

# Sommaire

Remerciements .....	5
Sommaire.....	7
Introduction générale .....	11
Chapitre 1 : De la formation planétaire à la planétologie expérimentale .....	16
1.1 Introduction.....	17
1.2 Formation planétaire .....	17
1.2.1 Proto-système .....	18
1.2.2 Dynamique d'accrétion .....	19
1.2.3 Composition .....	21
1.2.4 Le système solaire .....	23
1.3 Etude de la structure interne .....	24
1.3.1 Sismologie .....	25
1.3.2 Différenciation.....	26
1.3.3 Modèle planétaire .....	27
1.4 Pérovskite : une structure d'intérêt .....	31
1.4.1 La structure pérovskite .....	31
1.4.2 Le manteau inférieur terrestre .....	34
1.4.2.1 Bridgmanite $\text{Al}(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ .....	36
1.4.2.2 Ferropériclase $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ .....	37
1.4.2.3 Davemaoite $\text{CaSiO}_3$ .....	38
1.4.2.4 Post-pérovskite $\text{MgSiO}_3$ .....	39
1.5 Exoplanètes .....	40
1.5.1 Habitabilité .....	42
1.5.2 Super-Terre .....	43
1.6 Sujet de Thèse .....	44
1.6.1 Pérovskites analogues.....	44
1.6.2 Pulvérisation cathodique magnétron .....	45

Chapitre 2 : Etudes du titanate de calcium $\text{CaTiO}_3$ par compression statique .....	48
2.1 Introduction.....	49
2.2 Etat de l'art .....	49
2.3 Méthodes.....	51
2.3.1 Cellule à enclume de diamant.....	51
2.3.2 Analyse par diffraction X .....	53
2.3.2.1 Diffraction des rayons X .....	53
2.3.2.2 Rayonnement synchrotron.....	56
2.3.2.3 ESRF-ID27 .....	56
2.3.3 Expérience de fusion .....	57
2.4 Article .....	58
Thermal equation of state and phase diagram of $\text{CaTiO}_3$ perovskite .....	59
2.5 Conclusion et perspectives .....	86
Chapitre 3 : Etudes du titanate de calcium $\text{CaTiO}_3$ par compression dynamique .....	88
3.1 Introduction.....	89
3.2 Compression dynamique .....	89
3.2.1 Type de compression.....	89
3.2.2 Onde de choc .....	90
3.2.2.1 Description d'une onde acoustique .....	90
3.2.2.2 Formation d'une onde de choc .....	92
3.2.2.3 Relation de Rankine-Hugoniot.....	93
3.2.3 Générer une onde de choc par laser de puissance .....	97
3.2.3.1 Interaction laser-matière.....	97
3.2.3.2 Absorption laser .....	98
3.2.3.3 Transport d'énergie .....	100
3.2.4 Mesure d'équation d'état.....	101
3.2.4.1 Propagation d'un choc à l'interface de deux milieux.....	101
3.2.4.2 Désadaptation d'impédance .....	103
3.2.5 Diagnostics .....	104
3.2.5.1 VISAR.....	105
3.2.5.2 SOP.....	110
3.3 Campagne de tir LULI2000.....	111

3.3.1	Préparation d'échantillon.....	112
3.3.1.1	Design.....	112
3.3.1.2	Confection des cibles .....	114
3.3.2	Diffraction des rayons X .....	116
3.4	Résultats préliminaires.....	117
3.4.1	Tirs sur les cibles de diffraction .....	117
3.4.2	Tir sur les cibles d'équation d'état .....	121
3.5	Conclusion .....	123

Chapitre 4 : Préparation de dépôts minces dans le quaternaire Fe-Mg-Si-O pour des expériences de planétologie expérimentale .....

4.1	Introduction.....	126
4.2	Théorie sur les dépôts de matériaux par pulvérisation .....	126
4.2.1	Généralité sur les plasmas .....	126
4.2.1.1	Ionisation.....	127
4.2.1.2	Plasma « chaud » et « froid » .....	128
4.2.1.3	Equilibre thermique du plasma .....	128
4.2.1.4	Longueur de Debye .....	129
4.2.2	Génération d'un plasma froid .....	130
4.2.2.1	Décharge en courant continu (DC).....	130
4.2.2.1.1	Claquage de Townsend .....	130
4.2.2.1.2	1 <sup>er</sup> coefficient de Townsend.....	130
4.2.2.1.3	Caractéristique tension-intensité (V-I).....	131
4.2.2.1.4	Gaines ioniques et potentiel plasma .....	132
4.2.2.1.5	Gaine cathodique .....	134
4.2.2.1.6	2 <sup>nd</sup> Townsend coefficient .....	134
4.2.2.2	Courant continu pulsé (DC pulse).....	135
4.2.2.3	Décharge radiofréquence (RF) .....	136
4.2.3	Pulvérisation cathodique magnétron .....	137
4.2.3.1	Effet magnétron.....	137
4.2.3.2	Interaction ion-matière .....	138
4.2.3.3	Régime de pulvérisation.....	139
4.2.3.4	Rendement de pulvérisation.....	140

4.2.3.5	Libre parcours moyen.....	141
4.2.3.6	Interaction atome-substrat.....	142
4.2.3.7	Pulvérisation réactive .....	145
4.3	Méthodes analytiques .....	147
4.3.1	Spectroscopie optique d'émission <i>in situ</i> .....	147
4.3.2	Microscopie électronique à balayage .....	147
4.3.3	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie .....	149
4.3.4	Microscopie électronique à transmission .....	149
4.3.5	Diffraction des rayons X .....	150
4.3.6	Spectroscopie Raman .....	150
4.3.7	Profilométrie .....	151
4.4	Dispositif expérimental.....	152
4.5	Résultats.....	153
4.5.1	Si-O.....	153
4.5.2	Mg-O .....	155
4.5.3	Fe-O.....	158
4.5.4	Mg-Si-O.....	163
4.5.5	Fe-Mg-Si-O .....	168
4.6	Conclusion et perspectives .....	172
Conclusion générale et perspectives.....		174
Annexes .....		177
Bibliographie .....		179
Table des figures.....		200
Table des tableaux .....		204

## Introduction générale

La première détection d'une planète orbitant autour d'un objet céleste autre que notre soleil est attribuée à Aleksander Wolszczan et Dale Frail en 1992 (Wolszczan & Frail, 1992) qui découvrirent la première planète hors de notre système solaire orbitant autour du pulsar PSR1257+12 à l'aide d'un radiotélescope. Trois ans plus tard, Michel Mayor et Didier Queloz observent la première exoplanète en orbite autour de l'étoile 51 Pegasi b par la méthode des vitesses radiales (Mayor & Queloz, 1995). Nous savions alors que la présence de planètes n'était pas une caractéristique propre à notre système solaire, mais bien un phénomène se produisant également dans d'autres systèmes. On estime aujourd'hui qu'au moins une planète orbite autour d'une étoile (Cassan et al., 2012). En considérant qu'il y a entre 200 et 400 milliards d'étoiles dans la Voie Lactée, cela nous laisse un nombre considérable d'exoplanètes à observer, sans compter les milliards de galaxies dans l'univers. Actuellement, les méthodes les plus utilisées pour la détection d'exoplanètes sont la méthode des transits, qui repose sur la baisse de luminosité d'une étoile observée depuis la Terre, lorsqu'une planète lui passe devant ; ainsi que la méthode des vitesses radiales, où l'on mesure le décalage spectral périodique de l'étoile. Nous comptons aujourd'hui plus de 4500 exoplanètes confirmées dans notre galaxie, notamment grâce à l'apport conséquent du télescope spatiale Hubble (<https://hubblesite.org/>) et plus récemment le satellite TESS, dont la mission est spécifiquement dédiée à la détection d'exoplanètes (<https://tess.gsfc.nasa.gov/>). En attendant le lancement du télescope spatial James Webb (<https://www.jwst.fr/>) qui devrait être capable d'effectuer des observations directes d'exoplanètes, tâche qui est aujourd'hui très complexe.

Au-delà de l'observation pure et simple de ces corps planétaires en orbite autour d'étoiles lointaines, une des motivations des planétologues d'aujourd'hui, inhérente à la découverte d'autres mondes, est la recherche de formes de vies. Quels sont les paramètres qui rendent une planète habitable ? Une exoplanète doit-elle forcément ressembler à la Terre pour abriter la vie ? Quels processus de formation et d'évolution permettent l'apparition et le développement de la vie ? On peut envisager plusieurs paramètres influant sur ces questions et l'un d'entre eux serait d'étudier la dynamique de formation et d'évolution d'une planète. Nous savons aujourd'hui que l'apparition de la vie, comme on l'entend sur Terre, dépend de la capacité d'une planète à maintenir une atmosphère et de l'eau liquide à sa surface et que ces deux aspects dépendent directement de l'activité interne de la planète (Shahar et al. 2019). La planète Terre est évidemment une candidate de premier choix pour comprendre, dans un premier temps, toutes les subtilités qui ont permis à la vie d'apparaître.

La composition, la structure et les phénomènes physiques à l'intérieur de la planète Terre ne sont toujours pas connus avec une totale précision. Cependant, nous disposons d'un modèle qui rend convenablement compte de la réalité. Etant donné qu'il paraît techniquement et technologiquement impossible de creuser suffisamment profond dans le sous-sol terrestre pour en connaître sa composition/structure ([Kola superdeep borehole - Kozlovskij & Andrianov, 1987](#)), une littérature abondante concerne l'étude des météorites. En effet, celles-ci sont de véritables mines d'informations et n'ont pas, ou presque, évoluées depuis la formation de notre système solaire il y a environ 4,456 milliards d'années. Ces météorites constituent les briques primitives qui forment notre planète. Connaître leurs compositions, c'est connaître en quelques sortes la composition globale de la Terre, mais se pose alors le problème de quelle chondrite prendre en référence, souvent les chondrites carbonées ([Kallemeyn & Wasson, 1981](#)), parfois les chondrites à enstatite ([Javoy et al. 2010](#)). A partir de cette composition chondritique, la Terre s'est différenciée. Les éléments les plus denses ont fini par « couler » vers le centre, entraînés par la force de gravité, et des couches se sont formées ([Walter & Trønnes, 2004](#)). C'est grâce aux études sismiques et la mesure des vitesses de propagation des ondes à l'intérieur et autour du globe, que l'on a pu déterminer la structure interne de notre planète ([Gutenberg & Richter, 1939 ; Dziewonski & Anderson 1981](#)). Des études de physico-chimie des matériaux sont également menées en laboratoire pour affiner les résultats sur la structure et composition de la Terre aussi bien par l'expérience que par le calcul théorique.

Lors de cette thèse, nous aborderons le problème sous deux angles, notamment grâce à la pétrologie expérimentale. Cette science consiste à recréer en laboratoire les conditions thermodynamiques et les phénomènes physiques que l'on retrouve à l'intérieur de différents corps planétaires (e.g. Mars ou la Terre). Par exemple, la pression au centre de la Terre atteint les 365 gigapascals et la température avoisine les 6500 kelvins. Parmi les 4500 exoplanètes découvertes aujourd'hui, certaines d'entre elles sont appelées super-Terres, ce qui signifie qu'en fonction de leur densité moyenne dérivée des observations de masse/rayon, elles sont considérées comme des planètes rocheuses mais possèdent un rayon plus grand que celui de la Terre. Par comparaison, les pressions et températures qui y règnent à l'intérieur sont alors de l'ordre du terapascal et de la dizaine de milliers de kelvins. Il existe deux grands moyens de générer de la pression, soit par compression statique, soit par compression dynamique. La technique la plus employée en compression statique est probablement la cellule à enclumes de diamants, relativement simple d'utilisation mais qui reste limitée en pression et température ( $\approx 350$  GPa et 4500K) lorsque température et pression sont couplées ([Tateno et al., 2010](#)). D'un

autre côté, en compression dynamique, les chocs par impulsions laser sont de plus en plus employés pour atteindre des conditions de températures et pressions extrêmes (pour atteindre plusieurs Mbar notamment), mais ces techniques demandent une logistique et une mise en place plus complexe. De fait, les techniques de caractérisations et la métrologie sont beaucoup plus difficiles à mettre en place pour la compression dynamique que pour la compression statique, mais indispensables pour comprendre la dynamique interne des super-Terres, tout au moins lorsqu'on veut le faire expérimentalement.

La température et la pression sont donc les deux paramètres principaux influant directement sur la structure d'un matériau au sein d'une planète. Au fur et à mesure que l'on plonge au centre de la Terre, les matériaux qui la composent adoptent une structure qui évolue, rythmée par l'équilibre thermodynamique entre la pression et la température. Ces structures possèdent alors des caractéristiques (densité, viscosité, conductivité thermique/électrique, etc.), inhérentes aux conditions P-T, qui influent directement sur la dynamique interne de la planète. C'est précisément à travers l'analyse de ces caractéristiques, grâce à l'étude de matériaux sous hautes pressions et hautes températures, que les scientifiques tentent de mieux comprendre la formation et l'évolution d'un corps planétaire. Seulement, plus le diamètre d'une planète rocheuse augmente, plus ces conditions P-T sont difficiles à atteindre en laboratoire et pour ces raisons, nous ne disposons que de très peu de données expérimentales sur ce type de système (e.g. super-Terres).

Ceci nous amène à la problématique principale de cette thèse : quelles sont les transitions qui s'opèrent à l'intérieur des manteaux de super-Terres ? Nous avons contribué à y répondre par deux approches distinctes :

- Développer la technique de pulvérisation cathodique magnétron (PVD) appliquée aux éléments Fe-Mg-Si-O qui présentent un intérêt géophysique particulier pour des applications en compression dynamique par choc laser. Ces dernières permettront dans un futur proche d'atteindre directement les pressions et températures adéquates pour les super-Terres.

- Etudier un matériau analogue, de même structure mais de chimie différente ( $\text{CaTiO}_3$ ), qui par le phénomène de pression chimique permet d'imaginer, à des pressions modérées accessibles aux études expérimentales précises, les transitions structurales se produisant à ultra-haute pression dans  $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$ .

## **Plan du manuscrit :**

Le premier chapitre expose l'état de l'art des connaissances actuelles sur la formation planétaire et plus précisément sur la composition de la Terre. Nous ferons un point de comparaison des conditions thermodynamiques sur des systèmes exoplanétaires, en lien avec la planétologie expérimentale. Cette étape permettra d'affiner la problématique de cette thèse.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la pérovskite de titanate de calcium ( $\text{CaTiO}_3$ ) sous hautes pression et hautes températures par compression statique en cellules à enclumes de diamants. La partie principale sera l'article scientifique finalisé que nous avons soumis.

Le troisième chapitre est une prolongation du chapitre précédent sur l'étude de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ . Nous développerons l'aspect technique et théorique de la compression dynamique par choc laser, que nous avons utilisée pour étudier le diagramme de phase de  $\text{CaTiO}_3$ . Cette technique permet d'atteindre des conditions de pression de l'ordre du mégabar et des températures proches de la dizaine de milliers de kelvins, représentatives des intérieurs de planètes géantes.

Le quatrième chapitre traite de la synthèse d'échantillon par pulvérisation cathodique magnétron dans le quaternaire Fe-Mg-Si-O, ainsi que de leurs caractérisations. Nous parlons de la possibilité de synthétiser les matériaux précurseurs des manteaux silicatés planétaires, sous forme de couches minces complexes et microstructurées, pour des expériences de compression dynamique par choc laser par exemple.



# Chapitre 1 : De la formation planétaire à la planétologie expérimentale

1.1	Introduction.....	17
1.2	Formation planétaire .....	17
1.2.1	Proto-système .....	18
1.2.2	Dynamique d'accrétion .....	19
1.2.3	Composition .....	21
1.2.4	Le système solaire .....	23
1.3	Etude de la structure interne .....	24
1.3.1	Sismologie .....	25
1.3.2	Différenciation.....	26
1.3.3	Modèle planétaire .....	27
1.4	Pérovskite : une structure d'intérêt .....	31
1.4.1	La structure pérovskite .....	31
1.4.2	Le manteau inférieur terrestre .....	34
1.4.2.1	Bridgmanite Al-(Mg,Fe)SiO <sub>3</sub> .....	36
1.4.2.2	Ferropériclase (Mg,Fe)O .....	37
1.4.2.3	Davemaoite CaSiO <sub>3</sub> .....	38
1.4.2.4	Post-pérovskite MgSiO <sub>3</sub> .....	39
1.5	Exoplanètes .....	40
1.5.1	Habitabilité .....	42
1.5.2	Super-Terre .....	43
1.6	Sujet de Thèse .....	44
1.6.1	Pérovskites analogues.....	44
1.6.2	Pulvérisation cathodique magnétron .....	45

## 1.1 Introduction

Dans ce chapitre introductif, nous détaillons les différentes étapes allant de la formation d'un système planétaire à la planétologie expérimentale. Ce cheminement permettra au lecteur de cerner plus facilement la problématique sur laquelle nous nous sommes penchés, qui est détaillée en fin de chapitre. Nous commencerons par présenter les étapes de formation d'un système stellaire et planétaire et les moyens dont nous disposons aujourd'hui pour les étudier, qu'il soit au sein même de notre système solaire ou d'un autre. S'ensuit une partie qui porte plus spécifiquement sur la structure interne d'une planète et notamment celle de la Terre. Enfin, dans une troisième section, nous nous concentrerons sur le manteau et plus précisément sur la structure pérovskite, structure d'intérêt géophysique puisque composant en grande majorité le manteau inférieur terrestre.

## 1.2 Formation planétaire

La première étape vers la formation d'un système planétaire débute avec un nuage interstellaire qui se caractérise par une densité plus élevée (d'un facteur  $10^3$ - $10^6$ ) et une température bien plus faible (quelques kelvins) que le milieu interstellaire dans lequel il évolue, généralement au sein d'un bras galactique. Ces nuages, pouvant atteindre le kiloparsec<sup>1</sup> de diamètre et plusieurs millions de masses solaires, contiennent en grande majorité de l'hydrogène moléculaire, de l'hélium ainsi qu'un faible pourcentage de poussière (silicates, glace d'eau, métaux). (Woolfson, 2000)

La nébuleuse d'Orion (figure 1.1) est un bon exemple de nuage interstellaire, que l'on peut également appeler nébuleuse pré-stellaire, c'est-à-dire qu'elle présente les caractéristiques requises à la formation de systèmes planétaires.

---

<sup>1</sup> Le parsec est une unité astronomique défini comme  $\frac{648000}{\pi}$  unités astronomiques, soit l'équivalent de 3,26 années-lumière. Un kiloparsec correspond donc à 3260 années-lumière ou  $\sim 3.10^{16}$  kilomètres.



Figure 1.1 : Image composite de la nébuleuse d'Orion prise par le télescope spatial Hubble (crédit : NASA, ESA, M. Robberto (Space Telescope Science Institute/ESA) and the Hubble Space Telescope Orion Treasury Project Team)

### 1.2.1 Proto-système

Avec le temps, les molécules de gaz et particules de poussière au sein du nuage interstellaire s'agglomèrent pour former ce que l'on appelle des « globules de Bok ». Théorisés en 1947 par Bart J. Bok et Edith F. Reuilly, (Bok & Reuilly, 1947), ces globules se forment à la suite d'un effondrement gravitationnel et seraient les prémices de la formation d'un système stellaire.

A la suite de l'agglomération des éléments constituant le globule de Bok et par conservation du moment cinétique, les particules s'accumulent vers le centre du nuage au niveau de son équateur : c'est la formation du disque protoplanétaire. Débute alors la phase d'accrétion stellaire. Les gaz s'accumulent de plus en plus au centre du disque protoplanétaire jusqu'à atteindre 99% de la masse totale et enclenchent finalement des réactions de nucléosynthèse. La fusion de l'hydrogène en cœur de la protoétoile, désormais possible grâce à l'augmentation de pression et de température, vient contrebalancer les effets de la gravité : l'étoile est née. (Larson 2003)

Les vents stellaires hautement énergétiques exercent alors une pression sur le 1% restant de gaz en direction de l'extérieur du disque. Cela va créer une discrimination entre les particules légères et les particules plus lourdes. Les particules légères (H, He, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>...) sont expulsées plus rapidement que les particules lourdes (Fe, Ni, silicates...). Avec la dissipation du gaz, la

température chute et entraîne la condensation des particules. L'accrétion des particules conduit à la formation de planétésimaux, briques primordiales des planètes du système alors juste formé.

Les étapes de formation d'un tel système sont illustrées figure 1.2.

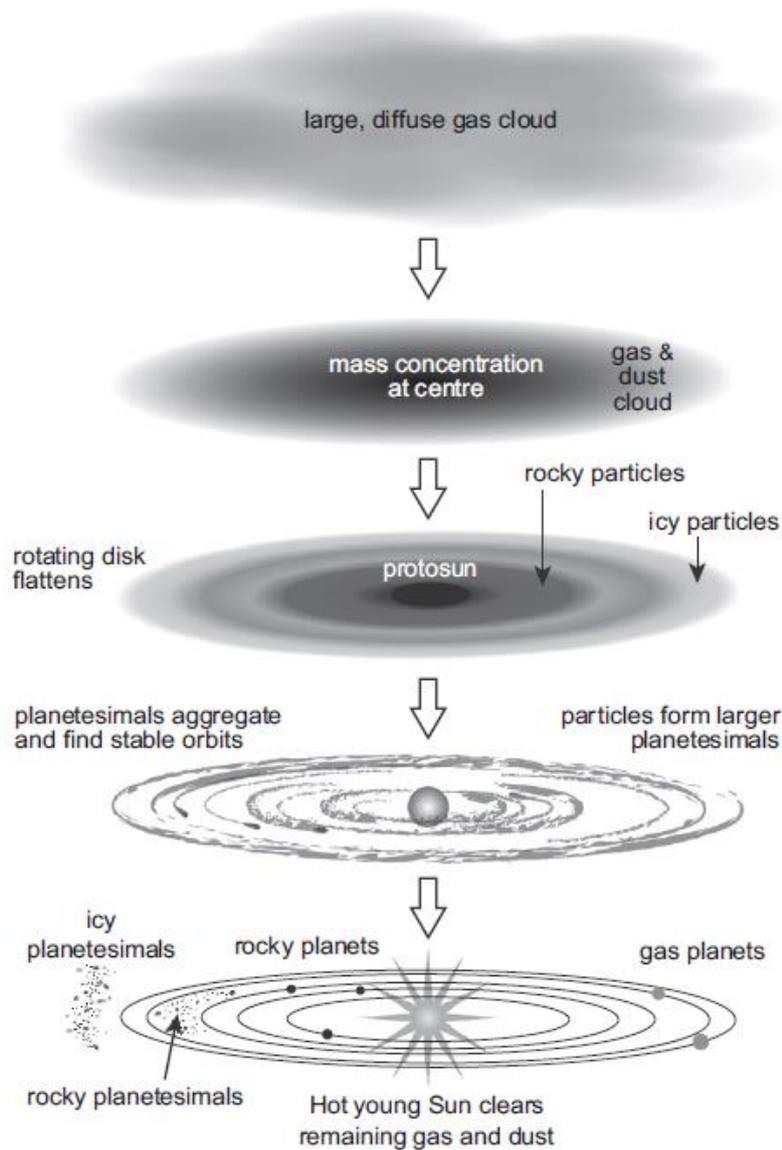


Figure 1.2 : Schématisation des différentes étapes de formation du système solaire (Figure tirée de Taylor 2011)

## 1.2.2 Dynamique d'accrétion

Lorsque l'étoile est juste formée, les températures des régions les plus internes du disque protoplanétaire sont encore élevées ( $>1500\text{K}$ ) et vaporisent l'ensemble des éléments présents. Avec le temps, la température diminue et les premiers éléments commencent à se condenser.

Dans un rayon de 3-4 unités astronomiques (3-4 UA), la température est suffisamment basse pour permettre la condensation des roches mais reste trop élevée pour permettre celle des glaces et autres composés volatils. Il se forme alors ce qu'on appelle la « limite des glaces » en deçà de laquelle la température est trop élevée pour que l'eau puisse exister sous forme solide et au-delà de laquelle se trouve la grande majorité des éléments légers, vaporisés et soufflés par les vents solaires.

