,17	16,367	1652,1	54,13	18,114
3953,4	103,8443	16,45322	1765,9	93,82	16,389	1631	54,10	18,103
3476,6	103,6027	16,42397	1796,2	93,89	16,402	1589,4	54,06	18,114
3615,7	104,328	16,33183	1804,4	93,89	16,416	1583,4	54,06	18,122
3595	103,8395	16,3303	1860,1	93,89	16,416	1617,9	54,29	18,154
3341,6	103,2435	16,3487	1822,9	93,89	16,412	1598,9	54,82	18,258
3741,6	104,8488	16,27978	1740,1	93,89	16,424	1606,8	54,83	18,258
3410,5	103,3814	16,29048	1696,1	93,79	16,455	1600,4	54,93	18,264
3511,2	104,4777	16,2706	1760,6	93,79	16,429	1650,2	54,98	18,304
3517,5	104,6701	16,39629	1779,2	93,79	16,452	1656,5	55,28	18,315
3468,3	104,5716	16,2706	1808,4	93,79	16,452	1645,5	55,12	18,319
3410,1	104,4552	16,26601	1881,6	93,79	16,446	2292,7	56,32	18,149
			1852,6	93,79	16,432	2243,6	56,27	18,149
2432,8	101,1584	16,20342	1830,5	93,79	16,446	2254,9	56,29	18,149
2346,1	101,1621	16,21409	1800,2	93,57	16,446	2167,2	56,20	18,159
2450,1	101,186	16,20799	1790,3	93,57	16,476	2134,6	56,16	18,159
2633,8	101,1567	16,21715	1864,9	93,57	16,476	2173,9	56,20	18,159
2518	101,0437	16,22172	1817,1	93,57	16,486	2043,4	56,07	18,167
2543,5	101,0223	16,22783	1921	93,57	16,499	2022,8	56,05	18,167
2529,9	100,9421	16,22935	1959,4	93,48	16,486	2033,2	56,06	18,167
2573,6	100,9943	16,22783	1910,8	93,48	16,555	1902,2	55,93	18,177
2625,7	101,3825	16,23851	1957,4	93,48	16,554	1915,3	55,95	18,177
2577	101,3888	16,2492	1881,8	93,48	16,523	1932,5	55,96	18,177
2700,2	101,0657	16,25226	1838,1	93,45	16,504	1783,5	55,81	18,193
2675,9	101,1032	16,25226	1869,9	93,45	16,547	1779	55,81	18,193
2708,2	100,7674	16,25532		93,45	16,547	1788,8	55,82	18,193
2684,1	100,6181	16,2492	1853,8	93,45	16,544	1698,9	55,73	18,205
2691,6	100,8237	16,26143	1921,7	93,45	16,544	1712,9	55,74	18,205
2734,2	101,172	16,2706	1959	93,45	16,544	1685,8	55,72	18,205
2802,7	101,5064	16,30426	1948	93,45	16,544	1658,3	55,61	18,220
2864,4	101,3132	16,35484	1949	93,33	16,533	1645,2	55,60	18,225
2900,3	100,8117	16,38093	2028,3	93,33	16,506	1657,3	55,61	18,226
2813,3	100,9976	16,36711	2072,4	92,89	16,549	1634,4	55,59	18,243