Les premiers grains à se former possèdent une taille micrométrique et dans le tumulte du gaz environnant, ces derniers s'entrechoquent et s'agglomèrent grâce aux forces de Van der Waals jusqu'à atteindre une taille de quelques centimètres. Pour des dimensions supérieures, de quelques centimètres à plusieurs mètres, le phénomène d'accrétion est toujours débattu et reste au cœur des questions sur la compréhension de la formation des planétésimaux ([Chiang & Youdin 2010](#), [William & Cieza 2011](#), [Drazkowska et al. 2014](#)). Une fois que ces corps atteignent une taille de l'ordre de quelques dizaines de mètres jusqu'au kilomètre, la force gravitationnelle est désormais prédominante et leur permet d'accréter encore plus de matière, à condition que la vitesse de collision soit inférieure à la vitesse de libération des deux corps correspondants. Se forment alors des embryons de planètes de quelques dizaines/centaines de kilomètres. Ces derniers créent un « vide » sur leur orbite et le disque protoplanétaire est alors doté d'un ensemble de cercles concentriques autour de l'étoile (Figure 1.3).

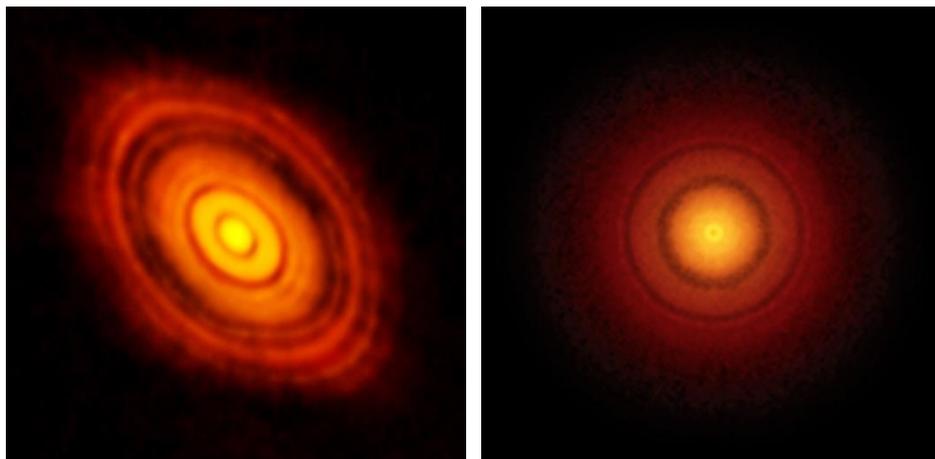
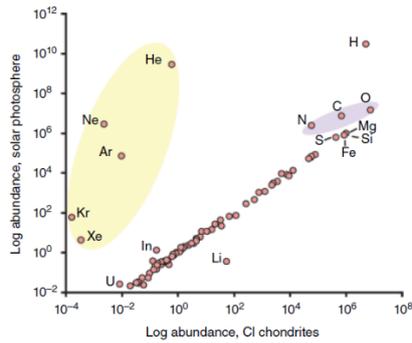


Figure 1.3 : Deux exemples de formation planétaire. A gauche, le système HL Tau (Crédit : [ALMA](#)) et à droite, le système TW Hydrae (Crédit : [S. Andrews](#))

A ce stade, les embryons planétaires se nourrissent des éléments composant leur environnement direct en assimilant tout corps entrant dans leur champ d'attraction gravitationnelle. Une fois que l'ensemble des planétésimaux ont été absorbés par les embryons, on entre dans la phase finale d'accrétion : l'interaction entre embryons. Ceux-ci possèdent dorénavant une taille suffisamment élevée ( $>1000\text{km}$ ) pour que leur champ gravitationnel interfère mutuellement et provoque inévitablement des collisions. Cette phase de chocs entre embryons peut durer de quelques millions d'années à plusieurs dizaines de millions d'années et formera *in fine* les planètes telluriques que nous connaissons aujourd'hui. Concernant les planètes joviennes, le processus reconnu actuellement suit les mêmes étapes d'accrétion que pour les planètes telluriques, excepté qu'elles se situent au-delà de la limite des glaces. La matière est alors composée en grande majorité de roche et de glace pour une quantité 4 fois supérieure. Les protoplanètes qui s'y forment sont donc d'autant plus grandes et possèdent un champ gravitationnel plus étendu leur permettant d'assimiler plus de matière environnante. (Source : [SESP – Science pour Exoplanètes et Systèmes Planétaires](#)).

### 1.2.3 Composition

La composition d'un système nouvellement formé dépend des éléments initialement présents dans le nuage de gaz et de poussière qui précède son effondrement gravitationnel. D'une certaine façon il est donc logique de penser que la composition élémentaire de l'étoile hôte reflète la composition des planètes qui composent son voisinage ([Thiabaud et al. 2015](#), [Hinkel & Unterborn 2018](#), [Teske et al. 2019](#)). Il est possible de mesurer la métallicité, c'est-à-dire la quantité d'éléments plus lourds que l'hélium au sein d'une étoile, afin d'établir une première estimation de cette composition. La lumière émise par l'étoile est analysée par spectroscopie puis quantifiée ([Feldman & Widding 2003](#), [Fischer & Valenti 2004](#)). Concernant le système solaire, une autre méthode consiste à analyser la composition des météorites tombées sur Terre, notamment les chondrites carbonées (i.e. Orgueil, Allende) qui sont réputées pour avoir une composition très proche de celle de la photosphère solaire car leur formation remonte au tout début du système solaire ([Sears & Dodd, 1988](#)).



>1355 K <sup>a</sup> , Refractory elements	
Lithophile (not in the core, rock forming)	Be, Al, Ca, Sc, Ti, V <sup>b</sup> , Sr, Y, Zr, Nb, Ba, REE, Hf, Ta, Th, U
Siderophile (core, affinities with Fe)	Mo, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir, Pt
1355 – 1310 K, Major elements	Mg, Si, Fe, Ni
1350 – 250 K, Moderately volatile	
Lithophile	Li, B, Na, K, Mn <sup>b</sup> , Rb, Cs
Siderophile	P, Co, Ga, Ge, As, Ag, Pd, Sb, Au, Tl, Bi
Chalcophile (associated with sulfide)	S <sup>c</sup> , Cu, Se, Cd, In, Sn, Te, Hg, Pb
<250 K, Highly volatile	
Atmophile (in the oceans & atmosphere)	H, He, C, N, O, Ne, Ar, Kr, Xe

<sup>a</sup> Half-mass condensation temperature in Kelvin.

<sup>b</sup> V and Mn are lithophile, with considerable siderophilic affinity.

<sup>c</sup> The half-mass condensation temperature for S is 664 K.

Figure 1.4 : A gauche : Comparaison entre la composition de la photosphère solaire et une chondrite carbonée (CI). A droite : Classification des éléments réfractaires et volatiles en fonction de leur température de condensation (McDonough 2016)

Au-delà de la composition globale de l'étoile, la composition de chaque planète va dépendre de la température de condensation des éléments de la nébuleuse, à mesure que la température diminue (Davis & Richter 2003, Lodders 2003). Pour une composition solaire, Lodders (2003) présente une séquence de condensation (figure 1.5) dans laquelle les premiers éléments à se condenser sont des oxydes de calcium, aluminium ou titane, considérés comme éléments réfractaires ( $T > 1400 K$ ). On retrouve ensuite les silicates et les métaux dans lesquels se trouve notamment Si, Mg et Fe sur une plage d'environ 100 K et enfin, les autres composés volatils à plus basse température ( $T < 200 K$ ) tels que l'eau, l'ammoniac\* et le méthane\* (\*non représentés dans la figure).

MAJOR ELEMENT CONDENSATION TEMPERATURES			
Ideal Formula	Mineral Name	Solar System Composition (K)	Photospheric Composition (K)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	Corundum	1677	1665
CaAl <sub>2</sub> O <sub>19</sub> .....	Hibonite	1659	1647
CaAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	Grossite	1542	1531
Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> .....	Gehlenite	1529	1519
CaTiO <sub>3</sub> .....	Perovskite	1593	1584
Ca <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> .....	Ca titanate	1578	1567
Ca <sub>3</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	Ca titanate	1539	1529
Ca <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub> .....	Ca titanate	1512	1502
CaTiO <sub>3</sub> .....	Perovskite	1441	1429
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	Spinel	1397	1387
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> .....	Anorthite	1387	1378
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .....	Forsterite	1354	1346
MgSiO <sub>3</sub> .....	Enstatite	1316	1308
CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	Diopside	1347	1339
Fe .....	Fe alloy	1357	1351
Fe <sub>3</sub> P .....	Schreibersite	1248	1245
FeS .....	Troilite	704	693
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	Magnetite	371	365
H <sub>2</sub> O .....	Water ice	182	181

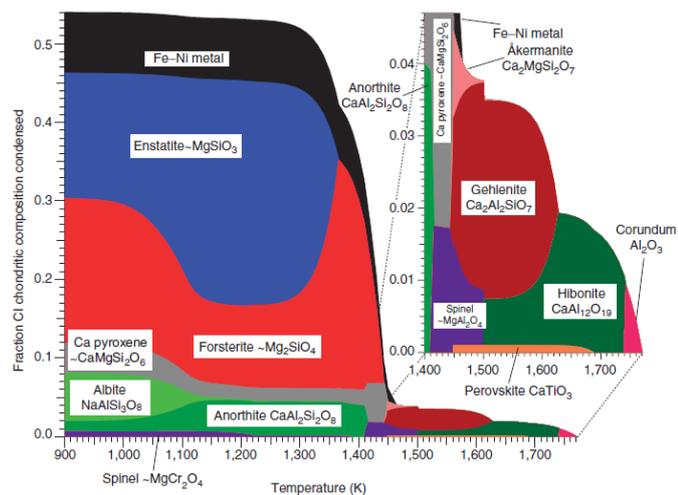


Figure 1.5 : A gauche : séquence de condensation des éléments majeurs du système solaire pour une pression de  $10^{-4}$  bars basée sur une composition photosphérique (Lodders 2003). A droite : séquence de condensation des éléments majeurs du système solaire basée sur une composition chondritique pour une pression de  $10^{-3}$  bars (Davis & Richter 2003).

Cette séquence est probable dans le cas de notre système et pour une pression de  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  bars mais peut varier à différentes pressions. Aujourd'hui, nous avons analysé la composition d'autres systèmes stellaires qui diffèrent de celle de notre soleil (Bond et al. 2006) et dont la séquence de condensation serait alors différente.

#### **1.2.4 Le système solaire**

Le système solaire est composé de quatre planètes telluriques entre 0,3 et 1,5 UA (Mercure, Vénus, la Terre et Mars) et quatre planètes géantes situées de 5 à 30 UA (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune), séparées par une ceinture d'astéroïde de 1,5 à 5 UA. Au-delà de Neptune se trouve la ceinture de Kuiper s'étendant jusqu'à 55 UA et composée majoritairement d'astéroïdes et de comètes ainsi que de quelques planètes naines (Pluton, Charon). Parmi ces quatre planètes géantes, on retrouve deux catégories ; Jupiter et Saturne sont considérées comme des géantes gazeuses car composées en quasi-totalité d'hydrogène et d'hélium tandis qu'Uranus et Neptune sont qualifiées de géantes glacées du fait de leur intérieur composé d'éléments plus lourds (glace, ammoniac, méthane, roche). A l'inverse, les quatre planètes telluriques sont composées d'un noyau métallique (Fe, Ni) ainsi que d'un manteau et d'une croûte d'oxydes variés (Mg, Si, Fe, Al, Ca).

La formation de notre système remonte à 4,56 milliards d'années et l'une des théories permettant d'expliquer son évolution est résumée comme suit par DeMeo & Carry (2014) :

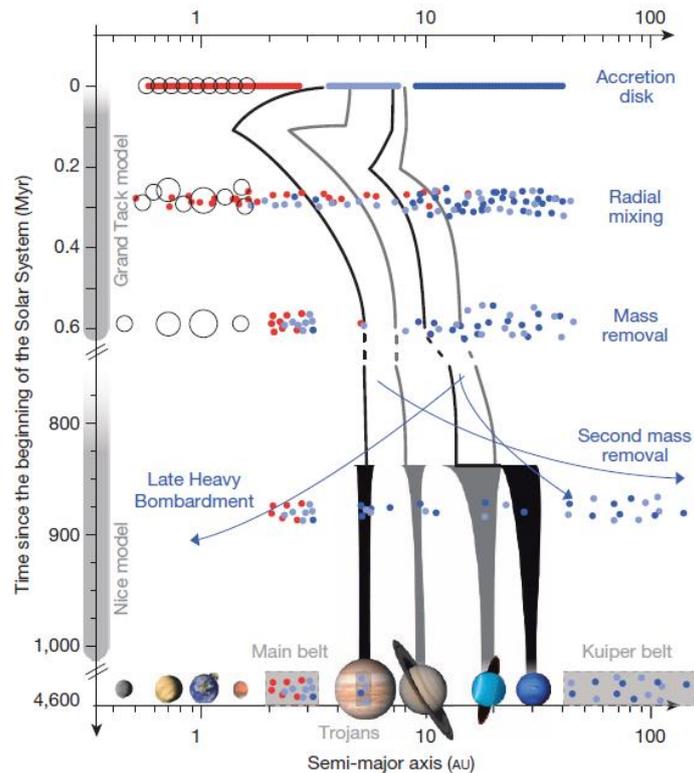


Figure 1.6 : Représentation de la dynamique de formation du système solaire permettant d’expliquer la répartition des planètes et astéroïdes (de DeMeo & Carry (2014) basé sur les modèles de Gomes et al. (2005), Morbidelli et al. (2005), Tsiganis et al. (2005) et Walsh et al. (2011))

Nous nous intéresserons ici particulièrement au cas de la Terre.

### 1.3 Etude de la structure interne

Même s’il est relativement facile de déterminer la composition du système solaire par spectroscopie ou par l’étude de météorites primitives, il est en revanche plus compliqué de décrire la thermodynamique qui régit l’intérieur d’une planète. Jusqu’à présent, la Terre était la seule planète pour laquelle nous disposions de données sur sa structure et sa dynamique interne. Or, grâce à la mission Insight et les données sismiques recueillies, nous avons également une première idée de l’intérieur de Mars (Banerdt et al. 2020, Lognonné et al. 2020, Khan et al. 2021). C’est donc grâce aux études sismiques que nous avons désormais de solides connaissances sur la structure et la composition terrestres.

### 1.3.1 Sismologie

La sismologie est la discipline qui étudie la propagation des ondes à l'intérieur d'une planète. Lorsqu'un séisme suffisamment puissant se produit sur Terre, les ondes engendrées vont se propager à travers toute la planète et ce, avec des vitesses différentes selon le milieu et les discontinuités qu'elles traversent. Deux types d'ondes, primaire (P) et secondaire (S), dont les vitesses d'arrivée sont mesurées à différents endroits autour du globe ont permis d'établir une première structure interne.

Les ondes P sont des ondes de compression. Elles déforment le milieu parallèlement à la direction de propagation. Les ondes S sont des ondes dites de cisaillement. Elles déforment la matière perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde. On exprime la vitesse des ondes comme suit :

$$V_p = \sqrt{\frac{4\mu/3 + K_s}{\rho}} \quad \text{et} \quad V_s = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

avec  $V_p$  et  $V_s$  la vitesse des ondes P et S respectivement,  $\mu$  le module de cisaillement,  $K_s$  le module d'incompressibilité adiabatique et  $\rho$  la densité. Ces deux équations montrent que pour un même matériau, la vitesse des ondes P est toujours supérieure à la vitesse des ondes S. Par ailleurs, on ne peut pas mesurer d'ondes S dans un liquide car elles ne présentent aucune résistance au cisaillement (Dewaele & Sanloup, 2005).

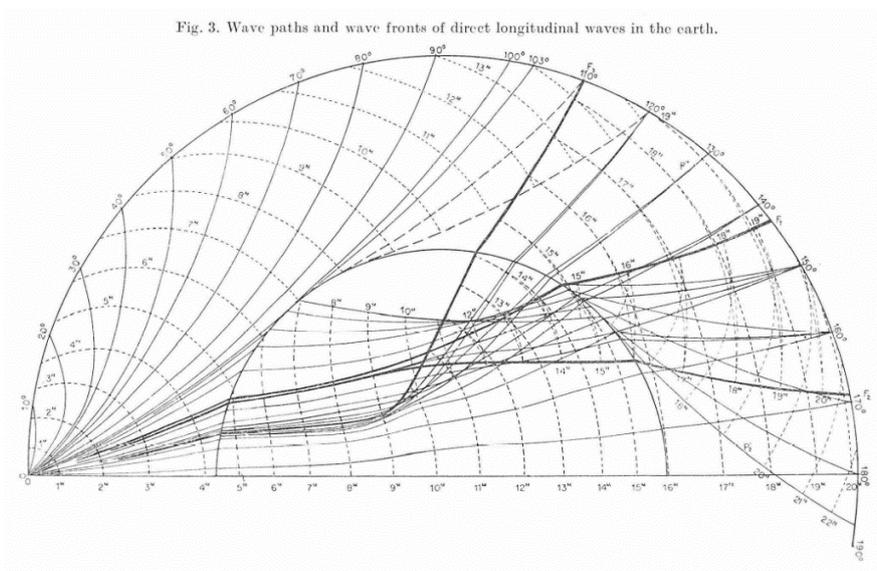


Figure 1.7 : Schéma du parcours des ondes directes longitudinales (P) à travers la Terre qui a permis de mettre en évidence des discontinuités (Gutenberg & Richter, 1939)

C'est en 1906 que R. D. Oldham identifie une discontinuité dans la mesure des ondes S et P avec une profondeur établie par Beno Gutenberg d'environ 2900 kilomètres, (Brush, 1980 et références internes). Cette discontinuité apparente des vitesses de propagation des ondes ont permis d'établir une première structure interne que l'on appellera par la suite la discontinuité de Gutenberg ou *CMB (Core-Mantle Boundary)* et délimitera le manteau du noyau terrestre. Après perfectionnement des techniques de détections et d'analyses, un premier modèle de densité et de vitesse de propagation des ondes est présenté par Dziewonski & Anderson (1980) appelé « *Preliminary Reference Earth Model* » (*PREM* ou *Modèle Préliminaire de Référence Terrestre* en français) :

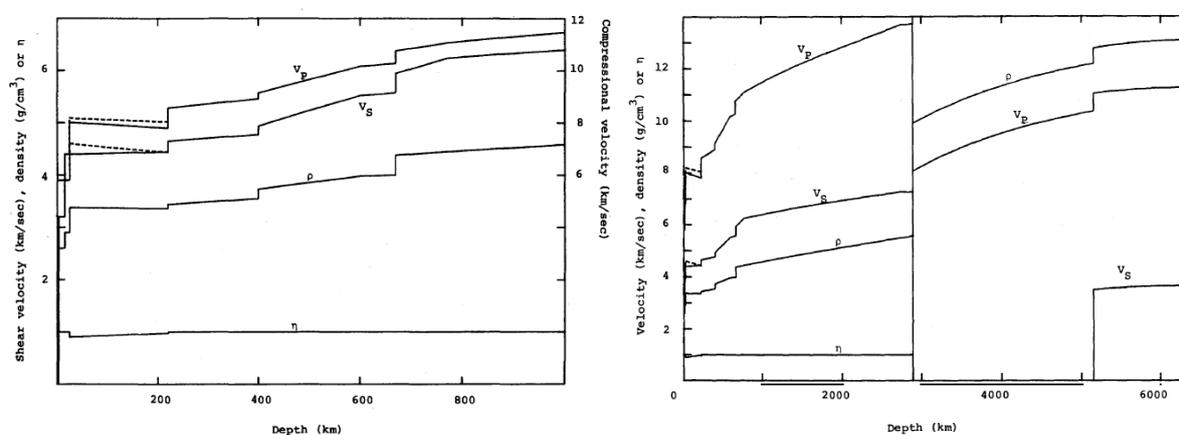


Figure 1.8 : A droite : Modèle Préliminaire de Référence Terrestre (PREM). A gauche : une version zoomée sur le manteau supérieur.  $V_P$  et  $V_S$  sont respectivement la vitesse des ondes primaires et secondaire en km/s,  $\rho$  la densité en  $\text{g/cm}^3$ . (Dziewonski & Anderson 1981)

Ces discontinuités dans la vitesse de propagation des ondes à mesure que l'on plonge au centre de la Terre sont dues au phénomène de différenciation et aux transitions de phases des éléments qui la composent.

### 1.3.2 Différenciation

Dans les premiers âges de la Terre, les collisions avec d'autres corps célestes de la taille de la lune ou Mars sont relativement courantes. Ces violents impacts réguliers accroissent la température et maintiennent la matière de la proto-Terre en fusion. L'énergie interne est alors suffisante pour que le processus de différenciation s'opère et sépare les éléments les plus lourds des plus légers. La principale étape de cette différenciation est la séparation des alliages métalliques riches en fer des alliages silicatés riche en magnésium.

Basé sur un modèle chondritique, 90% de la masse terrestre serait composée des éléments majeurs Fe, Mg, Si et O. Si l'on rajoute à cela Al, S, Ca et Ni, on atteint 98% de la composition terrestre (Richter 2016). On observe cependant une différence de concentration en éléments sidérophiles (i.e. qui ont une affinité avec le fer) entre le manteau supérieur primitif et une composition chondritique (le manteau supérieur primitif est un réservoir hypothétique qui regroupe l'ensemble des éléments qui composent la croûte et le manteau terrestre).

Cet appauvrissement en éléments sidérophiles dans le manteau est attribué à la formation du noyau métallique de la planète. On attribue alors un coefficient de répartition (*partitioning* en anglais)  $D = \text{métal/silicate}$  aux éléments qui déterminent leur caractère sidérophile en fonction de leur concentration dans le manteau supérieur primitif par rapport à une concentration chondritique (CI).

L'affinité des éléments pour tel ou tel matériau (sidérophile, lithophile), leur aspect réfractaire ou volatil et leur concentration au moment de la formation planétaire ont modelé la Terre sur ses premiers âges, pour finalement lui donner la structure qu'on lui connaît aujourd'hui.

### 1.3.3 Modèle planétaire

Bien que la composition et la structure interne de la Terre soient étudiées depuis de nombreuses années, nous ne disposons toujours pas d'un modèle exact qui permet de détailler l'ensemble des phénomènes physiques observés.

Selon les connaissances actuelles, nous savons cependant que la Terre est structurée en cinq couches distinctes : (1) la croûte terrestre, (2) le manteau supérieur, (3) le manteau inférieur, (4) le noyau externe et (5) le noyau interne. Il existe également deux zones de transitions entre (A) le manteau supérieur et le manteau inférieur et (B) entre le manteau inférieur et le noyau externe.

(1) La croûte terrestre, ou écorce terrestre, est elle-même divisée en deux catégories avec la croûte océanique et la croûte continentale. La croûte océanique est constamment renouvelée par le mouvement des plaques tectoniques au niveau des dorsales océaniques (*MORB, Mid-Ocean Ridge Basalts* en anglais) et s'enfonce dans le manteau terrestre au niveau des plaques de subduction, sous la croûte continentale. La limite entre la croûte et le manteau supérieur est appelé discontinuité de Mohorovicic (abrégiée en Moho) avec une profondeur moyenne à 35km

sous la surface. Les conditions de pressions et de températures à cette profondeur approchent du gigapascals et 600°C.

(2) Le manteau supérieur est également divisé en deux couches distinctes : la lithosphère (qui contient aussi la croûte) et l'asthénosphère. La première, d'environ 200 km, est fragmentée en plusieurs plaques mobiles. Elle est séparée de l'asthénosphère suivant l'isotherme à 1300°C, limite qui caractérise un changement rhéologique majeur dans le comportement du manteau, contrairement à la discontinuité de Moho qui est caractérisée par une différence de composition. Grâce aux échantillons remontés depuis les poches magmatiques lithosphériques (xénolithes), qui ont pu être analysés et comparés aux données sur les vitesses de propagation  $V_p$  et  $V_s$ , nous savons que l'ensemble est composé principalement de péridotite (qui comprend l'olivine  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ , l'orthopyroxène  $(Mg,Fe)SiO_3$ , le clinopyroxène  $(Mg,Ca)SiO_3$ ) et des grenats  $(Mg,Fe,Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$  (Frost 2008).

Le reste de la composition plus profonde du manteau a pu être déterminé d'une part grâce à des inclusions de matériaux piégées dans du diamant provenant de profondeurs de plusieurs centaines de kilomètres et d'autre part grâce à l'étude en laboratoire de divers matériaux sous hautes pressions et hautes températures.

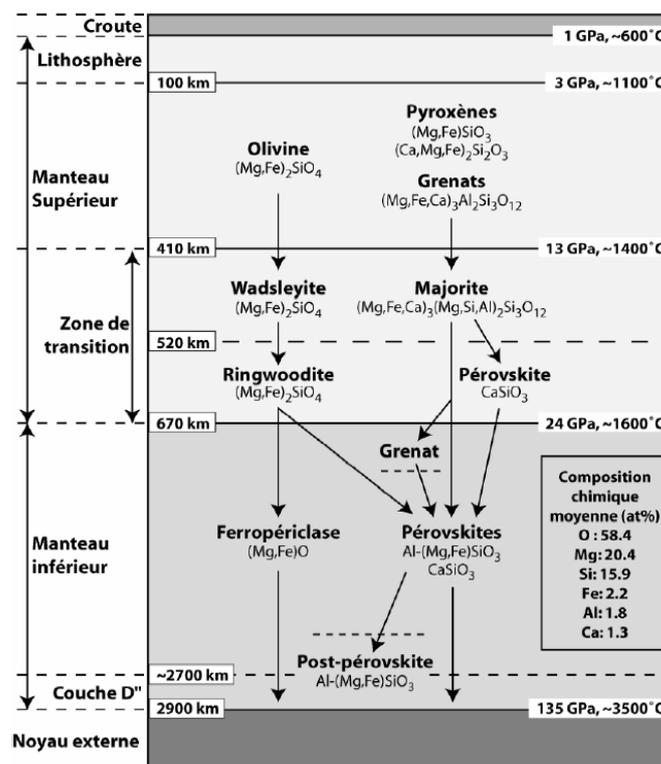


Figure 1.9 : Détail de la composition du manteau terrestre (Brunet et al. 2007)

(A) La zone de transition qui se situe donc entre le manteau supérieur ( $\approx 400$  km) et le manteau inférieur ( $\approx 600$  km) se caractérise probablement par la transition structurale de l'olivine en wadsleyite, puis en ringwoodite, puis en pérovskite  $\text{Al}(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  et ferropériclase (ou magnesiowüstite)  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ . En effet, plusieurs discontinuités ont été mesurées à 410 km, 520 km et 660 km, qui correspondraient aux conditions de température et de pressions des transitions structurales citées précédemment (Frost 2008).

(3) Au-delà de cette zone de transition se trouve le manteau inférieur, qui couvre une grande partie de la structure interne puisqu'il plonge à  $\approx 2900$  km de profondeur. Il est composé en grande majorité de bridgmanite aluminée  $\text{Al}(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  de structure pérovskite, de ferropériclase  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  et de Ca-pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  (Wang et al. 2004, Andraut et al. 2001, Murakami et al. 2005). Cette partie du manteau joue un rôle crucial dans l'évolution de notre planète et est sujet à plusieurs phénomènes physiques aujourd'hui vivement débattus. Malgré le modèle PREM relativement précis présenté précédemment, des relevés sismiques ont montré une grande hétérogénéité dans la vitesse de propagation des ondes et mettent en évidence des zones de faibles vitesses de propagation des ondes de cisaillement (*LLSVP* pour « *Large Low-Shear Velocity Province* » en anglais). Ces différences seraient induites par des plaques lithosphériques s'enfonçant profondément dans le manteau ainsi que des panaches de matières chauffées par le noyau remontant vers la surface (Dewaele & Sanloup 2005, Dobretsov 2005, Garnero & McNamara 2008).

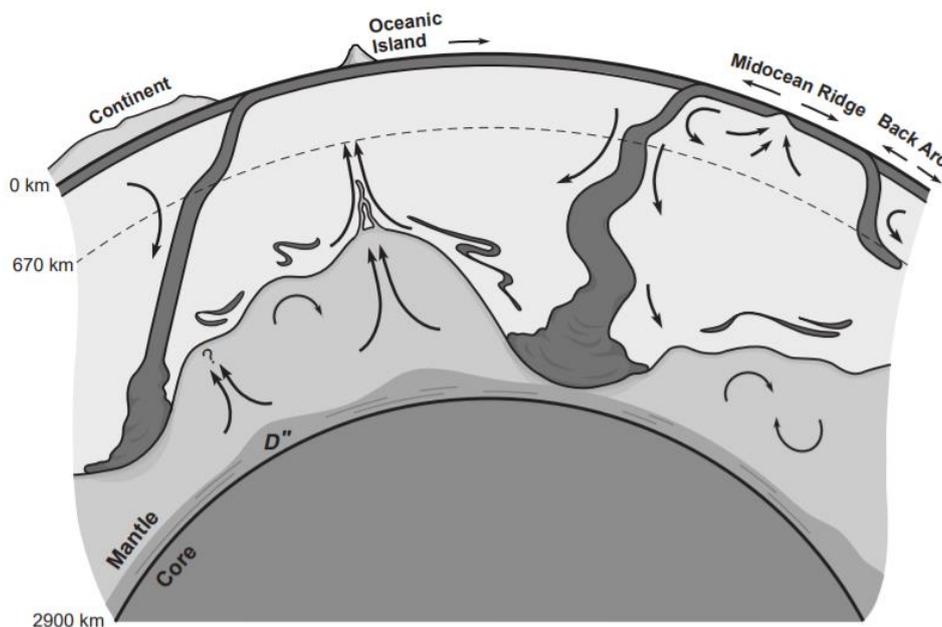


Figure 1.10 : Schéma de la dynamique interne du manteau (Kellogg et al. 1999)

(B) A l'instar des hétérogénéités des ondes de propagation relevées dans le manteau, une zone de transition appelée couche D'' fortement anisotrope révèle des incohérences quant aux modèles présentés aujourd'hui pour expliquer l'origine des phénomènes. [Murakami et al. \(2005\)](#) ont déterminé qu'à 113 GPa et 2500 K, la pérovskite  $MgSiO_3$  se transforme en post-pérovskite (de structure  $Cmcm$   $CaIrO_3$ -type). Il est possible que cette zone accueille également des restes de plaques lithosphériques, ou à l'inverse des zones de fusion partielle du manteau dues à la chaleur du noyau qui rendent cette zone particulièrement difficile à analyser ([Oganov & Ono 2004](#), [Tateno et al. 2009](#), [Murakami et al. 2012](#)).

(4) Le noyau externe, dont la température atteint les 3800-4200 K sous une pression supérieure à 135 GPa est liquide. C'est grâce à la convection de ce fer liquide conducteur que se produit un effet magnéto-hydrodynamique (*i.e.* l'advection des lignes de champ électrique provoque un champ magnétique, alors auto-entretenu dès lors que le fluide reste en convection), que la planète possède un champ magnétique ; on parle alors d'« effet dynamo ». Ce champ magnétique protège la Terre des rayons ionisants du soleil et permet de maintenir l'eau et l'atmosphère à la surface. Les données sismiques révèlent une structure particulièrement homogène composée de fer avec un déficit de densité d'environ 10% par rapport au fer pur. Ce déficit s'explique par la présence d'éléments plus légers tels que l'oxygène et le silicium qui sont aujourd'hui considérés comme les plus probables à hauteur de 5-7 wt.%. ([Litasov & Shatskiy 2016](#))

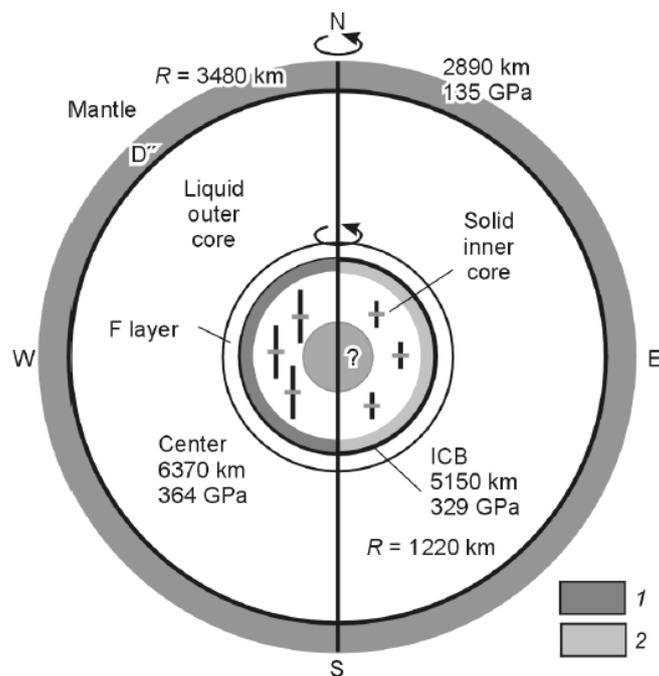


Figure 1.11 : Schéma de la structure interne du noyau terrestre ([Litasov & Shatskiy 2016](#))

(5) L'ensemble du noyau représente environ un tiers de la masse totale de la planète. Le noyau interne séparé du noyau externe par la discontinuité de Lehmann (ou ICB pour *Inner Core Boundary* en anglais) est sous forme solide et présente une structure anisotrope particulièrement hétérogène comparée au noyau externe. Les conditions thermodynamiques de pression et de température en son centre atteignent les 364 GPa et 5700 K. D'après les données sismiques et expérimentales, le noyau interne possède un déficit de densité d'environ 5% par rapport au fer pur dont l'origine n'est pas clarifiée pour le moment.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous concentrerons uniquement sur le manteau inférieur terrestre et plus particulièrement sur la structure pérovskite.

## 1.4 Pérovskite : une structure d'intérêt

### 1.4.1 La structure pérovskite

La structure appelée pérovskite est celle du minéral de titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , découvert par le minéralogiste allemand Gustave Rose en 1839 et qui lui donna le nom de pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Alexeïevitch Perovski. Cette dénomination est aujourd'hui utilisée pour décrire un ensemble de composés de stœchiométrie  $\text{ABX}_3$  de structure particulière.

De façon générale, les éléments A et B sont les cations et l'élément X est l'anion. Le cation A possède généralement un rayon ionique plus grand et une valence comprise entre +1 et +3 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ...). Le cation B possède donc un rayon ionique plus faible et une valence comprise entre +3 et +6 ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ...). L'anion X est souvent l'ion oxyde  $\text{O}^{2-}$ .

La structure pérovskite idéale est celle de plus haute symétrie et se trouve sous la forme cubique simple  $Pm\bar{3}m$ . Dans cette configuration, les atomes B (de coordinance 6) se situent au centre d'octaèdres dont les sommets sont occupés par 6 atomes X et 8 de ces octaèdres  $\text{BX}_6$  encadrent un atome A (de coordinance 12) au centre de la maille. Les octaèdres sont reliés entre eux par les atomes X.

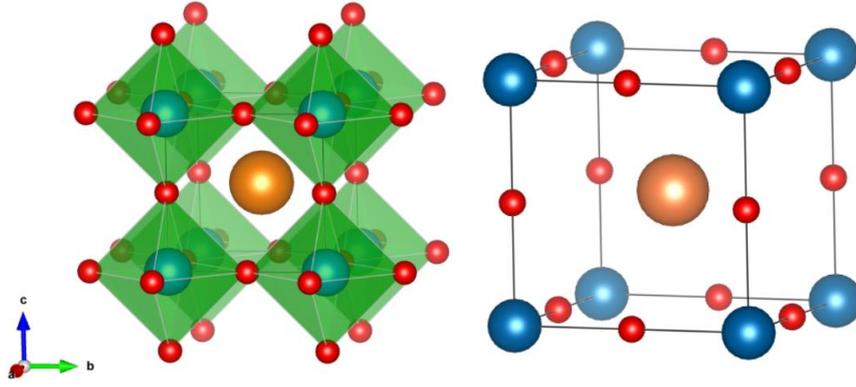


Figure 1.12 : Schéma de la structure pérovskite cubique  $Pm\bar{3}m$  avec les octaèdres  $BX_6$  représentés à gauche et une maille élémentaire à droite. A = bleu, B = orange, X = rouge.

Il existe cependant une très grande diversité de pérovskites selon la nature des éléments A, B ou X (Behara et al. 2021). Cette modification de structure peut provenir de plusieurs facteurs : le décalage des ions par rapport à leur position centrale, la rotation ou la déformation des octaèdres. De ces variations découlent une multitude de propriétés physiques tel que la piézoélectricité ( $Pb(Zr,Ti)O_3$ ,  $(Bi,Na)TiO_3$ ), le magnétisme ( $LaMnO_3$ ,  $LaFeO_3$ ), les ferroélectriques ( $BaTiO_3$ ,  $PdTiO_3$ ), les supraconducteurs ( $La_{0,9}Sr_{0,1}CuO_3$ ) ou encore la catalyse ( $BaCuO_3$ ,  $LaCoO_3$ ). (Ishihara 2009)

Cette pluralité de composition et de structure pérovskites est caractérisée par ce qu'on appelle le facteur de Goldschmidt. Il permet de calculer la déviation des atomes entre eux au sein de la maille par rapport à la structure idéale cubique ( $Pm\bar{3}m$ ). Dans la structure cubique  $Pm\bar{3}m$  la distance entre les atomes B et X est défini comme  $r_B + r_X = a/2$  tandis que la distance entre les atomes A et X est défini comme  $r_A + r_X = a/\sqrt{2}$ . On obtient alors la relation :  $r_A + r_X = (r_B + r_X)\sqrt{2}$ . Le facteur de Goldschmidt se définit alors de la façon suivante :

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

avec  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_X$  les rayons ioniques des atomes A, B et X respectivement. Dans le cas idéal,  $t$  est égal à 1 (Lelièvre 2017).

Expérimentalement, la structure pérovskite est stable lorsque la valeur du facteur de Goldschmidt est comprise entre 0,80 et 1,10. Elle regroupe d'ailleurs plusieurs structures possibles : orthorhombique, cubique, quadratique, hexagonale. En effet, ce facteur varie directement en fonction de la taille des ions et la structure ne peut exister lorsque l'écart est trop important. Néanmoins, ce facteur n'est qu'une indication mathématique et ne garantit en rien

que tous les composés dont  $t$  est compris entre 0,80 et 1,10 adopteront la structure pérovskite. En dessous de 0,80, le composé  $ABX_3$  n'est plus stable et adopte une structure en couche de type ilménite  $R\bar{3}$ . (Ishihara 2009)

Pour des valeurs de  $t < 1$ , le cation B est suffisamment grand pour remplir l'espace disponible dans un octaèdre et occupe généralement le centre. A l'inverse, le cation A est trop petit pour occuper l'espace cuboctaédrique et se déplace de son centre de symétrie. Il résulte une perte de la symétrie et une rotation des octaèdres sur eux-mêmes pour combler l'espace disponible.

Pour des valeurs de  $t > 1$ , de la même façon, le cation B est trop petit (ou le cation A trop grand) pour remplir la cavité octaédrique et se déplace donc de son centre de symétrie afin de réduire sa coordinance. Il apparaît alors une polarisation spontanée. (Wang & Angel 2011)

La diminution de la symétrie due à la rotation des octaèdres a été répertorié en 1972 par A. Glazer (A. Glazer 1972, Woodward 1997) qui a référencé 23 structures possibles. En 1998, Howard & Stokes (Howard & Stokes 1998) ont réévalué ces structures à 15 possibilités :

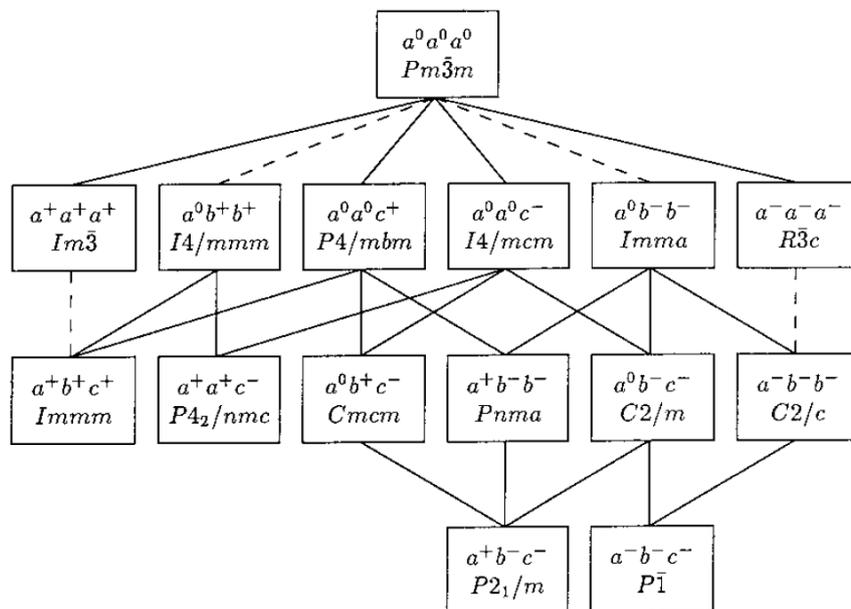


Figure 1.13 : Diagramme montrant les relations de groupe - sous-groupe entre les différents groupes d'espaces possibles. Les liaisons en tirets indiquent une transition requise par la théorie de Landau au premier ordre (Howard & Stokes 1998)

La symbolique utilisée par Glazer contient un ensemble de trois lettres a, b ou c qui indique l'amplitude de l'angle (ou *tilt* en anglais) de rotation correspondant aux axes normaux

aux plans [100], [010] et [001] respectivement. Lorsque deux ou trois lettres sont identiques, alors les angles de rotation des octaèdres sont identiques. Les signes « + » et « - » situés en exposants correspondent respectivement au sens de rotation positif ou négatif des octaèdres et le « 0 » indique qu'il n'y a aucune rotation. Le « + » indique donc que les octaèdres des couches  $n$  et  $n + 1$  tournent en phase tandis que le « - » indique une rotation en opposition de phase.

Prenons comme exemple les structures cubique  $Pm\bar{3}m$  et orthorhombique  $Pnma$ . Dans la structure cubique, il n'y a aucune rotation sur aucun des axes donc la description de ce système s'écrit :  $a^0a^0a^0$ . Sur le système  $Pnma$ , en revanche, il existe deux rotations identiques en opposition de phase sur les axes  $b$  et  $c$  ainsi qu'une rotation en phase sur l'axe  $a$  ; la description du système s'écrit alors :  $a^+b^-b^-$ .

## 1.4.2 Le manteau inférieur terrestre

Le manteau inférieur s'étend de 660 km de profondeur jusqu'à la limite manteau-noyau (~2900 km) pour des conditions de pressions et températures de 24-135 GPa et 1800-4000K (Wicks & duffy 2016 et références internes). Il contient ~70% de la masse totale du manteau et ~50% de la masse totale de la Terre (Dziewonski & Anderson 1981). La structure cristalline des éléments qui composent le manteau inférieur jouent un rôle fondamental sur les propriétés physique et chimique (compressibilité, densité, vitesse du son).

Compte tenu de l'abondance de certains éléments par rapport à d'autres (composition CI) et les recherches expérimentales/pétrologiques menées sur des pyrolites et des basaltes, il existe deux modèles de composition et structure du manteau inférieur :

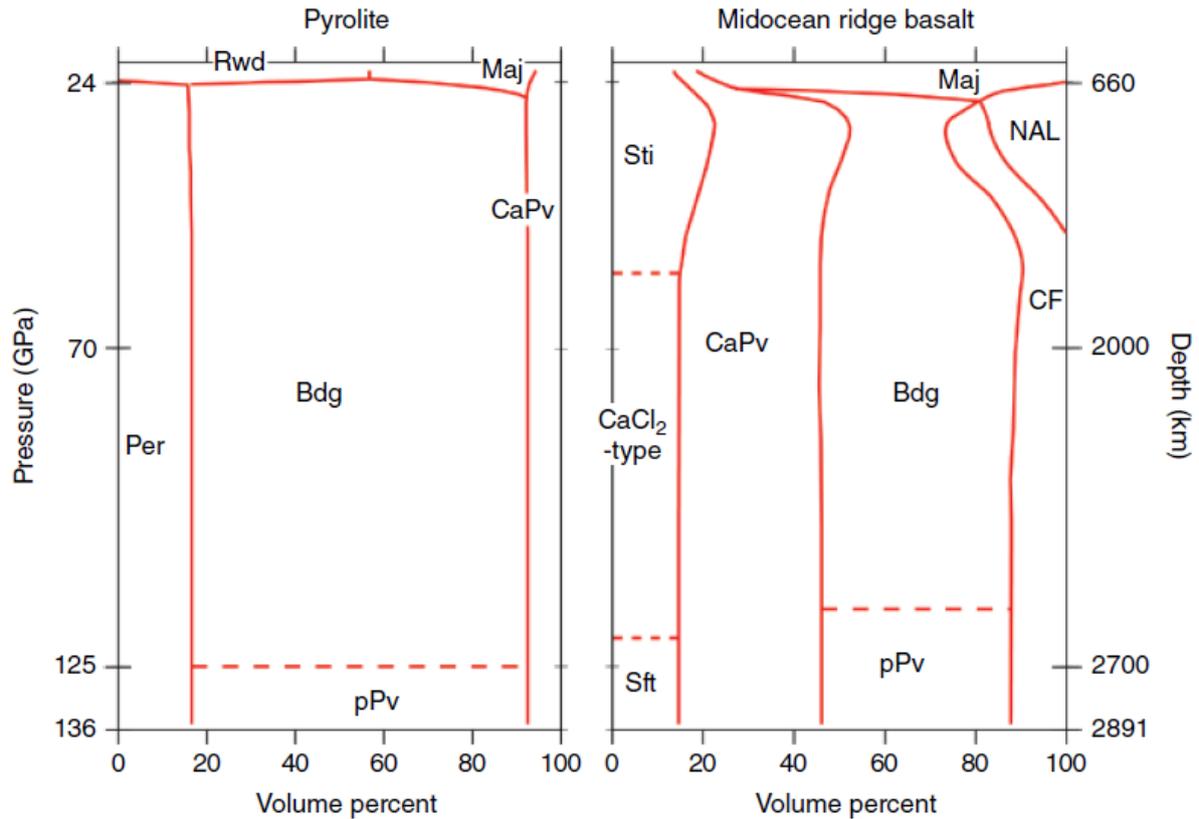


Figure 1.14 : Pourcentage volumique des minéraux du manteau inférieur selon une composition pyrolitique (gauche) et basaltique (droite). Eléments principaux : Per : (ferro)périclase, Bdg : bridgmanite, CaPv : Calcium-silicate pérovskite, pPv : post-pérovskite. (Wicks & Duffy 2016 adapté de Hirose et al. 2005, Irifune et al. 2010 et Ricolleau et al. 2010)

Le modèle pyrolitique est le plus accepté par la communauté scientifique. Il comporte plusieurs hypothèses (Dewaele & Sanloup 2005) :

- La phase majeure est la bridgmanite  $\text{Al}-(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ , suivie par le ferropériclase  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ , la pérovskite de silicate de calcium  $\text{CaSiO}_3$  et enfin la post-pérovskite  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  aux pressions proches de la CMB (Wicks & Duffy 2016 et références internes, Merkel & Cordier 2016 et références internes).
- Le pourcentage massique en aluminium est de l'ordre de 1,9%.
- Le pourcentage massique en calcium est de 2,3% (ce qui fixe le pourcentage volumique de la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  à 8%).
- La fraction molaire du fer est trois fois plus importante dans la ferropériclase (fp)

$$(\text{Mg,Fe})\text{O} \text{ que dans la bridgmanite (pv)} (\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3 : \left(\frac{x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Mg}}}\right)^{fp} = 3 \left(\frac{x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Mg}}}\right)^{pv}$$

Nous allons maintenant décrire plus en détail les composés majeurs du manteau inférieur.

### 1.4.2.1 Bridgmanite Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>

La bridgmanite de stœchiométrie MgSiO<sub>3</sub> possède une structure orthorhombique de type GdFeO<sub>3</sub> avec un groupe d'espace *Pbnm* (ou *Pnma*, #62). Elle est isostructurale du minéral de pérovskite CaTiO<sub>3</sub>.

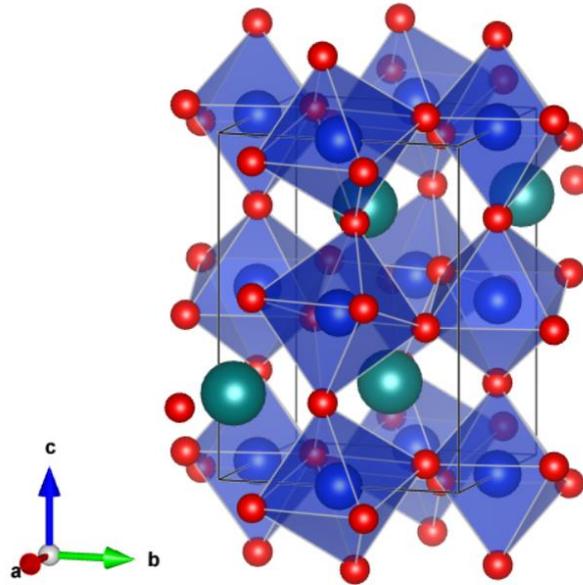


Figure 1.15 : Structure orthorhombique *Pbnm* de la bridgmanite Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub>. O en rouge ; (Si,Al) en bleu ; (Mg,Fe,Al) en vert.