Sn43			Sn46			Sn47		
T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V _{bcc} (Å ³ /at)
2850,6	101,1614	16,39015	2000,6	92,89	16,566	1636,6	55,59	18,246
2781,7	101,2991	16,384	2050,4	92,89	16,589	1642,8	55,60	18,246
2788,1	100,8589	16,41474	2051,9	92,89	16,589	1667	55,62	18,269
2969,8	101,1921	16,39168	2041,9	92,89	16,589	1668,1	55,62	18,277
2979,8	101,276	16,3349	2057,2	92,89	16,623	1665,9	55,62	18,277
3006,8	101,1423	16,35484	2077,9	92,71	16,634	1714,6	55,67	18,294
2954,7	101,3129	16,2813	1995,2	92,71	16,653	1706,7	55,61	18,294
2924,8	101,3322	16,32877	2058,5	92,61	16,676	1700,8	55,60	18,300
2942	98,29262	16,28742	2104,9	92,46	16,732	1753,2	55,65	18,335
2976,7	97,40922	16,42551	2120,6	92,46	16,732	1765,2	55,67	18,342
2999,3	97,45569	16,43628	2092,7	92,46	16,692	1763,8	55,66	18,350
3073,1	97,02273	16,47017	2191,5	92,46	16,639	1831,9	55,73	18,375
3359,7	96,03668	16,41474	2096,8	92,37	16,659	1819,5	55,72	18,375
3509,8	97,65443	16,42551	2107,3	92,37	16,612	1827,2	55,73	18,377
3405,6	96,56538	16,30732	2372,4	92,37	16,612	1926,9	55,75	18,403
3480,9	98,2891	16,5319	2300	91,97	16,626	1913,1	55,74	18,403
3413,5	98,61697	16,3533	2391,5	91,72	16,654	1919,7	55,75	18,403
2955	98,43065	16,3533	2358,9	91,72	16,702	1977,9	55,80	18,418
4057,1	100,8118	16,2202	2342,1	91,72	16,729	1976,4	55,80	18,418
4104,9	99,98694	16,46708	2234,4	91,60	16,692	1963,6	55,79	18,415
3981,4	99,11409	16,31804	2336,9	91,60	16,704	2053,6	55,58	18,458
3982,1	99,83361	16,40705	2371,1	91,60	16,704	2042,5	55,57	18,465
3851,3	100,0216	16,47633	2392,7	91,60	16,729	2027,6	55,56	18,465
3612,7	98,59164	16,28436	2388,5	91,30	16,746	2098,2	55,63	18,508
3725,6	98,84653	16,24768	2376,6	91,30	16,755	2072,9	55,60	18,508
3750,8	98,17453	16,32264	300	92,18	16,487	2078,5	55,61	18,501
3755,4	98,76698	16,37171				2148,6	53,99	18,533
3767,1	98,97345	16,28742	1611,3	89,37	16,490	2123,8	53,97	18,538
3741,8	97,63194	16,53808	1690,6	89,32	16,490	2123,2	54,89	18,525
3608,8	99,64033	16,49176	1771,9	89,54	16,490	2199,1	55,38	18,556
3858,7	97,92439	16,3395	1841,8	89,32	16,490	2179,9	55,36	18,548
3693,9	98,97391	16,33796	1804,6	89,50	16,470	2160,1	55,34	18,536
3663,1	98,56529	16,47788	1991,8	89,82	16,520	2242,4	55,22	18,600
3694,2	100,5821	16,27978	2127,3	89,79	16,520	2213,4	55,19	18,538
4046	100,0657	16,27978	2132,7	89,96	16,506	2201,1	55,18	18,510
3956	98,72604	16,35484	2292	90,18	16,506	2273,9	55,26	18,510
3611,4	98,08084	16,25532	2258,3	90,07	16,550	2251,2	55,23	18,781
3526,3	98,80551	16,21562	2361,9	90,17	16,550	2222,6	55,20	18,395
4143,2	97,24301	16,39936	2345,5	90,32	16,567	2343	55,32	18,523
3726,2	97,99184	16,2492	2471	90,32	16,567	2318,8	55,30	18,523
4043,6	98,99173	16,39015	2561,3	89,73	16,606	2293,6	55,28	18,526
3886,4	99,45721	16,14707	2506,7	89,88	16,693	2363,9	55,35	18,675
4067,5	97,77274	16,2263	2492,5	89,75	16,668	2383,3	55,36	18,643
3660,5	99,75884	16,45784	2560,8	89,29	16,626	2436,7	55,73	18,729
3947,3	99,85865	16,53653	2640,2	89,27	16,692	2743,8	56,04	18,668
3329	98,69767	16,38707	1675,8	76,94	17,296	2654,9	55,95	18,613

Sn43			Sn46			Sn47		
T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)
3496	98,70987	16,33337	1820,4	77,26	17,323	2521,7	55,81	18,608
4348,9	100,463	16,44244	1851,8	77,77	17,323	2618,1	55,91	18,628
3612,5	102,2197	16,22172	1932,6	77,57	17,349	2506,7	55,80	18,660
3620,6	99,97517	16,23241	2057,5	77,69	17,349	2488	55,78	18,675
3802	100,6873	16,26448	2010	77,88	17,331	2563,3	55,86	18,690
3902,4	99,65626	16,19732	2155,5	77,77	17,274	2544,7	55,84	18,690
3983,5	101,7753	16,20037	1988,6	76,90	17,331	2575,8	55,87	18,690
3744	102,7348	16,26601	1950,2	76,77	17,408	2661,4	55,95	18,510
3384,4	99,65234	16,33337	1977	76,66	17,408	2643	53,87	18,683
3397,2	101,3357	16,35484	2271,5	76,27	17,496	2672,4	53,90	18,610
3336,2	102,2013	16,35637	2547,3	74,69	17,554	2724,9	53,95	18,573
3615,5	99,14491	16,35637	2800	74,16	17,554	2673,4	53,90	18,783
3786,3	102,0323	16,3395	2553	74,23	17,592	2715	53,94	18,789
			2944,1	74,57	17,657	2815,1	54,04	18,722
			2445,9	73,64	17,546	2818,7	54,04	18,576
			3520	74,71	17,501	2605,4	55,68	18,536
						2569,4	55,64	18,536
						2550,5	55,62	18,536
						2355,5	55,43	18,536
						2353,7	55,43	18,536
						2348,1	55,42	18,510
						2237,9	55,31	18,493
						2231,9	55,30	18,485
						2234,3	55,31	18,485
						2164,7	55,24	18,473
						2127	55,20	18,455
						2140,5	55,21	18,441
						2033,4	55,11	18,431
						2008,6	56,13	18,420
						1991,9	56,11	18,420
						1934,6	56,06	18,392
						1924,7	56,05	18,392
						1911,5	56,03	18,392
						1851,9	55,97	18,358
						1838,9	55,96	18,358
						1837,2	55,96	18,358
						1814,3	55,94	18,330
						1784,1	55,91	18,286
						1786	55,91	18,286
						1738,2	55,86	18,258
						1746,7	55,87	18,258
						1830,3	57,06	18,029
						1797,9	57,03	18,029
						1704,3	56,86	18,036
						1708,6	56,86	18,036

1616,4	56,71	18,044
1622,1	56,72	18,044
1569,8	56,65	18,062
1543	56,49	18,062
1526,9	56,47	18,067
1534,6	56,48	18,067
1538,4	56,49	18,078
1540,7	56,49	18,078
1567	56,51	18,090
1616,7	56,43	18,114
1608,7	56,42	18,114
1681,1	56,44	18,119
1680,6	56,44	18,119
1761,1	56,52	18,131
1744,5	56,50	18,132
1800,7	56,56	18,154
1800,4	56,56	18,173
1863,3	56,62	18,192
1879,2	56,58	18,200
1950,9	56,65	18,192
1944	56,65	18,187
2039,7	56,65	18,274
2028,2	56,64	18,302
2115,7	56,72	18,383
2137,5	56,75	18,241
2227,7	56,69	18,315
2254,8	56,71	18,335
2381,8	56,84	18,425
2434	56,58	18,317
3750,9	56,06	18,436
3741,1	58,29	18,458
3862,3	58,41	18,390
3734,9	57,91	18,421
3604,2	57,91	18,387
3330,2	57,64	18,363
3432,2	56,07	18,405
3205,8	57,74	18,390
3183,8	57,49	18,431
2966,5	57,28	18,421
2794,7	57,20	18,407
2714,5	56,76	18,498
2697,5	56,75	18,616
2645,2	56,69	18,198
2656,1	56,70	18,198
2672	56,72	18,198
2626,4	56,68	18,337
2596,3	56,15	18,628
2589,8	56,14	18,372
2223	64,97	17,568