En considérant la quantité de fer présente dans le manteau, les ions magnésium Mg<sup>2+</sup> sont substitués par des ions Fe<sup>2+</sup> sur le site A. Cette substitution a pour effet de réduire le tilt des octaèdres SiO<sub>6</sub>. Au-delà de 50 GPa et dans le cas où le fer est trois fois oxydé, la substitution peut avoir lieu au niveau du site A ou B et augmente sensiblement l'anisotropie de la pérovskite. Des études ont montré qu'une quantité non négligeable de Fe<sup>3+</sup> (Fe<sup>3+</sup>/ΣFe = 10-60%) prenait place au sein de la pérovskite à la place des ions Fe<sup>2+</sup> dû aux effets de pression sur le cristal. De plus, il semblerait que les ions Fe<sup>3+</sup> situés dans le site B subissent une transition de spin à 60 GPa (high-spin to low-spin) tandis que ceux du site A et les ions Fe<sup>2+</sup> conservent leur état (high-spin) (Catalli et al. 2010).

Dans des compositions démunies d'aluminium, la bridgmanite contiendrait au maximum 16% de fer (Fe/Fe+Mg) à 25 GPa et 1773K (Tange et al. 2009) et 74% à 80 GPa (Dorfman et al. 2013).

A l'instar des ions Fe<sup>3+</sup>, les ions aluminium Al<sup>3+</sup> peuvent se substituer aux sites A ou B et provoquent un agrandissement de la structure et augmentent les déformations. Il peut y avoir

deux types de substitutions : une première, stœchiométrique de type Tschermak  $Mg^{2+} + Si^{4+} = 2Al^{3+}$  favorisée à hautes pressions ; une deuxième, non-stœchiométrique laissant une lacune sur l'oxygène  $2Si^{4+} = 2Al^{3+} + \text{lacune}$  (Wicks & Duffy 2016). La bridgmanite pourrait absorber jusqu'à 25% molaire d'aluminium à hautes pressions. De plus, la double substitution des sites A et B par des ions  $Fe^{3+}$  et  $Al^{3+}$  stabiliserait les ions  $Fe^{3+}$  dans les conditions réductrices du manteau inférieur.

En somme, les substitutions qui s'opèrent au sein de la bridgmanite sont proportionnelles avec l'augmentation de pression et influent sur les caractéristiques physiques du manteau inférieur dans son ensemble (densité, vitesse du son). La composition exacte varie à mesure que l'on se rapproche du noyau et entraîne des fluctuations sur la thermodynamique globale du manteau. Les compositions de type  $(Mg_{1-x-y}, Fe_x, Al_y)(Si_{1-y}, Al_y)O_3$  sont aujourd'hui largement étudiées.

#### 1.4.2.2 Ferropériclase (Mg,Fe)O

Le ferropériclase (Mg,Fe)O, qui consiste en une solution solide de périclase (MgO) et de wüstite (FeO), est le second matériau le plus abondant dans le manteau inférieur selon le modèle pyrolitique. Elle provient directement de la dissociation de la ringwoodite  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  et adopte une structure cubique face centrée de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Dans cette configuration, chaque atome est contenu dans un octaèdre.

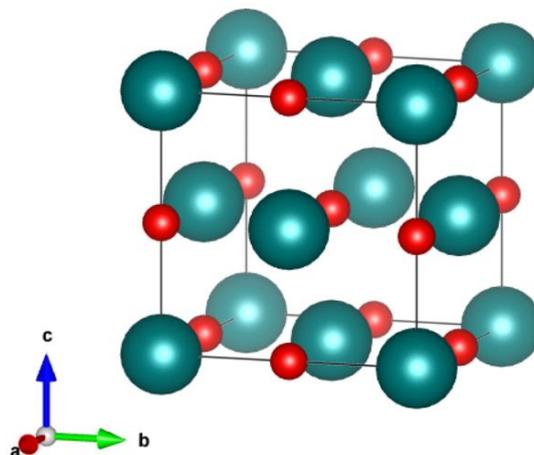


Figure 1.16 : Structure cubique  $Fm\bar{3}m$  de la ferropériclase. O en rouge ; (Mg,Fe) en vert.

La périclase MgO est connue pour être particulièrement stable puisqu'aucune transition de phase n'a été calculée ou mesurée expérimentalement sur l'ensemble des conditions de pression et température du manteau terrestre. Cette stabilité serait due au faible rayon ionique

du magnésium comparé à celui de l'oxygène. En revanche, aux conditions de pression et température du manteau de super-Terres, il y a de fortes probabilités que MgO passe d'une structure de type *NaCl-B1* à une structure de type *CsCl-B2*. [Coppari et al. \(2013\)](#) ont montré une transition solide-solide assimilable au changement *B1-B2* vers 600 GPa par choc laser ([Coppari et al. 2013](#)).

La wüstite en revanche, rencontre plusieurs transitions d'ordre magnétique et structurale aux conditions du manteau terrestre ([Price, 2007](#)).

Les ions  $Mg^{2+}$  sont remplacés alternativement avec des ions  $Fe^{2+}$  avec une composition en magnésium de 80% ( $Mg/(Fe+Mg) = 0,8$ ) dans les conditions du manteau ([Wicks & Duffy 2016](#)). En plus des éléments finaux FeO et MgO, la ferropériclase contiendrait jusqu'à ~1wt.% de  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  ([Frost & Myhill 2016](#)).

Comme cité dans la partie précédente, les ions fer subissent une transition de spin induite par la pression entre 50 et 70 GPa. Cette transition ainsi que la quantité d'aluminium dans la bridgmanite provoqueraient une diminution conséquente de la concentration en fer dans cette dernière en faveur du ferropériclase. Il en résulterait alors une stratification du manteau inférieur en deux couches dans lesquelles l'une d'elle aurait une distribution moyenne du fer entre la bridgmanite et le ferropériclase, et une autre avec une différenciation du fer entre ces deux phases ([Badro et al. 2003, 2014](#)). Cette hypothèse est appuyée par le fait qu'un ferropériclase riche en fer, proche de la composition de la wüstite, pourrait expliquer les zones de faibles vitesses sismiques (*LVZ* pour « *Low Velocity Zone* » en anglais) proche de la CMB ([Wicks et al. 2010](#)).

#### 1.4.2.3 Davemaoite $CaSiO_3$

La pérovskite de silicate de calcium  $CaSiO_3$ , aujourd'hui appelé davemaoite ([Tschauner et al. 2021](#)), est considérée comme le troisième élément le plus abondant du manteau inférieur. Elle cristallise sous la forme pérovskite entre 10 et 13 GPa selon la température. Dans les conditions de pression et de température du manteau inférieur, la pérovskite adopte une structure cubique  $Pm\bar{3}m$  (comme dans la figure 1.12), bien que certaines études suggèrent une légère distorsion à plus basse température (0,7% d'écart entre les axes  $c$  et  $a$ ) qui lui donnerait une structure quadratique ou orthorhombique de plus basse symétrie ([Merkel & Cordier 2016](#)). Le pourcentage de  $CaSiO_3$  est directement lié à la concentration en CaO dans le manteau.

La quantité de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contenue dans la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  fait également l'objet de nombreuses études de la part de la communauté scientifique. Le titane et l'aluminium amenés par les plaques de subduction recyclées au niveau du manteau inférieur auraient un impact direct sur la stabilité des différentes phases de  $\text{CaSiO}_3$ . La substitution des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Ti}^{4+}$ , bien qu'en quantité minime ( $\text{Ti}/(\text{Si}+\text{Ti})=0,05$ ), faciliterait la substitution du magnésium dans la davemoite, de l'ordre de 10% de Mg à 55 GPa, aidée par la température et la pression (Wicks & Duffy 2016). Le titane stabiliserait également la phase quadratique dans  $\text{Ca}(\text{Si}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  à plus hautes température (Thomson et al. 2019). De la même façon, l'aluminium substitué dans  $\text{CaSiO}_3$  favoriserait l'anisotropie de la structure qui empêcherait la transition vers une phase cubique à plus haute température (Kurashina et al. 2004, Komabayashi et al. 2007).

#### 1.4.2.4 Post-pérovskite $\text{MgSiO}_3$

La post-pérovskite  $\text{MgSiO}_3$ , découverte en 2004, (Murakami et al. 2004, Oganov & Ono 2004) adopte une structure orthorhombique *Cmcm* (groupe d'espace 63) de type  $\text{CaIrO}_3$ . Elle compose en quasi-totalité les 200 derniers kilomètres du manteau inférieur et expliquerait en partie les discontinuités observées au niveau de la couche D''. Plusieurs études montrent que la distorsion des octaèdres de  $\text{SiO}_6$  au sein de la pérovskite augmente avec la pression de telle sorte que, à partir de 125 GPa, les octaèdres sont reliés par une arête le long de l'axe *a* et non plus par un sommet. On observe alors une différence de volume avec la phase pérovskite de 1-1,5%.

Cette nouvelle conformation fait apparaître une structure régulière en feuillet (cf. Figure 1.17) qui implique une compressibilité accrue le long de l'axe *b* comparé aux axes *a* et *c*, dû à la présence de polyèdres  $\text{MgO}_8$ . Des calculs théoriques indiquent que cette phase post-pérovskite possède une plus grande anisotropie élastique aux ondes de cisaillement par rapport à la phase pérovskite ainsi qu'une forte anisotropie de diffusion (Wicks & Duffy 2016 référence interne).

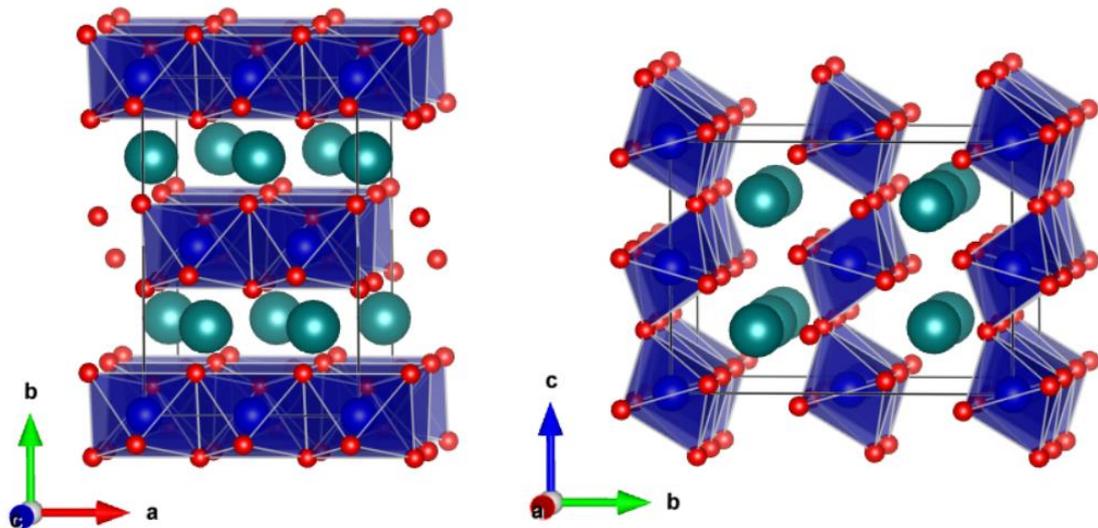


Figure 1.17 : Structure orthorhombique  $Cmcm$  de la post-pérovskite  $MgSiO_3$ . O en rouge ; Si en bleu ; Mg en vert.

L'incorporation du fer et de l'aluminium au sein de la post-pérovskite et leur implication au niveau des observations sismologiques sont évidemment grandement étudiées, aussi bien par le calcul qu'expérimentalement, au même titre que la bridgmanite (Sun et al. 2018, Gialampouki et al. 2018, Shukla et al. 2019, Muir & Brodholt 2020). Cependant, au vu de la complexité des phénomènes et de la diversité de composition possible, nous ne disposons toujours pas d'explication précises sur la thermodynamique de la couche D''.

La coexistence de ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ , la diffusion du fer entre le ferropériclase et la Pv/pPv, la composition élémentaire exacte du manteau inférieur, l'interaction entre les silicates du manteau et le noyau externe en fusion, sans oublier l'influence des éléments légers sur la Terre interne (dont nous n'avons pas discuté dans ce chapitre), sont autant de paramètres qu'il faut étudier pour mieux comprendre la dynamique de notre planète.

## 1.5 Exoplanètes

Comme énoncé dans l'introduction générale, le nombre d'exoplanètes découvertes depuis la première détection réalisée par Wolszczan et Frail (Wolszczan & Frail, 1992) n'a cessé d'augmenter. Nous comptons environ 4875 exoplanètes confirmées (exoplanet.eu le 05/10/2021) et dont au moins l'équivalent reste à confirmer grâce à l'ensemble des données recueillies par le satellite TESS (<https://exoplanetarchive.ipac.caltech.edu/>).

Les techniques les plus efficaces pour la détection d'exoplanètes sont celles des transits et de la mesure de la vitesse radiale (Lovis & Fischer 2011). Pour la première technique, les planètes sont détectées lorsque celles-ci passent devant leur étoile et diminuent l'intensité lumineuse mesurée par photométrie. La largeur et la profondeur dans la mesure de cette baisse de luminosité traduit respectivement la période orbitale ainsi que le rayon de la planète. La méthode des vitesses radiales consiste à mesurer le décalage du spectre lumineux de l'étoile par effet Doppler. Cet effet Doppler est induit par l'interaction gravitationnelle entre une planète et son étoile et permet d'obtenir la masse de l'exoplanète. La nature de ces exoplanètes est déterminée grâce au rapport entre sa masse et son rayon. Ces deux paramètres permettent ensuite d'évaluer la densité moyenne de la planète et donc d'obtenir une certaine idée de sa composition. Il existe toutefois d'autres méthodes de détection tel que l'effet de lentille gravitationnelle, la modification du temps de transit, le chronométrage des pulsars ou encore l'imagerie directe (Lissauer & Patter 2013).

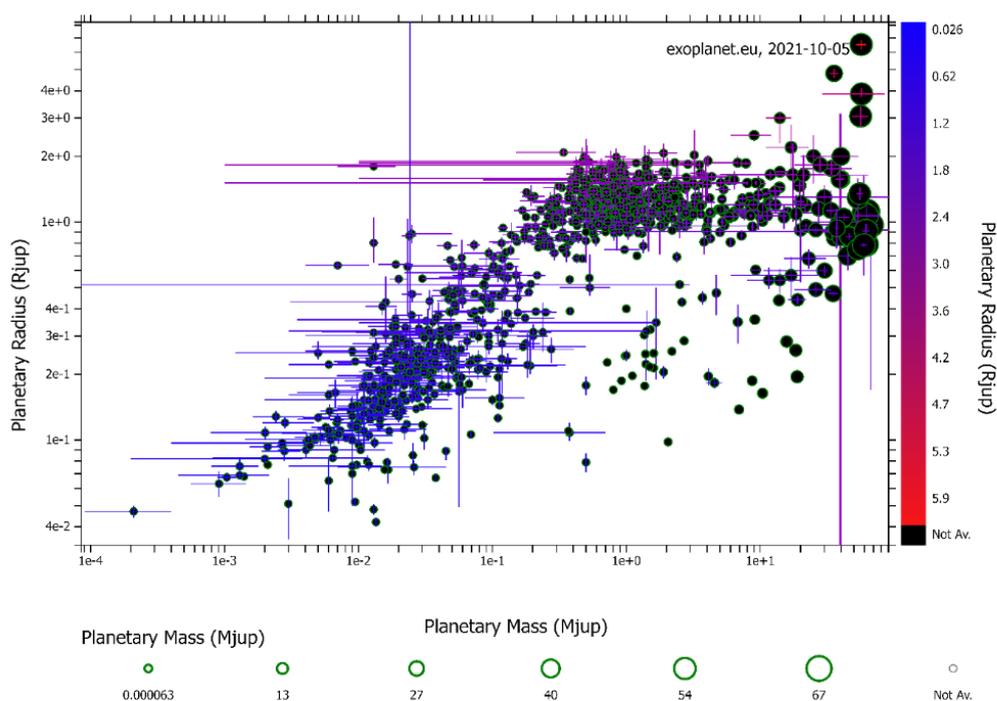


Figure 1.18 : Diagramme représentant une partie de la population d'exoplanètes découvertes à ce jour en fonction des paramètres de masse et rayon (basé sur la masse et le rayon de Jupiter comme référence) (<http://exoplanet.eu/diagrams/>)

Grâce aux mesures de masses, de rayons et donc de densité il est possible de postuler la structure et la composition des planètes observées (Valencia et al. 2007, Baraffe et al. 2009, Weiss et al. 2013, Dorn et al. 2015). Parmi l'ensemble des exoplanètes confirmées aujourd'hui

on en trouve en grande majorité de type géante gazeuse à l'image de Jupiter ou saturne, des mini-Neptunes, des super-Terres et parfois quelques mondes rocheux de la taille de la Terre ou Mars ([exoplanets.nasa.gov](http://exoplanets.nasa.gov)). Une super-Terre est définie comme une planète rocheuse dont le rayon varie de 1-4 fois celui de la Terre avec une masse maximale de 10 masses terrestres. C'est ce dernier type de planètes qui va nous intéresser particulièrement.

### 1.5.1 Habitabilité

Avec le nombre de détection croissant d'exoplanètes, la question de l'habitabilité et de l'apparition de la vie se pose forcément pour quelques-unes d'entre elles. Seulement, faut-il encore pouvoir définir les paramètres qui rendent une planète habitable. Des études se sont penchées sur le sujet ([Lammer et al. 2009](#), [Seager 2013](#), [Shahar et al. 2019](#)) et il semblerait que la réponse ne soit pas si triviale.

Une des premières considérations est de déterminer si une planète est située dans la zone habitable de son étoile. C'est-à-dire qu'elle est située à bonne distance pour maintenir de l'eau liquide en surface. Cette première analyse s'est aujourd'hui étendue aux satellites glacés de planètes situées hors de la zone habitable qui possèderaient un océan d'eau liquide sous la surface gelée (i.e. Europe, Encelade).

La planète doit posséder les éléments primordiaux essentiels à l'apparition de la vie (i.e. carbone, hydrogène, oxygène, azote et autres).

Elle doit pouvoir maintenir une atmosphère à sa surface. Pour cela, elle doit probablement posséder un champ magnétique suffisamment puissant pour empêcher les vents solaires d'arracher l'ensemble des éléments légers dans l'espace et rendre sa surface stérile (i.e. Mars). Dans le cas où elle ne posséderait pas de champ magnétique, elle doit être suffisamment massive pour maintenir son atmosphère par attraction gravitationnelle (i.e. Vénus).

L'apparition d'un champ magnétique est engendrée par effet dynamo, provoqué par la convection du fer liquide du noyau externe et entraîné par le refroidissement global de la planète.

Le renouvellement des matériaux de la surface grâce à la tectonique des plaques permettrait de recycler les éléments du manteau et réguler le climat global sur une longue période de temps ([Johnston et al. 2011](#)).

Ces éléments montrent l'importance de la dynamique interne d'une planète sur la possibilité, ou non, de permettre à la vie de se développer.

## 1.5.2 Super-Terre

Dans le cas des super-Terres, la dynamique interne peut sensiblement différer d'une planète de la taille de la Terre. Un rayon plus grand et une masse plus importante impliquent des conditions de pressions et de températures bien plus élevées à l'intérieur de la planète (Unterborn et al. 2016). Sur Terre, la pression maximale observée à la base du manteau est de 135 GPa et celle au centre de la Terre est de 330 GPa. Sur la figure 1.19 on peut observer les conditions qui règneraient à ces points pour des planètes de 1 à 10 masses terrestres.

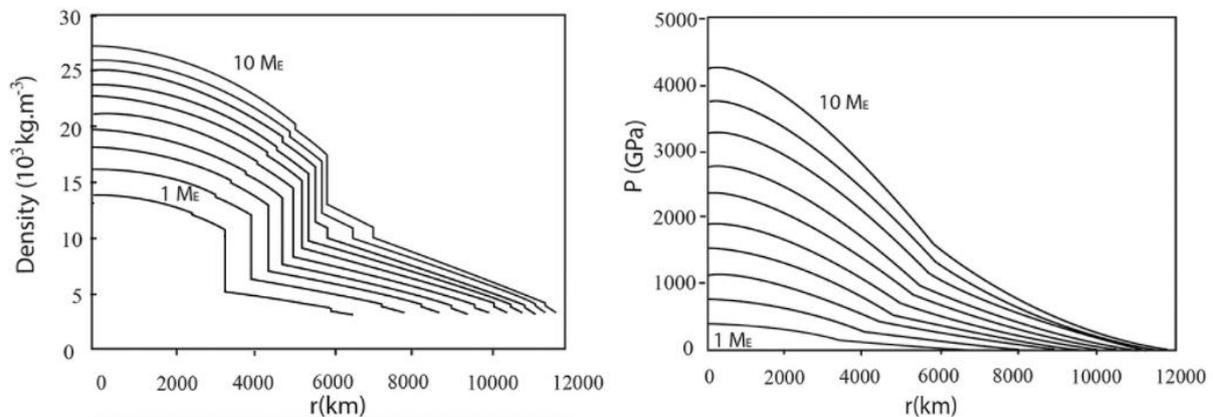


Figure 1.19 : Profil de densité (gauche) et de pression (droite) d'exoplanètes de type super-Terre de 1 à 10 masses terrestres ( $M_E$ ) (Boujibar et al. 2020)

Si on regarde de plus près les conditions du manteau pour une super-Terre de 7-10  $M_E$ , on remarque un nouveau saut de densité proche du noyau qui résulterait d'un changement de phase de la post-pérovskite. Des pressions supérieures à 1000 GPa sont supposées suffisantes pour dissocier la post-pérovskite  $\text{MgSiO}_3$  en oxydes simples ou complexes ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSi}_2\text{O}_5$ ) (Umemoto et al. 2011, 2017, 2019). Ces dissociations peuvent entraîner une dynamique du manteau profond complètement différente avec l'apparition de couches de densité et de viscosité distinctes. Ces changements provoqueraient un changement de la tectonique des plaques et donc, du volcanisme et du climat de la surface (Shanhas et al. 2018, Shanhas & Pysklywec 2021).

Il est donc déterminant d'étudier des matériaux de composition mantellique grâce à la planétologie expérimentale afin de comprendre la thermodynamique interne et l'évolution de

ce type de planète. *In fine*, une plus grande compréhension de ces systèmes permettra de contraindre le nombre de planètes pour lesquelles la vie a le plus de chance de se développer.

## 1.6 Sujet de Thèse

Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier la structure pérovskite sous hautes pressions et hautes températures par une double approche. La première est d'étudier une pérovskite analogue isostructurellement mais de composition chimique différente. La seconde approche repose sur le développement d'une technique de dépôt de films minces (pulvérisation cathodique magnétron) dans le quaternaire Mg-Fe-Si-O pour des expériences de compression dynamique par choc laser.

### 1.6.1 Pérovskites analogues

Lorsque les études menées sur un matériau dirigent dans une impasse technologique ou du moins vers des complexités expérimentales difficiles à relever, un des moyens d'outrepasser ce problème est de mener ces mêmes études sur un matériau analogue. Cette affirmation est encore plus vraie en planétologie où le désir d'atteindre les conditions extrêmes d'intérieurs planétaires est freinée par notre capacité technologique à recréer ces conditions en laboratoire (Redfern 2016).

Après la découverte de la transition de phase de la pérovskite  $\text{MgSiO}_3$  en post-pérovskite, dont la structure a été déterminée comme identique à  $\text{CaIrO}_3$ , de nombreuses études ont été menées sur l'iridate de calcium et espèces du même groupe d'espace (#63 - *Cmcm*) pour tenter de découvrir d'autres caractéristiques autour de ce matériau et expliquer les phénomènes complexes observés au niveau de la couche D''. Plus d'une vingtaine d'autres composés ont été découverts comme possédant cette transition pérovskite – post-pérovskite :  $\text{NaMgF}_3$  (Liu et al, 2005),  $\text{CaRhO}_3$  (Shirako et al, 2012),  $\text{MgGeO}_3$  (Hirose et al. 2005, Merkel et al. 2006), etc. Pour certains, la transition Pv-pPv apparaît même à relativement basse pression ( $\text{CaPtO}_3$  – Hunt et al. 2013).