2227,4	64,97	17,568
2057	64,85	17,597
2080,4	64,87	17,597
1983,8	64,77	17,636
1990,2	64,78	17,636
1959,5	65,09	17,674
1943,8	65,08	17,674
1962,6	65,09	17,707
1964,3	65,10	17,707
1992,2	65,12	17,738
1993,6	65,12	17,738
2031,5	64,93	17,768
2022	64,92	17,768
2077,2	64,97	17,794
2073,7	64,97	17,794
2119,6	65,01	17,833
2093,8	64,99	17,853
2166,5	65,06	17,846
2129,9	65,02	17,838
2209,1	65,00	17,856
2191,5	64,98	17,856
2211,7	65,00	17,871
2221,2	65,01	17,859
2270,2	65,06	17,880
2251,9	65,04	17,874
2300,1	65,09	17,884
2299,3	65,09	17,923
2350,8	65,14	17,970
2318,9	65,11	17,955
2374,6	65,06	17,970
2360,4	65,04	17,863
2412,7	65,09	18,080
2366,1	64,90	18,072
2456,7	64,99	17,920
2430,1	64,77	17,926
2488,3	64,83	18,016
2461,6	64,80	17,990
2548,9	64,83	18,126
2498	64,77	18,126
2560,2	64,69	17,977
2551,7	64,68	17,969
2700,1	64,83	18,009
2727	64,85	18,106
4000,3	65,54	17,747

Sn48			Sn48			Sn48		
T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)
417	40,02	19,191	2627,3	62,63	18,034	2244,9192	64,84	17,809
534	40,14	19,191	2699,2	62,70	18,096	2321,3374	64,92	17,817
651	40,26	19,234	2846,4	63,26	17,754	2322,8469	64,92	17,833
768	40,29	19,240	2853,2	65,51	17,825	2312,9224	64,91	17,840
885	40,35	19,266	3589,8	66,25	17,902	2299,2546	64,89	17,840
1002	40,47	19,285	3327,7	66,39	17,967	2371,0842	64,97	17,845
1119	40,49	19,288	3332,7	66,66	17,768	2339,8325	64,64	17,867
1236	40,49	19,294	3154,1	66,41	17,789	2379,9771	64,68	17,890
1353	40,60	19,300	3184,3	77,67	18,809	2335,1628	64,63	17,895
1470	40,64	19,323	3341,2	66,60	18,022	2452,9829	64,75	17,872
1585	40,62	19,323	3278,2	66,54	18,003	2358,6411	64,66	17,900
1704	40,81	19,340	3175,3	66,35	18,049	2396,3911	64,69	17,970
1821	40,76	19,386	3202,5	66,23	18,055	2383,0471	64,68	17,970
1938	40,88	19,400	3575,7	66,49	18,039	2424,2981	64,72	17,926
2050	41,29	19,470	3512,4	66,43	17,993	2406,7366	64,70	17,898
2050	41,21	19,445	3669,6	66,69	17,985	2429,5076	64,73	17,913
2024	40,75	19,495	3841,8	65,82	17,982	2418,4185	64,82	17,913
2028	40,75	19,495	3588,8	65,57	17,959	2406,0232	64,81	17,910
2020	41,72	19,583	4804,4	65,22	17,744	2447,4888	64,85	17,900
2053	41,94	19,576	4531,7	64,43	17,713	2466,8389	64,87	17,933
2129	41,08	19,483	3918,1	63,82	17,713	2488,2883	64,89	17,980
2129	40,99	19,476	3627,5	64,04	17,713	2467,5071	64,87	17,970
2063	40,87	19,538	2971,6	63,24	17,684	2504,4556	64,91	17,970
2088	40,89	19,526	3004	63,27	17,655	2523,5547	64,93	18,009
2050	41,39	19,591	2830,6	63,10	17,634	2483,4412	64,89	18,019
2057	41,40	19,591	2864,5	63,13	17,639	2558,3787	65,07	17,970
2082	41,78	19,562	2686,9	63,35	17,655	2564,4841	65,07	17,970
2085	41,79	19,562	2751,7	63,41	17,642	2589,3643	65,10	17,983
2145	41,85	19,628	2651,8	63,31	17,647	2629,0239	65,14	17,923
2118	41,82	19,642	2633,3	63,29	17,665	2559,2168	65,07	17,962
2242	41,90	19,645	2636,7	63,40	17,660	2584,4539	65,09	18,001
2222	41,88	19,782	2645	63,41	17,660	2566,0908	65,08	17,960
2381	42,04	19,760	2519,7	63,28	17,660	2615,0598	65,13	17,996
2321	41,83	19,760	2542,4	63,64	17,681	2624,0493	65,13	17,937
2587	42,09	19,688	2416,4	63,51	17,681	2677,1653	65,19	17,937
4303	42,23	19,479	2473,2	63,32	17,670	2664,3687	65,17	18,085
			2405,9	63,61	17,670	2784,4998	65,29	18,091
2365,5	63,42	17,796	2437,6		17,662	2747,2019	65,26	18,022
2387,7	63,44	17,796	2383,4	63,65	17,660			
2397,3	87,98	17,806	2397	63,66	17,660			
2375,9	63,33	17,814	2372,6	63,64	17,655			
2399,2	63,35	17,820	1999,4	65,39	17,674			
2382,1	63,33	17,820	2060	65,39	17,674			
2413,1	63,37	17,820	1989,4	65,31	17,695			