De nouvelles transitions à plus hautes pressions et plus hautes températures sont prédites par calcul *ab initio* au sein de la post-pérovskite  $\text{MgSiO}_3$  (Umemoto et al. 2019). Cependant, les pressions de transition calculées sont de l'ordre de plusieurs mégabars et donc extrêmement difficiles à atteindre aujourd'hui. Pour tenter de percer à jour de potentielles mécanismes de

transition (polymorphe, dissociation), nous avons décidé d'étudier la pérovskite de titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  en tant qu'analogue de la bridgmanite.

Nous avons choisi l'archétype de la structure pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  car elle possède la même structure que la bridgmanite  $\text{MgSiO}_3$  mais à pression et température ambiante. Dans ces conditions et si l'on se fonde sur le concept de pression chimique au sein de  $\text{CaTiO}_3$  (la substitution des atomes de Mg et Si par des atomes de Ca et Ti plus gros, induit une augmentation du volume de la maille élémentaire), nous pensons qu'il sera plus facile d'observer des mécanismes de transitions dans des conditions de pressions et températures atteignables par la technologie actuelle. Des mécanismes similaires sont supposés se produire pour  $\text{MgSiO}_3$  mais à des pressions beaucoup trop élevées pour une approche expérimentale précise.

Les chapitres 2 et 3 sont respectivement dédiés à l'étude de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  par compression statique et dynamique.

## **1.6.2 Pulvérisation cathodique magnétron**

Le seul moyen dont les scientifiques disposent actuellement capable techniquement de recréer expérimentalement des conditions de températures et de pressions des intérieurs de super-Terres est certainement la compression dynamique par choc laser (détaillée au chapitre 3). Cette technique connaît un essor depuis les années 2000, avec un certain perfectionnement technologique et l'apparition de nouvelles installations, qui attise l'intérêt de plus en plus de planétologues (Guyot, 2010). Au-delà de l'aspect technologique, les échantillons analysés, appelés « cibles », doivent avoir été conçus et caractérisés avec une grande précision chimique autant que géométrique. Les ordres de grandeurs des impulsions laser approchent quelques nano-secondes, il est donc nécessaire de contrôler la métrologie des étapes de fabrication d'une cible de la façon la plus précise possible. Une cible possède généralement une structure en couches minces de composition et d'épaisseur différentes (quelques microns) avec au minimum trois couches différentes pour une cible simple.

Le constat qui est fait aujourd'hui démontre une demande croissante dans la production de cibles qui implique souvent plusieurs entités pour fabriquer une seule cible (jusqu'à une entreprise ou laboratoire par couche) et cela impute directement sur le nombre et la faisabilité des expériences qu'il est possible de réaliser (Prencipe et al. 2017). A cela s'ajoute la complexité

croissante des échantillons à analyser pour refléter au mieux la composition réelle des intérieurs planétaires (cf. partie 1.4.2).

C'est pour ces raisons qu'au cours de cette thèse nous avons adapté la technique de dépôt de matériaux en couches minces par pulvérisation cathodique magnétron (PVD), pour la planétologie expérimentale (chapitre 4). L'objectif principal est d'arriver à déposer et caractériser des couches minces dans le quaternaire Mg-Fe-Si-O (éléments principaux du manteau terrestre) dans des proportions stœchiométriques du manteau inférieur terrestre. Une deuxième étape portera sur l'étude de ces couches minces par compression statique en cellule à enclumes de diamant pour recréer les conditions du manteau inférieur.



## **Chapitre 2 : Etudes du titanate de calcium $\text{CaTiO}_3$ par compression statique**

2.1	Introduction.....	49
2.2	Etat de l'art .....	49
2.3	Méthodes.....	51
2.3.1	Cellule à enclume de diamant.....	51
2.3.2	Analyse par diffraction X .....	53
2.3.2.1	Diffraction des rayons X .....	53
2.3.2.2	Rayonnement synchrotron.....	56
2.3.2.3	ESRF-ID27 .....	56
2.3.3	Expérience de fusion .....	57
2.4	Article .....	58
2.5	Conclusion et perspectives .....	86

## 2.1 Introduction

Ce chapitre concerne la campagne de compression statique de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  menée à l'ESRF en 2017. Dans un premier temps, nous présentons un état de l'art qui recueille l'ensemble des connaissances sur le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$  à hautes pressions et hautes températures. Par la suite, nous détaillons les méthodes expérimentales et analytiques que nous avons utilisées pour mener à bien cette étude. Pour la partie principale de ce chapitre nous avons introduit l'article complet que nous avons finalisé et soumis qui s'intitule « *Thermal equation of state and phase diagram of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite* ». Enfin, une section conclusion et perspectives viendra clore ce chapitre.

## 2.2 Etat de l'art

Le titanate de calcium qui représente l'archétype de la structure pérovskite adopte, à température et pression ambiante, une structure  $Pbnm$  (ou  $Pnma$  selon l'orientation choisie) de groupe d'espace #62. Dans la structure représentée figure 2.1, on peut voir que les atomes de titane se trouvent au centre d'un octaèdre comportant un oxygène par sommet. Les atomes de calcium quant à eux sont situés au centre d'un ensemble de 8 octaèdres reliés entre eux par leurs sommets. Le facteur de Goldschmidt est  $t = 0,973$ , calculé à partir du rayon ionique de  $\text{Ca}^{2+}$  (1,48Å),  $\text{Ti}^{4+}$  (0,745 Å) et  $\text{O}^{2-}$  (1,21 Å). Les octaèdres possèdent donc un léger tilt sur les trois axes  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , et selon la notation de Glazer le système se décrit de la façon suivante :  $a^-a^+c^+$  pour la structure  $Pbnm$  ou alors  $a^+b^-b^-$  pour la structure  $Pnma$ .

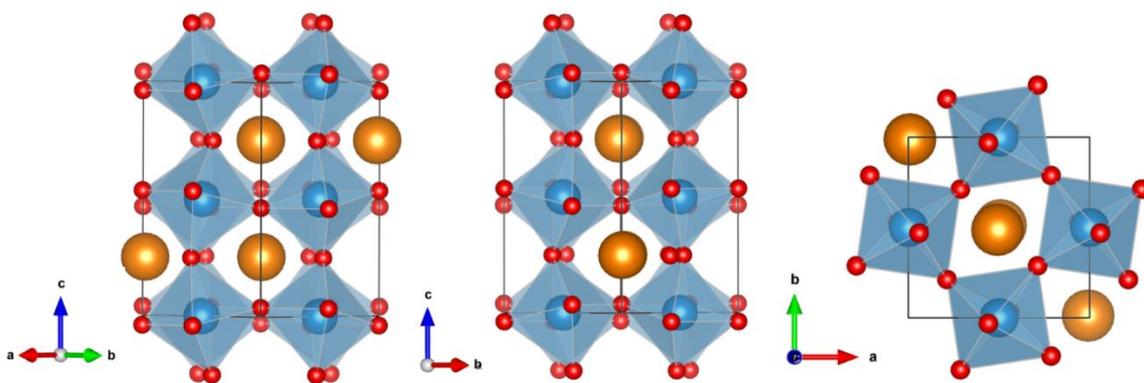


Figure 2.1 : Structure  $Pbnm$  de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ . O en rouge ; Ti en bleu ; Ca en orange.

Précédant cette étude de compression statique, les seules phases connues de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  étaient celles de relativement basse pression et basse température. [Guennou et al. \(2010\)](#) ont mené une étude par diffraction de rayons X sur un monocristal de  $\text{CaTiO}_3$  en

compression statique afin de déterminer un potentiel changement de structure. Toutefois, ils sont arrivés à la conclusion que la structure  $Pbnm$  était stable à 300K jusqu'à 60 GPa. Pourtant, [Xu et al. \(2015\)](#) prédisent par calculs théoriques l'apparition d'une structure post-pérovskite (pPv) à 32 GPa évoluant vers une structure post-post-pérovskite (ppPv) à 71 GPa.

En 1996, [Redfern \(1996\)](#) réalise une étude de diffraction de rayons X à haute température et pression ambiante sur de la poudre de  $\text{CaTiO}_3$  et détermine un double changement de structure. De 7 K ([Knight 2011](#)) à  $1373 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ , la structure pérovskite  $Pbnm$  reste stable puis adopte une structure quadratique de groupe d'espace  $I4/mcm$  jusqu'à  $1423 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ . Au-delà de cette température et jusqu'à  $1523 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  prend une forme cubique  $Pm\bar{3}m$ . Ces changements structurels sont confirmés par [Yashima et al. \(2009\)](#) qui réalisèrent la même étude par diffraction de neutrons et affinement Rietveld avec une légère différence de températures de transition. Pour ces derniers, la transition  $Pbnm \rightarrow I4/mcm$  opère à  $1512 \text{ K} \pm 13 \text{ K}$  tandis que la transition  $I4/mcm \rightarrow Pm\bar{3}m$  opère à  $1636 \text{ K} \pm 12 \text{ K}$  avec une stabilité de la phase cubique jusqu'à 1720 K.

La température de fusion à pression ambiante a également été déterminée par [Coghanour et al. \(1954\)](#) avec pour valeur 2188 K.

Enfin, en 1971, [Trunin et al. \(1971\)](#) étudièrent par compression dynamique la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ . Comme on peut le voir sur la figure 2.2, l'équation d'état de  $\text{CaTiO}_3$  est représentée en pointillés jusqu'à 300 GPa. L'information importante que l'on peut retirer de cette figure est le changement d'évolution de la densité à partir de 60 GPa pour se stabiliser au-delà de 100 GPa jusqu'à 300 GPa. Cela démontre un changement de structure au sein de  $\text{CaTiO}_3$ . Cependant nous ne disposons d'aucunes autres informations concernant la structure ou la composition.

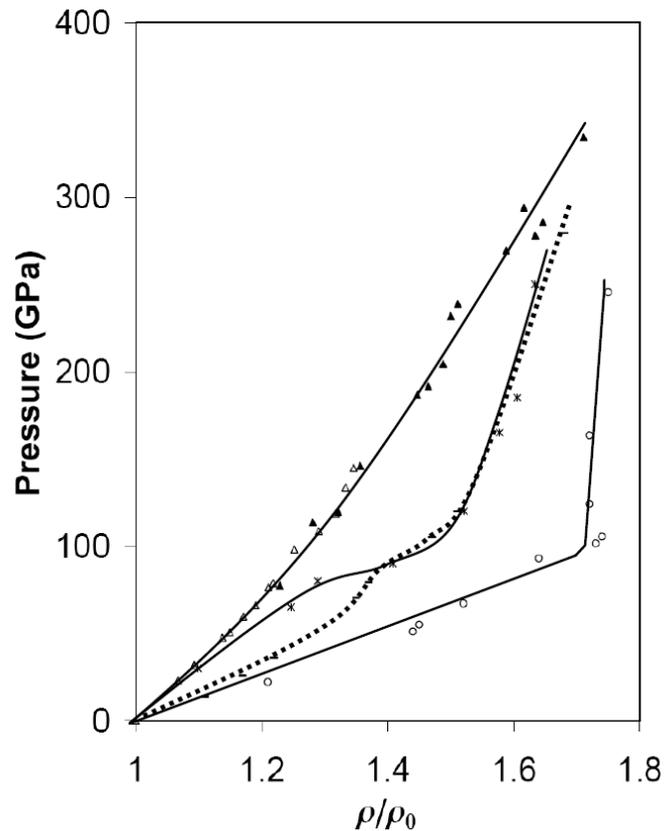


Figure 2.2 : Figure tirée de [Nellis W. J. \(2008\)](#), adapté de [Trunin et al. \(1971\)](#). Sont représentés les Hugoniots de : en pointillés, la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  ; les triangles pleins et creux, le saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; les croix, le  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ; les cercles creux, Le  $\text{CaF}_2$ .

En définitif, nous ne disposons que de peu d'informations sur le comportement de  $\text{CaTiO}_3$  sous pression et température. Le but de ce chapitre est donc de lever le voile sur le diagramme de phase de  $\text{CaTiO}_3$  jusqu'à 170 GPa et 4500 K.

## 2.3 Méthodes

Nous avons principalement utilisé la cellule à enclume de diamant pour mener à bien cette étude, aussi bien pour des expériences de diffractions des rayons X que pour des expériences de fusion par laser.

### 2.3.1 Cellule à enclume de diamant

La cellule à enclume de diamant est certainement la technique de compression statique la plus répandue au sein du milieu scientifique depuis les années 1970-1980. Ce dispositif permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 400 GPa et résiste à des températures de 5 à 5000 K. Le principe de cette technique repose sur l'utilisation du diamant, qui a le double

avantage d'être l'un des matériaux les plus durs qui existe, ainsi que d'être transparent sur une large bande de longueur d'onde (IR, visible, rayons X et gamma) et permet l'analyse *in-situ* de matériaux. La pointe des diamants est tronquée pour obtenir une surface plane d'un diamètre allant de 50 microns à 1 millimètre, la pression étant plus élevée lorsqu'une force importante est appliquée sur une petite surface ( $Pression = Force/Surface$ ). Ces diamants sont collés l'un en face de l'autre sur des cylindres en carbure de tungstène de façon à ce qu'ils soient parfaitement parallèles. Ces derniers sont ensuite placés dans un dispositif en acier qui constituera la cellule à proprement parler.

Entre ces deux diamants nous utilisons un joint métallique pour éviter que les diamants ne se touchent directement au risque de se briser, mais également pour contenir l'échantillon. Avant la mise sous pression, le joint est « indenté » entre les deux diamants. Un trou est ensuite percé au centre de l'indentation à l'aide, dans notre cas, d'un laser femto-seconde qui assure une découpe nette. Le joint est alors repositionné sur un des diamants et l'échantillon à analyser est placé dans l'espace, qui constitue notre volume expérimental.

Dans la grande majorité des cas, un milieu transmetteur de pression est ajouté pour assurer une pression hydrostatique sur l'échantillon. Celui-là peut être de différentes natures selon les cas mais les plus utilisés restent les alcools (MeOH, EtOH, etc), les sels (NaCl, KCl, etc) et les gaz nobles (He, Ne, etc). Les alcools sont généralement utilisés pour des mesures à basses pressions (< 10 GPa) car une fois cristallisés, ils peuvent générer des gradients de pressions importants. Les sels sont solides et demandent une architecture adaptée mais possèdent un coefficient d'incompressibilité assez bas ce qui autorise une compression sur une grande plage de pression sans changement d'état. Enfin, les gaz nobles cristallisent à relativement basses pressions ( $\approx 2-4$  GPa) mais une fois solides, assurent une bonne hydrostaticité jusqu'à très hautes pressions.

Il faut également un moyen de mesurer la pression au sein de la cellule. Le plus souvent, une sphère de rubis est ajoutée à l'échantillon qui permet alors de suivre la pression qui règne à l'intérieur de la cellule par spectroscopie. Il suffit d'exciter le rubis par laser et de mesurer le décalage des raies de fluorescence qui sont étalonnées en fonction de la pression. Il est également possible d'utiliser directement le milieu transmetteur de pression si son équation d'état est correctement définie. Par exemple, lors d'études par diffraction de rayons X, il est relativement aisé de déterminer les paramètres de mailles d'un sel et d'en déduire une pression à l'aide de son équation d'état. Cependant, contrairement au rubis qui est placé directement au

contact de l'échantillon et rend compte de la pression « réelle » dans celui-ci, le milieu transmetteur de pression possède généralement un gradient de pression entre le centre de la cellule et les parois de la chambre.

Lorsque la cellule est fermée, la force peut être appliquée de différentes manières ; soit à l'aide de 4 vis qui sont resserrées petit à petit jusqu'à obtenir la pression désirée, soit à l'aide d'une membrane que l'on remplit de gaz pour comprimer les deux éléments de la cellule.

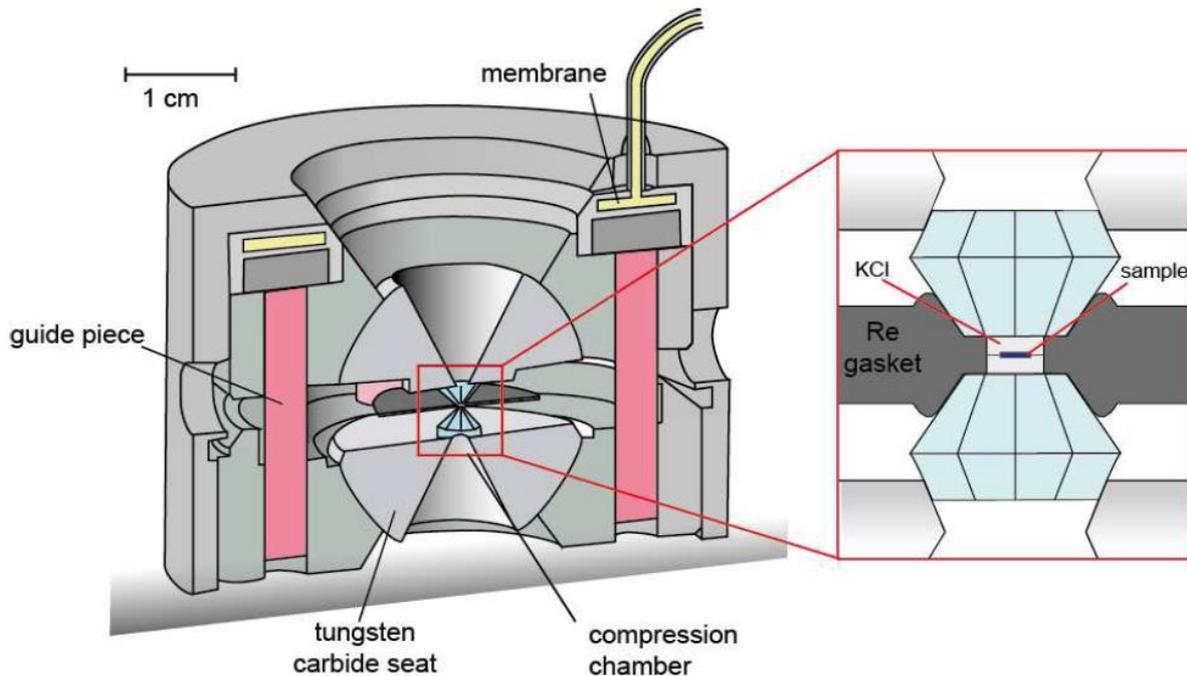


Figure 2.3 : Représentation d'une cellule à enclumes de diamant à membranes. A droite un zoom des diamants et de la chambre d'échantillon comprimée entre deux disques de KCl. (Figure tirée de la thèse de [Francesca Miozzi 2019](#))

## 2.3.2 Analyse par diffraction X

Une campagne a été réalisée en 2017 au sein du synchrotron ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) sur la ligne de lumière ID27 pour étudier les changements de structures de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  par diffraction des rayons X.

### 2.3.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X a pour but de sonder la matière afin obtenir des informations quant à l'arrangement atomique dans une maille cristalline. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde du même ordre de grandeur que la taille du réseau. En

laboratoire, ils sont généralement générés par un filament de tungstène (cathode) auquel est appliqué une tension de plusieurs kV qui a pour effet d'émettre des électrons en direction d'un matériau spécifique (anticathode) duquel proviendront les rayons X. Le matériau en question est choisi selon la taille du réseau du matériau analysé, à savoir que le cuivre émet des X à une longueur d'onde de 1,54 Å tandis que le molybdène émet à 0,71 Å.

Un cristal, par définition, est un arrangement périodique d'atomes sur trois dimensions x, y et z. Chaque atome représente un nœud et l'ensemble est appelé réseau cristallin. La maille élémentaire de ce réseau est définie par trois vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  qui définissent le réseau direct et permettent de décrire ce cristal dans son entièreté selon  $\vec{n} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$  (avec u, v et w des entiers). Lorsque les rayons X pénètrent dans le cristal et interagissent avec les atomes, il y a diffusion des rayons X et les interférences résultantes (diffraction) de ces interactions forment une image que l'on appelle le réseau réciproque.

Prenons  $\vec{k}$  le vecteur d'onde du rayon incident, le vecteur d'onde du rayon diffusé  $\vec{k}'$  s'écrit alors  $\vec{k}' = \|\vec{k}\| \vec{u}$  lorsque la diffusion est élastique. On définit alors le vecteur de diffusion  $\vec{K}$  comme étant égale à  $\vec{k}' - \vec{k}$ . Pour qu'il y ait diffraction il faut remplir les conditions de Von Laue, c'est-à-dire que le produit scalaire du vecteur de diffusion avec les vecteurs du

réseau direct doivent être entiers :

$$\begin{cases} \vec{K} \cdot \vec{a} = h \\ \vec{K} \cdot \vec{b} = k \\ \vec{K} \cdot \vec{c} = l \end{cases}$$

De la même façon que le réseau cristallin, le réseau réciproque se définit alors par  $\vec{n}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  (avec h, k et l des entiers appelés indices de Miller) de telle sorte que

$$\begin{cases} \vec{a}^* = \frac{1}{V} \vec{b} \wedge \vec{c} \\ \vec{b}^* = \frac{1}{V} \vec{c} \wedge \vec{a} \\ \vec{c}^* = \frac{1}{V} \vec{a} \wedge \vec{b} \end{cases}$$

Un vecteur du réseau réciproque est donc normal au plan réticulaire du réseau

direct correspondant avec le volume de la maille :

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b})$$

Le processus de diffraction des rayons X dans un cristal est donné par la loi de Bragg :

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

Avec  $d_{hkl}$  étant la distance interréticulaire du réseau direct de telle sorte que  $\|\vec{K}\| = 1/d_{hkl}$ .  $\theta$  est appelé angle de Bragg, soit le demi angle de diffraction entre le vecteur incident et le plan

atomique, soit  $2\theta$  entre le rayon incident et le rayon diffusé.  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X de telle sorte que  $\|\vec{k}\| = 1/\lambda$ .

Lorsque les rayons X traversent un monocristal, la diffraction résultante aura pour image un ensemble de points correspondant au réseau réciproque. La variation d'intensité des tâches de diffraction reflète la nature et la position des atomes dans la maille cristalline. Plusieurs clichés de diffraction sont réalisés tout en effectuant de légères rotations sur le monocristal afin d'obtenir des informations sur l'ensemble des plans atomiques qui le compose. Il est alors possible, après traitement des images de diffraction, de déterminer divers paramètres inhérents au matériau tel que la structure et la position des atomes composant la maille élémentaire.

A l'inverse, lorsque l'échantillon analysé est une poudre, les cristallites sont placées de façon aléatoire et ainsi, l'ensemble des rayons diffractés par une même distance interréticulaire formeront non pas une tache de diffraction mais un anneau de diffraction (si la poudre est parfaite : quelques milliers/millions de grains de quelques  $\mu\text{m}^3$  organisé de façon aléatoire) centré sur l'axe des rayons incidents. Ces anneaux, une fois traités en figure de diffraction pourront nous donner certaines informations structurales, de la même façon que pour un monocristal.

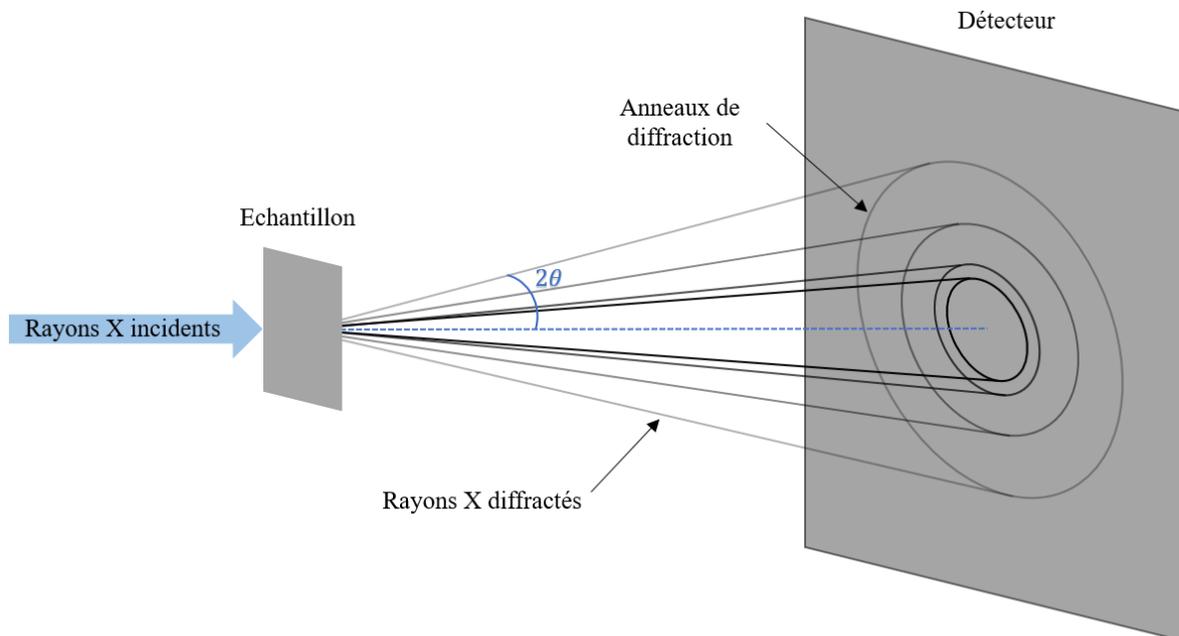


Figure 2.4 : Schéma de diffraction des rayons X en transmission.