Sn48			Sn48					
T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)	T (K)	P (GPa)	V_bcc (Å ³ /at)			
2388,6	63,32	17,828	1981,7	65,31	17,721			
2407,5	63,34	17,851	1956,1	65,07	17,725			
2372,7	63,30	17,851	2001,5	65,11	17,739			
2393,6	63,24	17,854	2023,3	65,13	17,729			
2396,4	63,24	17,854	2015,5	65,13	17,746			
2409,5	63,26	17,854	2017,3	65,13	17,746			
2373,9	63,22	17,845	2044,3	65,03	17,762			
2397	63,18	17,845	2016,3	65,02	17,752			
2371,5	63,16	17,866	2052,6	64,95	17,755			
2434,8	63,22	17,869	2031,5	64,93	17,752			
2417,9	63,20	17,869	2054,2	64,95	17,762			
2429	63,28	17,880	2060,7	64,96	17,759			
2418,3	63,20	17,880	2083,4	64,98	17,768			
2427,5	63,21	17,880	2069,1	64,96	17,768			
2414,4	63,20	17,880	2110	65,01	17,789			
3297,1	63,94	17,900	2086	64,98	17,798			
2445,7	63,09	17,900	2142,2	65,04	17,806			
2438,2	63,08	17,903	2132	65,03	17,798			
2443,1	63,08	17,871	2180,2	65,08	17,804			
2419,9	63,06	17,880	2002,8	64,60	17,738			
2447,1	63,09	17,851	2011,5	64,61	17,738			
2447,8	63,07	17,874	2040,9	64,64	17,744			
2455,1	63,08	17,884	2029,4	64,62	17,738			
2471,3	63,09	17,874	2049,6	64,65	17,747			
2479	63,02	17,879	2042,5	64,64	17,751			
2462,9	63,00	17,897	2045,8	64,64	17,759			
2458,7	63,00	17,918	2059	64,65	17,760			
2435,7	62,91	17,975	2083,7	64,68	17,762			
2489,4	62,96	17,934	2069,6	64,67	17,768			
2438,8	62,87	17,947	2119,5	64,72	17,775			
2511,6	62,95	17,939	2105,1	64,70	17,778			
2482,5	62,92	17,942	2125,7	64,72	17,793			
2522,1	62,87	17,915	2136,3	64,73	17,785			
2497,8	62,79	17,892	2168,6	64,76	17,794			
2511,1	62,97	17,872	2179,2	64,77	17,791			
2511,1	62,97	17,957	2172,6	64,77	17,799			
2562,9	63,10	17,835	2178,7	64,77	17,794			
2528,2	62,98	17,965	2213,6	64,81	17,799			
2613,5	63,07	18,003	2209,6	64,81	17,796			
2543,6	62,96	17,993	2221,2	64,82	17,802			
2599,3	63,01	17,859	2220,6	64,82	17,802			
2596,6	63,01	18,009	2255,7	64,85	17,812			
2571,6	62,92	17,843	2209,1	64,80	17,802			
2613,3	62,96	17,802	2256,3	64,85	17,812			
2582,8	62,83	17,880	2233,6	64,83	17,817			
2693,6	62,94	17,885	2302,7	64,90	17,814			

Supplemental Material of "Comparison between mechanisms and microstructures of $\alpha - \gamma$, $\gamma - \epsilon$ and $\alpha - \epsilon - \alpha$ phase transitions in iron"