### 2.3.2.2 Rayonnement synchrotron

Il est possible d'obtenir une résolution encore plus élevée avec une source de rayons X plus puissante. Le rayonnement synchrotron est utilisé pour sonder la matière de la même façon que dans un diffractomètre, avec toutefois une brillance et une intensité beaucoup plus élevée. Ces rayonnements sont produits à l'aide de grands instruments (SOLEIL, ESRF). Un paquet d'électrons est tout d'abord accéléré en ligne droite et atteint un premier seuil d'énergie. Ils sont ensuite déviés et introduits dans un deuxième accélérateur circulaire appelé booster, dans lequel ils atteignent une vitesse proche de celle de la lumière et gagnent une énergie de l'ordre du GeV. Une fois ce seuil atteint, ils sont introduits dans un anneau de stockage doté d'une circonférence de plusieurs centaines de mètres. Les paquets d'électrons sont déviés à l'aide d'électro-aimants et de cette déviation résultera une perte de vitesse et donc une perte d'énergie par émission de photons (de l'infrarouge aux rayons X durs). Ces photons de haute énergie sont alors dirigés, collectés et sélectionnés par des systèmes optiques jusque dans la chambre expérimentale où ils interagiront avec l'échantillon.

L'intérêt principal de cette technique réside dans la haute monochromaticité du faisceau de lumière et une brillance particulièrement élevée pour l'étude de structure cristalline complexe.

### 2.3.2.3 ESRF-ID27

La ligne ID27 de l'ESRF est spécialisée dans l'analyse par diffraction des rayons X de matériaux en conditions extrêmes. Un faisceau monochromatique intense de 33keV ( $\lambda=0.3738 \text{ \AA}$ ) est focalisé sur un échantillon par deux miroirs multicouches en géométrie Kirk Patrick Baez. La tâche focale minimale possède une aire de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  à la largeur maximum à mi-hauteur. Le signal de diffraction X est collecté sur un détecteur MAR345 CCD. La calibration du faisceau est réalisée par diffraction d'un échantillon d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  et intégré sur le logiciel DIOPTAS (Prescher & Prakapenka, 2015). Le temps d'exposition de chaque scan varie de 30 à 90 secondes selon les cas.

Le système de chauffage est assuré grâce à un laser infrarouge Nd:YAG haute puissance à pompe à diode, d'un système de focalisation optique et d'un spectromètre dans le visible. Le laser Nd:YAG, ou grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme ( $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), est un laser qui repose sur un milieu amplificateur cristallin généralement de forme cylindrique. Dans ce cristal, les atomes de néodyme remplaçant certains atomes d'yttrium sous forme  $\text{Nd}^{3+}$  (entre

1% et 3% massique) émettent une lumière laser après désexcitation des niveaux d'énergies  $^4F_{3/2}$  à  $^4I_{11/2}$  avec une longueur d'onde la plus intense à 1064 nm. Il a été déterminé que ce temps de désexcitation spontanée des ions  $Nd^{3+}$  par fluorescence laser est d'environ 200  $\mu$ -secondes à 300K et que l'énergie de seuil minimal d'émission est d'environ 250 J (Yariv – Quantum Electronics, 1989). Le laser, opérant en mode continu avec une puissance totale de 80W, pénètre des deux côtés de l'échantillon avec un angle de  $20^\circ$  afin d'assurer un chauffage homogène au sein de l'échantillon. La tâche focale du laser est d'environ 20  $\mu$ m de diamètre ce qui assure un chauffage homogène de la zone scannée par les rayons X. La température est mesurée par radio-spectrométrie et fitté par une loi de Planck qui exprime l'intensité spectrale comme fonction de l'émissivité et de la température (Schultz et al. 2005).

### 2.3.3 Expérience de fusion

Pour déterminer la courbe de fusion de  $CaTiO_3$  nous avons utilisé la technique de chauffage laser par  $CO_2$ . Ce système est couramment utilisé pour chauffer des échantillons en cellules à enclumes de diamant. Il comprend une ampoule fermée contenant du dioxyde de carbone (10-20%), du diazote (10-20%) et de l'hélium (60-80% selon les quantités de  $CO_2$  et  $N_2$ ). Une décharge électrique est créée dans le tube qui va induire dans le diazote un état excité vibratoire métastable à grande durée de vie, sans excitation électronique (dû au potentiel isotrope de  $N_2$  dans son état fondamental). Par collision avec les molécules de  $CO_2$ , l'énergie vibrationnelle des molécules de  $N_2$  va se transférer aux molécules de  $CO_2$  ce qui va induire une excitation électronique de ces dernières et faire retomber les molécules de  $N_2$  dans leur état fondamental. De là, les molécules vont se désexciter dans deux sous-états intermédiaires correspondant à deux modes de vibration du  $CO_2$ , tout en émettant un photon laser de longueur d'onde 10,6 microns et 9,6 microns respectivement. Enfin, les molécules de  $CO_2$  retombent dans leur état fondamental suite aux collisions avec les atomes d'hélium préalablement refroidis contre les parois de l'ampoule. Il est possible d'émettre sélectivement une des deux longueurs d'ondes émises par le  $CO_2$  à l'aide d'un réseau de diffraction ou d'un interféromètre de Fabry-Perot.

L'émission laser est ensuite amplifiée optiquement avec un système de miroirs réfléchissant à 100% d'un côté de l'ampoule et semi-transparent en sortie. Ces derniers sont traités afin de résister au laser, soit en réalisant un multicouche sur du silicium soit le matériau du miroir lui-même est fait de molybdène ou d'or. Ce type de laser permet de chauffer des échantillons isolants à large gap. (Yariv – Quantum Electronics, 1989)

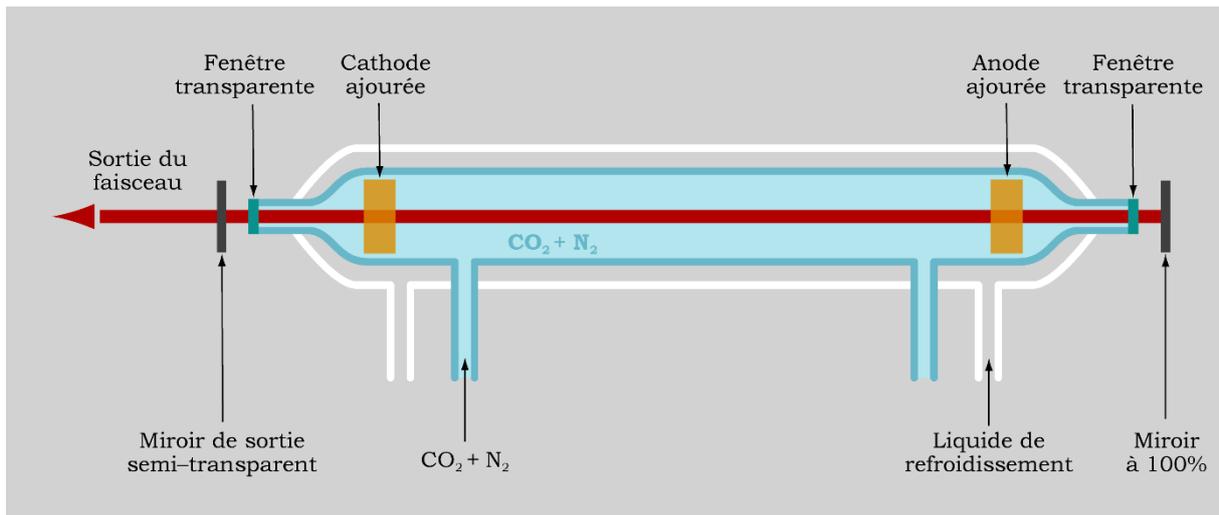


Figure 2.5 : Schéma d'un système de chauffage laser au CO<sub>2</sub> (Crédits : Roland Brierre)

La température est mesurée par spectro-radiométrie, qui consiste à analyser l'émission thermique de l'échantillon dans le visible (500-800 nm). La température de fusion est détectée par l'observation d'une discontinuité dans la mesure de température par rapport à la puissance du laser. Cette discontinuité dans l'absorption du rayonnement laser apparaît comme une augmentation soudaine de la température à une puissance laser donnée, température qui atteint alors un plateau attribué à la fusion. Dans certains cas, la puissance du laser augmente lentement jusqu'à ce que la température atteigne une valeur stable (plateau) en raison de la fusion à pression donnée (Boehler, 2000; Pradhan et al., 2015; Geballe et Jeanloz, 2012).

La pression quant à elle est moyennée sur deux mesures réalisées avant et après la fusion, par fluorescence d'une sphère de rubis placée dans la cellule. La différence de pression entre les deux mesures nous donne l'incertitude.

## 2.4 Article

Dans cette partie nous vous présentons l'article tel qu'il a été publié dans *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. Nous présentons nos résultats sur l'étude de la pérovskite CaTiO<sub>3</sub> sous hautes pressions et hautes températures par compression statique. Nous avons déterminé l'équation d'état thermique de la phase orthorhombique *Pbnm*, établi la courbe de fusion de la pérovskite jusqu'à 60 GPa ainsi qu'étendu le diagramme de phase de CaTiO<sub>3</sub> jusqu'à 170 GPa et 4500 K.

# Thermal equation of state and phase diagram of $\text{CaTiO}_3$ perovskite

B. Truffet<sup>1</sup>, G. Fiquet<sup>1</sup>, G. Morard<sup>1,2</sup>, M.A. Baron<sup>1</sup>, F. Miozzi<sup>1,3</sup>, M. Harmand<sup>1</sup>, A. Ravasio<sup>4</sup>, M. Mezouar<sup>5</sup>, F. Guyot<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, Muséum National d'Histoire Naturelle, Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie, IMPMC, 4 Place Jussieu, 75005 Paris

<sup>2</sup> Now at Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, IRD, Univ. Gustave Eiffel, ISTERre, 38000 Grenoble, France

<sup>3</sup> Now at Earth and Planets Laboratory, Carnegie Institution for Science, Washington, DC, USA

<sup>4</sup> Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses (LULI), Ecole Polytechnique, CNRS, Sorbonne Université, CEA, Palaiseau, France

<sup>5</sup> European Synchrotron Radiation Facility, ESRF, Grenoble

<sup>6</sup> Institut Universitaire de France (IUF)

## Key points:

- Phase diagram of the calcium titanate perovskite  $\text{CaTiO}_3$  up to 170 GPa and 4500 K.
- Thermal equation of state of the orthorhombic ( $Pbnm$ ) perovskite  $\text{CaTiO}_3$ .
- Dissociation of the  $\text{CaTiO}_3$  perovskite into  $\text{CaO}$  and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  without going through a post-perovskite phase.

## Abstract

In this study, we investigated phase transformations of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite using x-ray diffraction at high pressure and high temperature up to 170 GPa and 4500 K in a laser-heated diamond-anvil cell. We report a high-pressure dissociation of  $\text{CaTiO}_3$  into  $\text{CaO}$ -B2 and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  with a monoclinic  $P2/m$  structure, instead of the expected transformation of the orthorhombic distorted perovskite structure into a post-perovskite phase. We propose that this transition may be favored by the  $B1$  to  $B2$  phase change of  $\text{CaO}$  at around 60 GPa. Moreover, we measured the melting temperature of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite using  $\text{CO}_2$  laser heated diamond anvil cell up to

55 GPa yielding a fit of the melting curve to a Kraut-Kennedy equation of :  $T_m(K) = 2188 * [1 + 4.23 * (\Delta V/V_0)]$ . Finally, we determined the P-V-T equation of state of the orthorhombic perovskite  $\text{CaTiO}_3$  fitted by using a third order Birch-Murnaghan equation of state and a Berman thermal expansion model. The fit of the data yields to  $K_0 = 180.6(4)$  GPa,  $K'_0 = 4$  (fixed),  $\partial K/\partial T = -0.022(1)$  GPa  $\text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 3.25(5) \times 10^{-5}$   $\text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 1.3(1) \times 10^{-8}$   $\text{K}^{-2}$

## Plain language summary

Among 4000+ discovered exoplanets, some of them are classified as super-Earths. Based on their average densities derived from mass/radius observations, these planets are expected to be rocky but have a larger radius than that of the Earth and thus higher internal pressures. Bridgmanite, the orthorhombic perovskite-structured compound with  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  composition, considered to be the most abundant mineral in the Earth's rocky mantle is likely abundant in super-Earths as well. Atomistic calculations have predicted that  $\text{MgSiO}_3$  dissociates between 1 to 3 terapascal (1 TPa =  $10^{12}$  Pa = 10 Mbar) into oxide phases but such pressures remain outside of the realm of high-pressure experiments. In this work, we focus on the archetypal perovskite structure  $\text{CaTiO}_3$ , and investigate its phase diagram using the laser-heated diamond anvil cell technique coupled with *in situ* x-ray diffraction. At pressures above 100 GPa and temperatures up to 4500 K, we show evidence of the dissociation of  $\text{CaTiO}_3$  into CaO and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  instead of a transformation into a denser post-perovskite phase. A similar reaction has been proposed in super-Earth's interiors and the decomposition reaction discovered here could allow the study of some its characteristics at experimentally accessible pressures.

## 1 Introduction

In recent years our quest for searching new habitable worlds in extra-solar systems has become more and more active and supported by daily discoveries of exoplanets. Since the first discovery of an extrasolar planet around a pulsar (Wolszczan, 1992) and the first exoplanet around a star, 51 Pegasi b (Mayor-Queloz, 1995), astronomers have found and confirmed nearly 4000 exoplanets and there are still more \ thanks to the new transit surveyor satellite TESS launched by NASA in 2018 (<https://tess.gsfc.nasa.gov/>). There is a wide diversity of them ranging from small rocky bodies to large hot Jupiters or even ocean planets and mini-Neptunes. Among these 4000 exoplanets, those of major interest to us are called super-Earths, which

means that based on their average densities derived from mass/radius observations, they are accounted as rocky planets but have a larger radius than that of the Earth. They are thus more massive than Earth, with a limit around 10 times the Earth's mass and 4 times the Earth's radius before starting to accrete gases and transforming into Neptune-like planets (Marcy et al., 2014; Unterborn & Panero, 2019). In the interiors of those planets, pressure can reach or exceed one terapascal (1 TPa =  $10^{12}$  Pa = 10 Mbar) whereas temperatures likely remain below 10000 K (Valencia et al. 2006, 2007; Stixrude 2014, Morard et al. 2011). These extreme pressure-temperature values are very difficult to achieve experimentally. Nevertheless, determining equations of state and phase diagrams of planetary materials in such conditions is essential to understand the structure, evolution and dynamics of these extrasolar planets.

Bridgmanite, the orthorhombic (*Pbnm* space group) perovskite-structured compound with (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> composition is considered to be the most abundant mineral in the Earth's rocky mantle. This mineral undergoes a well-documented transition to a *Cmcm* CaIrO<sub>3</sub>-type post-perovskite phase at approximately 120 GPa (Murakami et al. 2004; Oganov & Ono, 2004). For super-Earth modelling, it is important to investigate MgSiO<sub>3</sub> behaviour at much higher pressures and temperatures. Atomistic calculations have predicted that MgSiO<sub>3</sub> dissociates between 1 to 3 TPa into simple oxides MgO and SiO<sub>2</sub> or more complex assembly of denser silicates and oxides (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (Umemoto et al., 2011, 2017, 2019 and references therein; Wu et al. 2014; Niu et al. 2015). However, such pressures remain outside of the realm of static high-pressure experiments and difficult to achieve together with relevant temperatures in dynamic compression experiments. Therefore, to experimentally acquire better knowledge about these important mechanisms and transitions, another approach is to study analogue compounds. An analogue material usually mimics the crystallographic structure of the material while having a different composition. Several compounds such as CaRhO<sub>3</sub>, MgGeO<sub>3</sub>, NaMgF<sub>3</sub>, GdFeO<sub>3</sub> and much more have been identified as model structures to explore high-density high-pressure evolution of ABX<sub>3</sub> compounds (Xu et al., 2015 and references herein). In this work, we focus on the mineral called perovskite (and archetypal perovskite structure) CaTiO<sub>3</sub>, which can be interesting to compare with the perovskite-structured materials of rocky planets such as MgSiO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub> perovskite. Since CaTiO<sub>3</sub> has the *Pbnm* orthorhombic perovskite structure at ambient conditions, it is expected to undergo structural transitions at more moderate pressures than bridgmanite or CaSiO<sub>3</sub>. It has been also predicted that CaTiO<sub>3</sub> may undergo a series of transition perovskite (Pv) – post-perovskite (pPv) – post-post-perovskite (ppPv) (Xu et al. 2015) that makes of this compound a very interesting case to study.

Perovskite and post-perovskite structures have been extensively studied during these past few years both by *ab initio* calculations and experiments (e.g. Murakami et al., 2004; Hirose et al., 2017 and references therein; Dutta et al., 2019; Umemoto et al., 2011, 2017, 2019; Xu et al., 2015; Tsuchiya et al., 2004). For CaTiO<sub>3</sub>, first-principles calculations by Xu and al. (2015) propose that the *Pbnm* perovskite structure transforms to a post-perovskite *Cmcm* CaIrO<sub>3</sub> phase at 32.7 GPa, followed by another transition to a post-post-perovskite structure at 71.7 GPa. Using diamond anvil cells at room-temperature, it has been demonstrated by Guennou et al. (2010) that CaTiO<sub>3</sub> remains under the *Pnma* (or equivalent *Pbnm*) orthorhombic perovskite structure up to 60 GPa. With CaTiO<sub>3</sub>, we focus on a class of materials in which the structural distortion is dominated by tilts of BO<sub>6</sub> octahedra (Zhao et al. 2011). It is interesting to identify the point where this structure destabilizes, for instance when the tilt angle ceases to evolve and bond compression becomes the main structural modification. The absence of heating in Guennou et al. (2010) may have, possibly, retained a metastable structure at the highest pressures. A dynamic compression study (Trunin et al. 1971) suggested a phase change in CaTiO<sub>3</sub> at 60 GPa without giving any structural information for the new state.

In the present study, we investigate the phase diagram of calcium titanate CaTiO<sub>3</sub> perovskite using the laser-heated diamond anvil cell technique coupled with *in situ* x-ray diffraction. We report the results of experiments conducted up to 170 GPa and temperatures up to 4500 K. We measure the thermal equation of state of the *Pbnm* orthorhombic perovskite phase. We also observe a gradual dissociation of CaTiO<sub>3</sub> into oxides instead of transformations into post-perovskite or post-post-perovskite phases.

## 2 Methods

The *in situ* experiments were carried out at the ID27 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) using laser-heated diamond anvil cell (LH-DAC) methods. We characterised the samples using powder x-ray diffraction in angle-dispersive mode using an MCCD detector (Mezouar et al. 2005; Mezouar et al, 2017). In this setup, the laser heating system is composed of two high-power diode-pumped Nd-YAG infrared lasers entering the DAC from both sides with an angle of 20°. Temperatures were measured by multi-wavelength spectral radiometry methods (Schultz et al. 2005). The working wavelength was 0.3738 Å (i.e., 33 keV) and remained the same during the whole experiment. We conducted eight runs in total (Table 1) with two types of starting materials. The first three runs were done using commercial synthetic CaTiO<sub>3</sub> (purchased from Kurt J. Lesker Company with a purity of 99.9%), grinded and loaded without any pressure transmitting medium but with platinum black

powder that served as IR laser heating absorber as well as pressure calibrant (series #1, #2 and #3). The following four runs were carried out with a natural CaTiO<sub>3</sub> sample (Collection of Minerals, Sorbonne University, courtesy from J.C. Boulliard) compressed between KCl disks acting as thermal insulating pressure medium and pressure calibrant (series #4, #5, #6 and #7). X-ray diffraction patterns collected at ambient conditions confirmed the orthorhombic structure and the purity of the CaTiO<sub>3</sub> sample, with an excellent match with reference diffraction patterns obtained on a single crystal by [Guemou et al. 2010](#). In the natural CaTiO<sub>3</sub> samples, trace elements in the crystal structure enabled significant YAG laser (1.064 μm) absorption and heating. The last experimental run was conducted with a natural CaTiO<sub>3</sub> sample loaded with neon as a pressure medium and a small piece of gold was added for pressure measurements (series #8).

Series #	CaTiO <sub>3</sub> type	Origin	Pressure transmitting medium	Pressure scale	Pressure domain (GPa)	Temperature domain (K)	Diamond culets
1	Powdered	Synthetic	CaTiO <sub>3</sub> + Pt	Pt	30 - 78	1500 - 4000	150/300
2	Powdered	Synthetic	CaTiO <sub>3</sub> + Pt	Pt	83 - 120	2000 - 3000	100/300
3	Powdered	Synthetic	CaTiO <sub>3</sub> + Pt	Pt	121 - 155	2000 - 4400	250
4	Polycrystalline	Natural	KCl	KCl	35 - 75	2100 - 3500	200
5	Polycrystalline	Natural	KCl	KCl	47 - 115	2100 - 4400	100/300
6	Polycrystalline	Natural	KCl	KCl	127 - 161	1400 - 4000	100/300
7	Polycrystalline	Natural	KCl	KCl	154 - 168	2800 - 4500	150/300
8	Polycrystalline	Natural	Ne	Au	28 - 109	300	150/300

**Table 1:** Samples used for the different experimental runs.

X-ray diffraction images were collected on a MAR165 2D-CCD detector with exposure time of the order of 30 seconds at ambient temperature conditions, and up to 90 seconds at the most extreme conditions. Each CCD image was then processed with the DIOPTAS software ([Prescher & Prakapenka, 2015](#)) to obtain intensity versus 2-theta angle integrated patterns. These patterns were subsequently treated using the FullProf Suite software ([Rodriguez-Carvajal, 2001](#)) with a Le Bail refinement. Pressures corresponding to each diffractogram were calculated using different equations of state of platinum ([Matsui et al. 2009](#)), gold ([Takemura & Dewaele, 2008](#)) and KCl ([Dewaele et al. 2012](#)), as described later. The EoSFit program

(Angel et al., 2014; Gonzales-Plata et al., 2016) was used to fit the thermal equation of state parameters of CaTiO<sub>3</sub> with the perovskite *Pbnm* structure.

## 2.1 KCl equation of state

Four series used KCl as pressure calibrant. Pressure calibration then takes into account a temperature gradient in the diamond-anvil cell. Although KCl does not absorb the IR laser radiation, heat diffuses into the KCl layers which is in contact with the heated sample on one side and the cold diamonds on the other. Therefore, the temperature in KCl has to be corrected for the heating effects.

To account for the gradient of temperature in KCl, we adapted the following equation developed by A. J. Campbell (2009) in the case of NaCl as pressure transmitting medium:

(1)

$$T_{\text{KCl}} = \frac{3T_{\text{meas}} + 295}{4} \pm \frac{T_{\text{meas}} - 295}{2}$$

The lattice parameters of KCl were directly obtained with the structural refinement from the diffraction patterns. To obtain pressure, we used a Rydberg-Vinet equation of state of KCl as in Dewaele et al. (2012):

(2)

$$P(V, T) = 3K_0\eta^{-2/3}(1 - \eta^{1/3})\exp\left[\frac{3}{2}(K'_0 - 1)(1 - \eta^{1/3})\right] + \overline{\alpha K_T} * (T - 300)$$

Where

$$\eta = V / V_0$$

$$\overline{\alpha K_T} = 2.24 \cdot 10^{-3} \text{ GPa.K}^{-1}$$

## 2.2 Pt equation of state

For the series using platinum as pressure calibrant, we used the thermal equation of state of Pt from Matsui et al. (2008) and additionally compared our results with several other thermal equation of states for Pt (Ono et al., 2011; Sun et al., 2008; Fei et al., 2007; Dorogokupets & Dewaele, 2007). Matsui et al (2008) use a Mie-Grüneisen-Debye thermal model coupled to a Vinet isothermal equation of state according to:

(3)

$$P(V, T) = 3K_0\eta^{-2/3}(1 - \eta^{1/3})\exp\left[\frac{3}{2}(K'_0 - 1)(1 - \eta^{1/3})\right] + P_{th}(V, T)$$

with

(4)

$$P_{th}(V, T) = \left(\frac{\gamma}{V}\right) [E_{th}(V, T) - E_{th}(V, 300K)]$$

where  $E_{th}$  is the lattice thermal energy.  $\gamma$  is the Grüneisen parameter and assumed to be independent of temperature at constant volume, but volume dependent as follow:

(5)

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

with  $q$  constant.

The thermal energy is calculated with a Debye model according to:

(6)

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

with  $n=1$  for platinum,  $R$  is the gas constant and  $\Theta$  is the Debye temperature written as:

(7)

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

In addition, an electronic pressure term can be taken into account as in [Tsuchiya & Kawamura \(2002\)](#). However, this electronic contribution was estimated to be only 1 GPa at the maximum temperature explored in this study. This contribution remains well within the error bar, and was therefore neglected here.

### 2.3 Gold equation of state

Finally, for the series using gold as pressure calibrant (series #8), we used the equation of state of Takemura & Dewaele (2008) together with the ruby scales of Dorogokupets & Oganov (2007) and Zha et al. (2000) that were used to estimate the gold equation of state. Ruby scale was also used to estimate initial starting pressures for each run.

Takemura and Dewaele (2008) used a Vinet equation of state of gold:

(8)

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

Where  $f = \sqrt[3]{\frac{V}{V_0}}$ ,  $V_0 = 67.847 \text{ \AA}^3$ ,  $K_0$  is fixed to 167 GPa and  $K'_0$  to 5.9.

### 2.4 Melting experiment

To provide a comprehensive description of the phase diagram of  $\text{CaTiO}_3$ , we performed *in situ* laser-heated diamond anvil cell experiments to determine the melting curve of  $\text{CaTiO}_3$  up to 60 GPa. These experiments were carried out at IMPMC laboratory, Sorbonne University. Single pieces of synthetic  $\text{CaTiO}_3$  (same sample as in the run #1-3 Table 1) were loaded in DACs equipped with anvils of 200 and 300  $\mu\text{m}$  culet sizes to reach pressures ranging between 16 and 55 GPa. The sample chamber drilled in the pre-indented Re-gasket of the DAC assembly was loaded with sample pieces of about 10-20  $\mu\text{m}$  thicknesses which were sandwiched between the pressure medium discs of KCl of 10-20  $\mu\text{m}$  thickness. KCl acted as pressure transmitting medium, but also as a thermal insulator and chemical barrier between the sample and the diamond anvils. A ruby sphere was placed at the edge of the sample chamber to measure pressure with ruby fluorescence. Pressures were measured before and after each heating run. Our experimental setup is equipped with one-sided  $\text{CO}_2$  laser heating system which is built with a Synrad Evolution 125  $\text{CO}_2$  laser delivering a gaussian beam (wavelength 10.6  $\mu\text{m}$ ,  $M^2 < 1.2$ ) focused by a ZnSe lens on the sample through the diamond in an axial geometry (focal length 25 mm). The use of a  $\text{CO}_2$  laser permits to heat non-metallic samples (*i.e.*, wide bandgap insulating materials) such as  $\text{CaTiO}_3$  without any additional laser absorber such as Pt black. Heating is also effective across the entire thickness of the sample, with lesser axial temperature gradient (Smith et al., 2018). Temperature measurements were performed by spectro-radiometry, *i.e.* the analysis of thermal emission of the sample in the visible region (from 500 to 800 nm). The imaging and pyrometry system was made of a two-mirrors Schwarzschild

reflective objective lens (focal 850 mm) used to make an image of the hot spot on the entrance slit of the spectrometer (Acton 500i) equipped with an Andor-CDD camera. Optical pyrometry in the 500-800 nm range typically yields Planck's law fits within 10 K (uncertainty of the fit), which corresponds to an actual temperature uncertainty of about 130 K when emissivity changes and temperature variation are taken into account. Melting was detected by observation of a discontinuity in the curve of temperature vs laser power. This discontinuity in the absorption of the laser radiation, appears as a sudden increase of temperature at a given laser power, temperature which reaches then a so called 'plateau' attributed to melting. In few cases the laser power was slowly increased until the temperature reached a stable value ("plateau") due to melting at a given pressure (*e.g.* [Boehler, 2000](#); [Pradhan et al., 2015](#); [Geballe & Jeanloz, 2012](#)). We managed to fit the melting points using both the Kraut-Kennedy equation ([Kraut & Kennedy, 1966](#)) and the Simon equation ([Simon, 1937](#)). The formulation of the Kraut-Kennedy equation is:

(9)

$$T_m = T_m^0 \left( 1 + C \frac{\Delta V}{V_0} \right)$$

with  $T_m$  the melting temperature at a given pressure and  $T_m^0$  is the melting temperature at 1 atm.  $C$  is a constant depending on the material. The isothermal dilatation  $\Delta V/V_0$  is defined as:

(10)

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0 - V}{V}$$

where  $V_0$  is the volume at ambient pressure and temperature.

The Simon equation is formulated as:

(11)

$$P_m = A \left[ \left( \frac{T_m}{T_m^0} \right)^B - 1 \right]$$

with  $T_m$  the melting temperature at a given pressure and  $T_m^0$  is the melting temperature at 1 atm.  $A$  and  $B$  are constants that depend on the material.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 CaTiO<sub>3</sub> thermal equation of state

To establish the thermal equation of state of CaTiO<sub>3</sub> perovskite, we used different data sets. [Guennou et al. \(2010\)](#) provide a reliable equation of state at ambient temperature up to 60 GPa obtained by single crystal x-ray diffraction. However, above 40 GPa, they noticed a broadening of the peaks in the diffraction pattern attributed to a non-hydrostatic compression of the single crystal sample. Accordingly, we only included their data from 0 to 40 GPa in the refinement. In this work, we present a room-temperature dataset that can be compared to [Guennou et al. \(2010\)](#) in the same pressure range. The two datasets agree up to 47 GPa and we discuss below the evolution at higher pressures.

We coupled the [Guennou et al. \(2010\)](#) results with our data obtained up to temperatures in excess of 3000 K at 60 GPa. In the refinement process, we avoided to include data that showed signs of structural transition to other phases (typically above 60 GPa). We also used the most recent data from [Yashima et al. \(2008\)](#) in the refinement. This work established the high-temperature thermal expansion of CaTiO<sub>3</sub> perovskite and temperature-induced transition processes at ambient pressure up to 1720 K by neutron diffraction and Rietveld analysis refinement.

The refinement at  $T_0 = 300\text{K}$  was achieved with the software EoSFit ([Angel et al., 2014](#)) using a third order Birch-Murnaghan equation of state:

(12)

$$P(V, T_0) = \frac{3}{2}K_0 \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right]$$

$V_0$  is the lattice volume at 300K,  $V$  is the volume at a pressure point,  $K_0$  is the bulk modulus and  $K'_0$  is the first pressure derivative of the bulk modulus ( $\partial K/\partial P$ ).

In order to determine the pressure considering the temperature we introduced a thermal pressure term, according to:

(13)

$$P^{tot}(V, T) = P(V, T_0) + P^{th}(V, T)$$

To determine the thermal pressure, we used a Berman model:

(14)

$$\alpha \approx \alpha_0 + \alpha_1(T - T_0)$$

$\alpha$  is the thermal expansion. Once the thermal expansion is calculated, we have to consider a temperature dependent bulk modulus written as:

(15)

$$K_T = K_0 + \frac{\partial K}{\partial T}(T - T_0)$$

Then, the thermal pressure can be expressed as:

(16)

$$P^{th}(V, T) = \int_{T_0}^T \alpha K_T dT$$

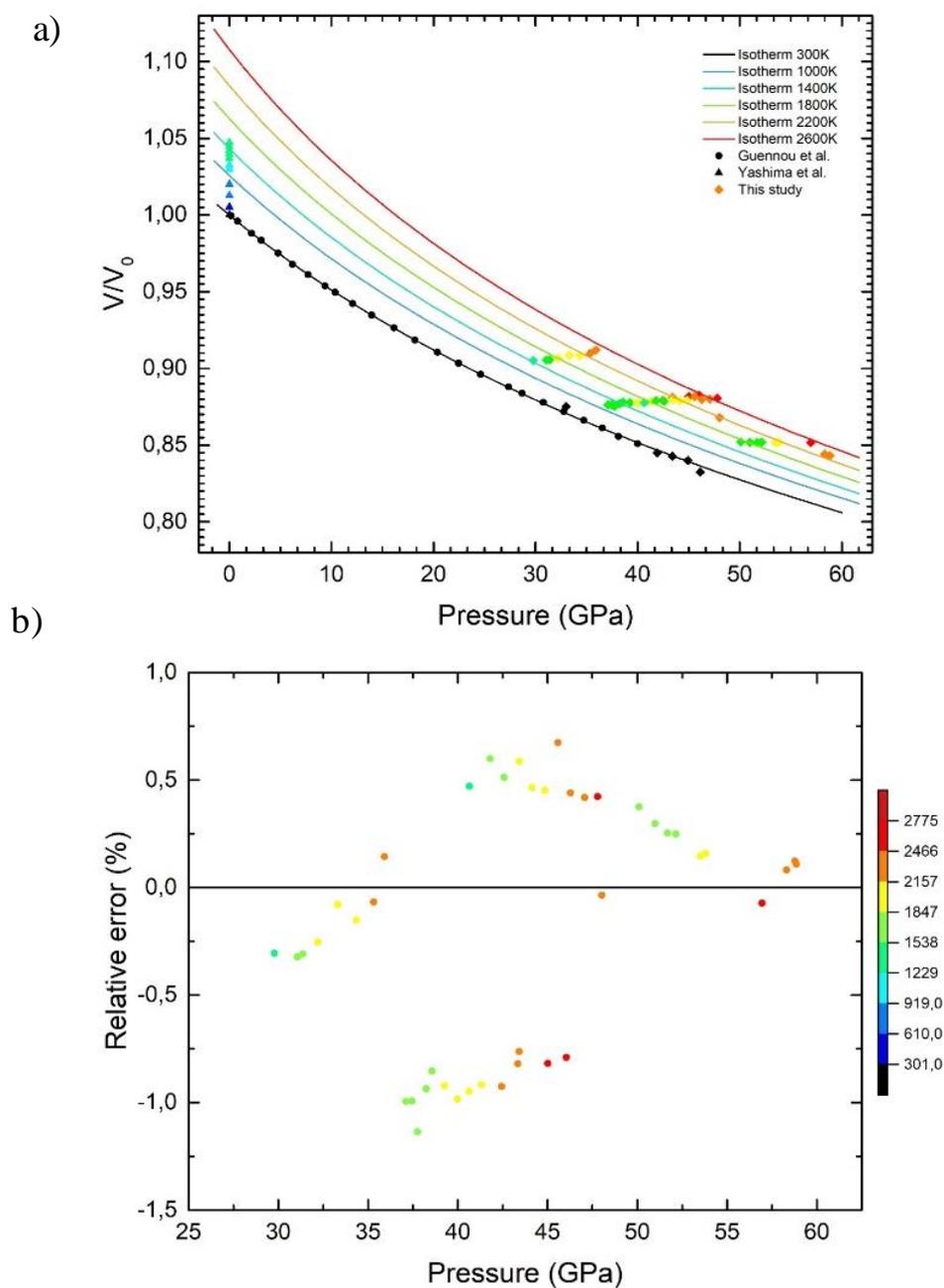
The results are presented in [Table 2](#) and [Figure 1a](#). Our preferred model is  $V_0 = 33.62$   $\text{cm}^3/\text{mol/f.u.}$ ,  $K_0 = 180.6$  GPa,  $K'_0 = 4$ ,  $\alpha_0 = 3.245 \cdot 10^{-5}$   $\text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 1.254 \cdot 10^{-8}$   $\text{K}^{-2}$  and  $\partial K/\partial T = -0.022$   $\text{GPa.K}^{-1}$ . All parameters were refined simultaneously except  $V_0$  which was fixed to the value reported by [Guennou et al. \(2010\)](#) which was obtained with high precision measurement on a single crystal. The refined  $K'_0$  was found very close to 4 (4.06). We decided to fix it to 4 in the final refinement process.

$V_0$ ( $\text{cm}^3/\text{mol/f.u.}$ )	33.622 (fixed)
$K_0$ (GPa)	180.6 (4)
$K'_0$	4 (fixed)
$dK/dT$ ( $\text{GPa.K}^{-1}$ )	-0.022 (1)
$\alpha_0$ ( $\times 10^{-5}$ $\text{K}^{-1}$ )	3.25 (5)
$\alpha_1$ ( $\times 10^{-8}$ $\text{K}^{-2}$ )	1.3 (1)

**Table 2:** Parameters of the thermal equation of state of  $\text{CaTiO}_3$  ( $\chi^2 = 1.03$ ), with  $V_0$  fixed and set to the value determined by [Guennou et al. \(2010\)](#) and  $K'_0$  fixed to 4.

We also calculated the relative error between the volume measured during the experiments and obtained by refining the diffraction patterns and the volume calculated with the obtained equation of state. The minimum and maximum error we obtained were 0.7% and -1.2%, which corresponds to a volume difference of approximately 0.199 and -0.334  $\text{cm}^3/\text{mol/f.u.}$  ([Figure](#)

1b). The median error of our data is -0.07%. Thus, we can consider that the parameters of the thermal equation of state of CaTiO<sub>3</sub> are well defined with a  $\chi^2$  of 1.03.



**Figure 1:** a) Thermal equation of state of CaTiO<sub>3</sub> perovskite with isotherms from 300 K to 2600 K, along with experimental data used in the refinement. This dataset includes: Guennou et al. (2010) data from 0 to 40 GPa (black dots), data from Yashima et al. (2008) at ambient pressure (represented by the coloured triangles), our own data collected at room-temperature from 40 to 47 GPa (black diamonds) and data collected at high-temperature from 30 to 60 GPa (coloured diamonds) b) Relative error between the volume calculated with the thermal EoS and the volume measured on each diffractograms. The colour scale corresponds to the measured temperatures in K.

By comparing our P-V-T data to other thermal equation of states, we extend the CaTiO<sub>3</sub> dataset to higher pressure and temperature and find a good agreement with other perovskite structures (Table 3). Our results on the thermal equation of state are comparable to thermoelastic parameters from other CaTiO<sub>3</sub> perovskite studies (Guemou et al. 2010, Webb et al. 1999, Kung & Rigden 1997, Fischer et al. 1993) done with different techniques (i.e. ultrasonic interferometer, single crystal XRD in LH-DAC and powder XRD in LH-DAC) and extend the studied pressure range. The bulk modulus obtained in the present study is slightly higher but in good agreement with other studies (Webb et al. 1999). Webb et al. (1999) found the same  $dK/dT$  as in the present study; however, they refined their thermal equation of state with constant thermal expansion ( $\alpha_0$ ) at ambient pressure whereas we include a temperature dependence term ( $\alpha_0$  and  $\alpha_1$ ) for a better fit. When refined with a constant thermal expansivity at 1 bar for comparison, we obtain a value of the same order ( $\alpha=3.80 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) as in Webb et al. (1999). Compared to other titanate perovskites (such as SrTiO<sub>3</sub> or BaTiO<sub>3</sub>) (Guemou et al. 2010, Pruzan et al. 2002, Webb et al. 1999, Fischer et al. 1993), CaTiO<sub>3</sub> is less compressible than SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub>, which can be at first order a consequence of the cation size.

	$V_0$ (cm <sup>3</sup> /mol/f.u.)	$K_0$ (Gpa)	$K'_0$	$dK/dT$ (GPa K <sup>-1</sup> ) <sub>1</sub>	$\alpha_0$ (10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> )	$\alpha_1$ (10 <sup>-8</sup> K <sup>-2</sup> )
<b>CaTiO<sub>3</sub></b>						
This study	33.62 (7) <sup>a</sup>	180.6 (4)	4 (fixed)	-0.022 (1)	3.25 (5)	1.3 (1)
Guennou (2010)	33.62 (7)	181.0 (6)	4 (fixed)	-	-	-
Webb (1999)	33.82	172.1 (10)	6.09 <sup>b</sup>	-0.0225 (7)	3.87	-
Kung (1997)	34.17 (2)	175	5.78	-	-	-
Fischer (1993)	33.87	177 (3)	5.1 (8)	-	-	-
<b>SrTiO<sub>3</sub>*</b>						
Guennou (2010)	35.93 (1)	165 (3)	6.4 (8)	-	-	-
Webb (1999)	35.89	172.0 (1)	5.36 <sup>b</sup>	-0.031 (1)	3.23 (2) <sup>c</sup>	-
Fischer (1993)	35.87	178.8 (46)	4.31 (1)	-	-	-
<b>BaTiO<sub>3</sub>**</b>						
Pruzan (2002)	38.72	135	6.4	-	-	-
Fischer (1993)	38.74	139.2 (31)	9 <sup>d</sup>	-	-	-
<b>MgSiO<sub>3</sub></b>						
Tange (2012)	24.45 (fixed)	256.7 (15)	4.09 (6)	-	-	-
Ricolleau (2009)	24.69 (fixed)	245 (1)	4 (fixed)	-0.036 (1)	3.19 (17)	0.88 (16)
Fiquet (2000)	24.43 (1)	259.5 (9)	3.69 (4)	-0.017 (2)	2.18 (12)	0.11 (8)
<b>CaSiO<sub>3</sub></b>						
Ricolleau (2009)	27.46 (fixed)	244 (1)	4 (fixed)	-0.035 (2)	3.06 (19)	0.87 (18)
Shim (2000)	27.45 (3)	236 (4)	3.9 (2)	-0.028 (11)	2.2 (3)	-

<sup>a</sup> From Guennou et al. (2010) – Room temperature DAC with x-ray diffraction.

<sup>b</sup> From Fischer et al. (1993) – Extrapolated from 500 MPa. Piston cylinder apparatus and ultrasonic interferometric technique.

<sup>c</sup> From de Ligny & Richet (1996) – Calorimetry and energy-dispersive x-ray diffraction.

<sup>d</sup> From Fischer & Polian (1987) – Brillouin scattering in DAC.

\* Data for the cubic phase (0-10 GPa)

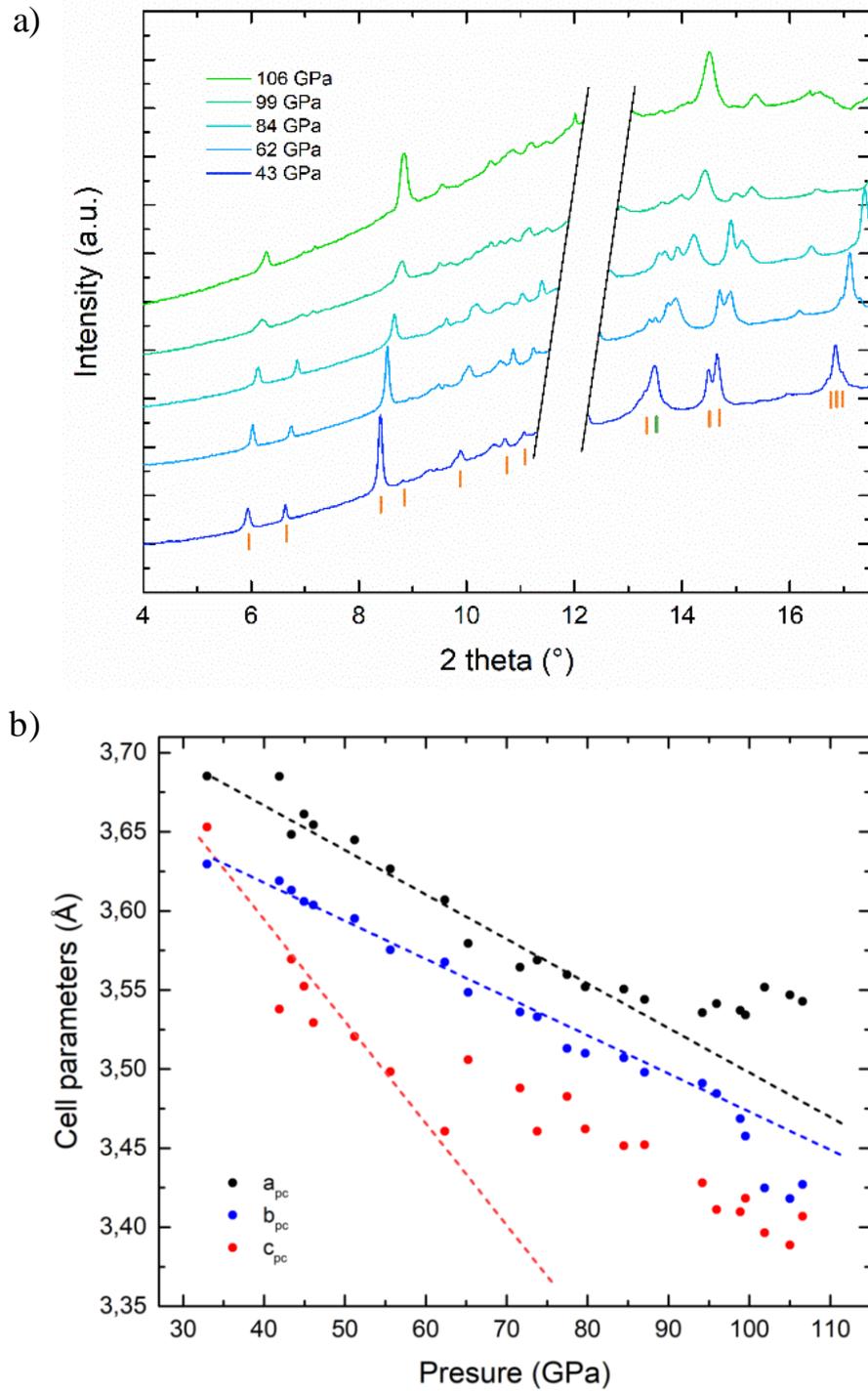
\*\* Data for the tetragonal phase (0-2 GPa)

**Table 3:** Thermal equation-of-state parameters of different titanate, bridgmanite and calcium silicate perovskite.

Importantly, when compared to other perovskite structures present in the Earth mantle (*i.e.*, MgSiO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>) (Tange et al. 2012, Ricolleau et al. 2009, Fiquet et al. 2000, Shim et al. 2000), CaTiO<sub>3</sub> is more compressible but its compressibility diminishes less than MgSiO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub> as temperature increases.

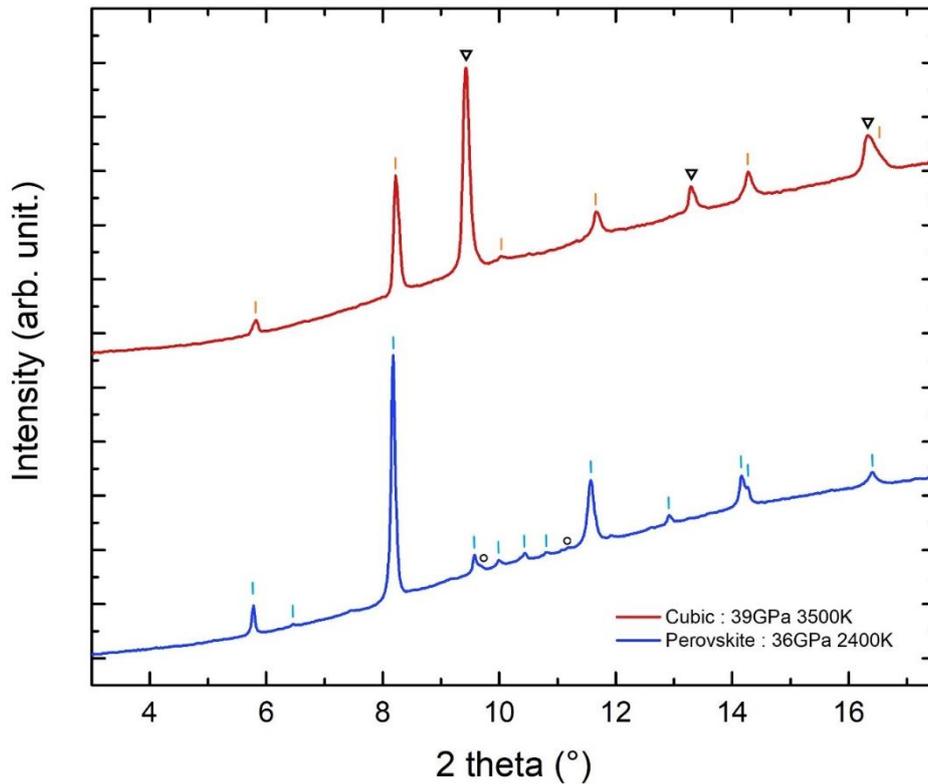
### 3.2 Orthorhombic and cubic perovskite structures of CaTiO<sub>3</sub>

At ambient pressure and high temperature, the orthorhombic *Pbnm* phase of  $\text{CaTiO}_3$  is stable up to 1500K ( $\pm 30\text{K}$ ) (Naylor & Cook, 1946; Guyot et al., 1993; Redfern, 1996; Yashima & Ali, 2009) and further transforms into a cubic phase (space group *Pm-3m*) at higher temperature. At ambient temperature and high-pressure, Guennou et al. (2010) observed that the *Pbnm* structure was stable at least up to 60 GPa, a pressure range that we have extended up to 110 GPa in the present study (Figure 2a). However, we observe a discontinuity in the compression behaviour of the orthorhombic perovskite *Pbnm* structure between 60 GPa and 90 GPa with a change in slopes of the evolution of the unit cell parameters as a function of pressure (Figure 2b). Each cell parameter was obtained from a LeBail fit to our diffractograms using the FullProf software. In figure 2b, cell parameters are presented in a pseudo-cubic lattice geometry for easier comparison. This discontinuity in compression cannot be ascribed to non-hydrostaticity in the Ne pressure medium which has no reported rheological nor phase change in this pressure range, but rather reveals a change in compression mechanism, possibly associated to a thermodynamic path that progressively drives the perovskite structure outside its stability field. At room-temperature though, it is likely that energetic barriers cannot be easily overcome to reach a new thermodynamic stable state. Up to 60 GPa in Figure 2b,  $\text{CaTiO}_3$  is still stable. Above 90 GPa, a axis becomes almost incompressible. Also, b axis remains constant on nearly the whole compression up to 100 GPa. However, it is clear that c axis experiences a change in compression above 60 GPa. It is striking to note that these changes in the compression slopes correspond to pressures at which a major transition is observed in  $\text{CaTiO}_3$  at high pressure and temperature (see below). Such behaviour has been described in other systems: a strongly distorted metastable phase is described for instance in cold compressed forsterite (Finkelstein et al., 2014).