Robin Fréville, Agnès Dewaele, and Nicolas Bruzy

CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France

and Université Paris-Saclay, CEA, Laboratoire Matière en Conditions Extrêmes, 91680 Bruyères-le-Châtel, France

Volodymyr Svitlyk

European Synchrotron Radiation Facility,

BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

and Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf,

Institute of Resource Ecology, 01314 Dresden, Germany

Gaston Garbarino

European Synchrotron Radiation Facility,

BP220, 38043 Grenoble Cedex, France

COMPATIBILITY OF HABIT PLANE FOR LENTICULAR GRAINS USING BOTH SCENARIOS

We assume that one lenticular α' -Fe grain corresponds to one ϵ -Fe grain formed by Burgers mechanism. To check this assumption, we measure the orientation between the intersection of that surface and the sample surface using EBSD. If they correspond to one ϵ -Fe grain, the surface should be close to a $(112)_{bcc}$ plane, which is the habit plane of the transformation. The other scenario includes a twinning system. The twinning relation $\{10\bar{1}1\} < 10\bar{1}2 >$ leaves one $(10\bar{1}1)_{hcp}$ plane unchanged. After transformation, this unchanged hcp plane transforms into one of the $(110)_{bcc}$ plane.

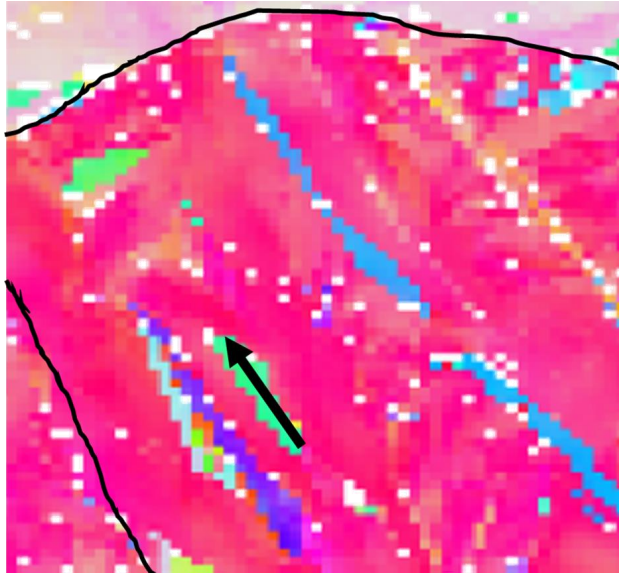


FIG. 1: Schematic representation of a lenticular grain using a vector.

We then represent a lenticular grain with a vector as described in Fig. 1. Then, all possible plane of the above family ($(110)_{bcc}$ and $(112)_{bcc}$) are taken into the grain reference frame. Normalized scalar product are presented in Table I for the vector in Fig. 1.

Only two planes ((112) and $(21\bar{1})$) in this example provides good results of compatibility within few degrees, and both of them belong to the same plane family. This indicates a better compatibility with the first proposed scenario assuming the lenticular grain has the same shape as one grain in the hcp phase.

Same calculations were performed on 12 lenticular grains all over the sample. As most of the lenticular grains are parallel inside a large grain, 12 grains represent almost all the

hkl	$1\bar{1}2$	112	$12\bar{1}$	121	211	$1\bar{2}\bar{1}$	$1\bar{2}1$	$1\bar{1}\bar{2}$	$11\bar{2}$	$2\bar{1}\bar{1}$	$2\bar{1}1$	$21\bar{1}$
scalar product	-0.686	0.015	0.570	0.433	-0.116	-0.831	-0.968	-0.413	0.288	-0.680	-0.816	0.021
hkl	$01\bar{1}$		011		$1\bar{1}0$		$10\bar{1}$		101		110	
scalar product	0.725		0.489		-0.951		-0.226		-0.463		0.262	

TABLE I: Normalized scalar product between the lenticular grain and the planes of $(110)_{bcc}$ and $(112)_{bcc}$ family.

possible orientations observed all along the sample. In all cases, one or two planes of the family $(112)_{bcc}$ are compatible with the interface (within fews degrees), and no planes from the $(110)_{bcc}$ family.