**Figure 2:** a) Room temperature X-ray diffraction patterns of CaTiO<sub>3</sub> perovskite as a function of pressure with peak positions indicated in orange; the Ne pressure medium peak is marked in green and main peaks are masked so as to evidence details among lower intensity reflections; b) Room-temperature CaTiO<sub>3</sub> cell axis evolution as a function of pressure. Cell parameters are recalculated within a pseudo-cubic cell from the *Pbnm* structure where  $a_{pc}=a_{pv}/\sqrt{2}$ ,  $b_{pc}=b_{pv}/\sqrt{2}$ ,  $c_{pc}=c_{pv}/2$  (pc: pseudo-cubic; pv: perovskite). The straight dotted lines are guide to the eye to evidence the change in the compression behavior.

The structure of the orthorhombic *Pbnm* perovskite is made of tilted  $\text{TiO}_6$  octahedra and of strongly distorted  $\text{CaO}_{12}$  dodecahedral sites. It is known from many studies (Glazer, 1972; Andrault & Poirier, 1991; Angel et al., 2005) that tilt and distortions change as a function of pressure and temperature and that the orthorhombic structure tends to transform to a cubic structure with increasing temperature. At pressure below 60 GPa, as temperature increases, we indeed observe a transformation of the *Pbnm* orthorhombic  $\text{CaTiO}_3$  perovskite into a more symmetric cubic structure (Figure 3). However, in most diffraction patterns, we still detect relics of the orthorhombic structure mixed with the cubic phase. These relics are seen in the form of a doubling of the peaks corresponding to the cubic phase with no appearance of the orthorhombic peaks between  $2.5 \text{ \AA}$  ( $10^\circ 2\theta$ ) and  $1.9 \text{ \AA}$  ( $11.5^\circ 2\theta$ ) and can be attributed to a gradient of temperature during the experiment. A tetragonal phase (*I4/mcm*) has been reported in literature (e.g., Guyot et al., 1993; Redfern, 1996; Yashima & Ali, 2009) at intermediate temperatures between orthorhombic and cubic phases. Its restricted temperature stability range may however explain why it was not observed in the present study. According to Redfern (1996) or Yashima & Ali (2009), the existence of a tetragonal phase (*I4/mcm*) between the perovskite and the cubic domain is shown in the diffractograms by the disappearance of the *Pbnm* reflections 120, 210, 121 and 103 in the d-spacing range between  $2.37$  and  $2.10 \text{ \AA}$ , which only leaves the 211 reflection. It is clear from our diffractograms that the 211 reflection was never observed, so we conclude that either the tetragonal phase only exists in a narrow range of temperature that we missed here, or alternatively that the tetragonal domain no longer exists at high pressure. A similar transition detailed by Komabayashi et al. (2007) is observed in  $\text{CaSiO}_3$  perovskite which transforms to a *Pm3m* cubic phase, from a *I4/mcm* tetragonal phase, with a slightly positive  $dT/dP$  slope ( $1.1 \text{ K/GPa}$ ) and at relatively low temperature ( $\approx 500 \text{ K}$ ) compared to  $\text{CaTiO}_3$  in the same range of pressure. The study also shows that the incorporation of aluminium stabilizes the tetragonal phase to higher temperature (Kurashina et al. 2004). Thomson et al. (2019) found the same stabilization process with the incorporation of titanium in  $\text{CaSiO}_3$  which brings an interesting analogy between  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaSiO}_3$ .



**Figure 3:** Orthorhombic perovskite to cubic structure transition. At the bottom, the perovskite (blue ticks) diffractogram with open circles corresponding to the platinum reflections. On top, the diffractogram of the cubic phase (orange ticks) with open triangles corresponding to the KCl reflections.

By comparing the measured unit cell parameters of the cubic perovskite phase of  $\text{CaTiO}_3$  and those calculated using the thermal equation of state of the orthorhombic perovskite, we found that the cubic phase is slightly smaller than the  $Pbnm$  phase extrapolated at these temperatures. Indeed, the difference between the calculated and measured volume of the cubic phase, using the perovskite thermal equation of state in the same condition, is around -8% in volume (Table S1).

### 3.3 Melting curve

Several studies have attempted to determine the melting temperature of  $\text{CaTiO}_3$  at ambient pressure providing estimates ranging between 2188 K and 2262 K (Coughanour et al., 1954; DeVries et al., 1954; R. S. Roth, 1958, Jongejean & Wilkins, 1970; V. Daněk & I. Nerád, 2002). To anchor the melting curve at 1 bar, we have retained the value provided by Coughanour et al., i.e. 2188 K which was also selected by Robie et al. 1978.

In [Figure 4](#), we present the fitted solid-liquid line using two models for comparison, one from [Kraut & Kennedy, 1966](#) and one from [Simon, 1937](#).

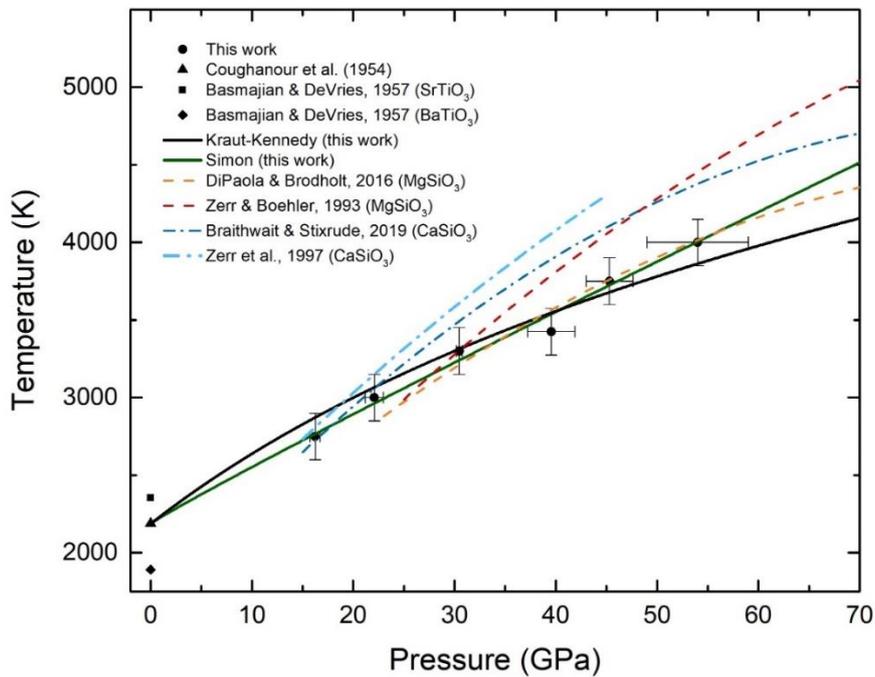
(17)

$$T_m = 2188 * \left[ 1 + 4.23 * \left( \frac{\Delta V}{V_0} \right) \right] \quad (\text{Kraut - Kennedy})$$

(18)

$$Pm = 65.66 * \left[ \left( \frac{T_m}{T_0} \right)^{1.05} - 1 \right] \quad (\text{Simon})$$

Residuals of the two fits are given in [Table S2](#).



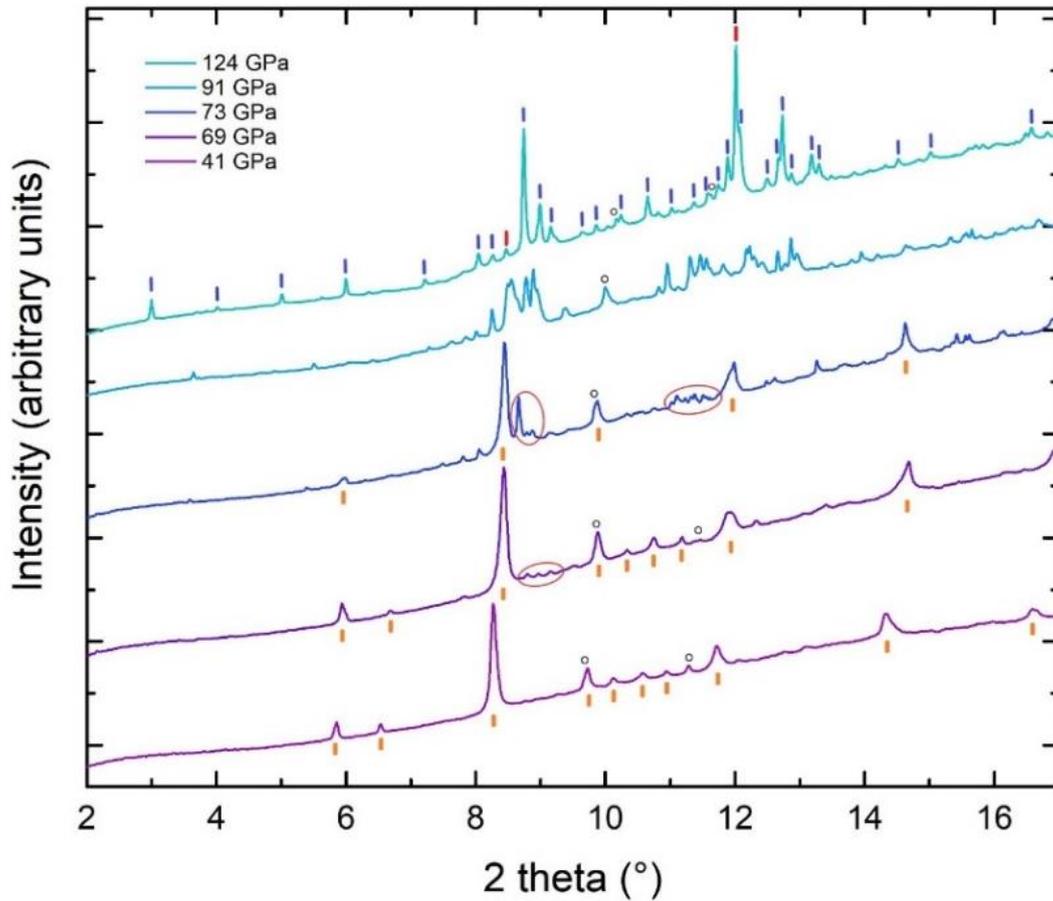
**Figure 4:** Our melting curve of  $\text{CaTiO}_3$  plotted along with melting curves of  $\text{CaSiO}_3$  and  $\text{MgSiO}_3$  for comparison. The study from Zerr & Boehler (1993) and Zerr et al. (1997) have been also performed with DAC experiments, while the study from DiPaola & Brodholt (2016) and Braithwaite & Stixrude (2010) are from atomistic simulations. The black circular dots are our experimental data and the green and black lines are Simon's and Kraut-Kennedy's fits of our data points. The data at ambient pressure come from Coughanour et al. (1954) for  $\text{CaTiO}_3$  and from Basmajian & DeVries (1957) for  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$ .

Those melting results are compared with published experimental or calculated melting curves of  $\text{MgSiO}_3$  ([Zerr & Boehler, 1993](#); [DiPaola & Brodholt, 2016](#)) and  $\text{CaSiO}_3$  ([Zerr et al., 1997](#); [Braithwaite & Stixrude, 2019](#)) silicate perovskites. As shown in [Fig. 4](#), in the pressure range between 20 and 60 GPa, the melting curve of bridgmanite determined using a liquid-solid

interface atomistic simulations (DiPaola & Brodholt, 2016) is indeed very close to the experimental melting curve of CaTiO<sub>3</sub>. However, the experimental data from Zerr & Boehler (1993) suggest a different behaviour of MgSiO<sub>3</sub> with a steeper slope and higher melting temperatures. CaSiO<sub>3</sub> perovskite has a higher melting temperature than other perovskites and it has been determined both experimentally using CO<sub>2</sub> LH-DAC (Zerr et al., 1997) and using DFT calculations (Braithwaite & Stixrude, 2019). Experimental slopes of melting curves of MgSiO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub> appear steeper than in CaTiO<sub>3</sub>. Unfortunately, to our best knowledge, no other melting studies on titanates (i.e., BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, MnTiO<sub>3</sub>) at high pressure and temperature have been conducted. Therefore, the present work provides the first insights on the melting behaviour of titanate perovskites. One can notice that the melting temperature of SrTiO<sub>3</sub> at ambient pressure is higher than that of CaTiO<sub>3</sub>.

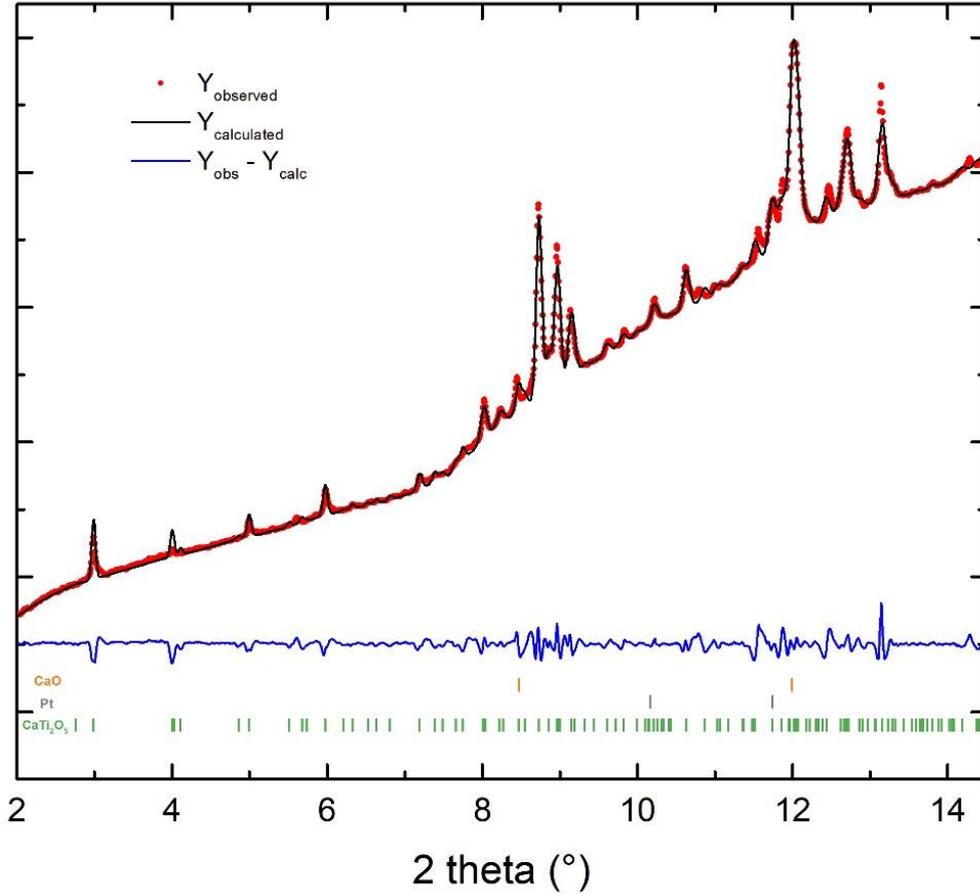
### 3.4 Dissociation and higher-pressure phases

At pressures exceeding 50-60 GPa, x-ray diffraction patterns of CaTiO<sub>3</sub> perovskite drastically change upon heating (Figure 5), which suggests a transition to another phase or an assemblage of new phases. We first analysed the high pressure diffractograms ranging from 90 to 170 GPa which showed no traces left of the former *Pbnm* orthorhombic initial perovskite structure. We used the tool DICVOL (Louër & Boulif, 2004) in the FullProf Suite to test several possible structures (space groups *Pmmm*, *Pnma*, *P2<sub>1</sub>/m*, *P2<sub>1</sub>/c*, *Pcca*, etc). We also tried to index those diffractograms with a post-perovskite CaIrO<sub>3</sub>-type *Cmcm* phase, as observed for instance in MgSiO<sub>3</sub>, but we could not find any satisfactory match with the data. We also extended our research by testing other structures found in high-pressure ABX<sub>3</sub> systems before or after dissociation (cotunnite, brookite, baddeleyite, pseudobrookite, stibnite, CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, SrSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>P, etc) but again, without any satisfying results. The best fit was obtained using a *P2<sub>1</sub>/m* space group for all diffractograms over the whole pressure range including high temperature and quenched to ambient temperature data. This lattice volume is of around 300 Å<sup>3</sup>. This volume is much larger than any unit cell volumes of CaTiO<sub>3</sub> extrapolated to those conditions ( $\approx 170 \text{ \AA}^3$ ), thus indicating that the stoichiometry is different from CaTiO<sub>3</sub>. Along these lines, this volume of 300 Å<sup>3</sup> would perfectly match a stoichiometric volume of CaO + CaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in those conditions.



**Figure 5:** Examples of diffractograms at pressures from 41 to 124 GPa showing the evolution from pure  $\text{CaTiO}_3$  at low pressures (orange ticks) to  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  (blue ticks) +  $\text{CaO}$  (red ticks) mixture at the highest pressures. Open black circles represent the platinum. Open red circles show regions where new reflections are first observed, until we observe the full crystallisation of  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  mixed with  $\text{CaO}$  at pressures above 100 GPa.

In all high-temperature diffractograms at pressures above 90 GPa, two reflections are also consistent with a  $\text{CaO}$ - $B2$  phase, according to the equation of state for  $B2$ -phase of  $\text{CaO}$  (Yamanaka et al., 2002) corrected for temperatures. One example of the refinement is given in Figure 6, where the two co-existing phases can be identified in that pressure domain.



**Figure 6:** Full profile LeBail fit of a high-pressure diffraction pattern recorded at 122 GPa and 2900 K (series #2, Table 1). The green ticks correspond to  $P2/m$ - $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  structure ( $a=7.78 \text{ \AA}$ ,  $b=5.36 \text{ \AA}$ ,  $c=7.18 \text{ \AA}$  and  $\beta=91.24^\circ$ ), the orange ticks to  $B2$ - $\text{CaO}$  ( $a=2.53 \text{ \AA}$ ) and the grey ticks correspond to the platinum ( $a=3.65 \text{ \AA}$ ).  $\chi^2 = 0.055$

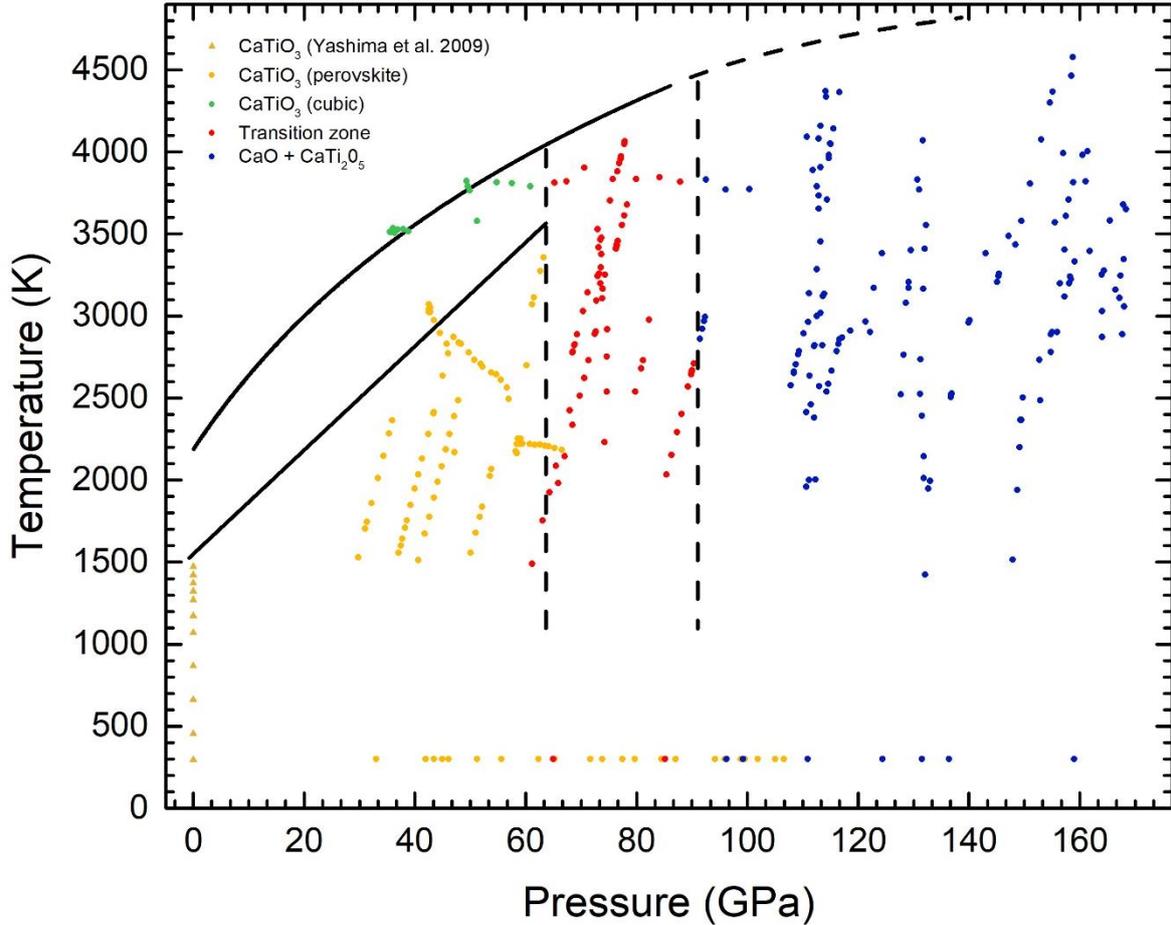
Interestingly enough,  $\text{CaO}$  transforms from  $\text{NaCl-}B1$  to  $\text{CsCl-}B2$  structures at around 60 GPa at 300 K (Richet et al. 1988, Yamanaka et al. 2002), which corresponds to the pressure under which  $\text{CaTiO}_3$  starts to transform into the  $P2/m$  phase. Accordingly, we think the dissociation is likely driven by the change in structure of  $\text{CaO}$ .

Following these observations reinforced by an analogy with Wu et al. (2009) who have suggested dissociation of a  $\text{FeTiO}_3$  perovskite into  $(\text{Fe}_{1-\delta}, \text{Ti}_\delta)\text{O}$  and  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Ti}_{2-\delta}\text{O}_5$ , we propose that above 60-70 GPa and at high temperature,  $\text{CaTiO}_3$  indeed breaks down into  $\text{CaO}$  ( $B2$ ) and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  instead of going through a pPv phase, following the dissociation reaction:

(19)



To validate this hypothesis, we notice that in addition to those of the  $P2/m$  phase and of  $B2$  -  $\text{CaO}$ , we cannot observe any diffraction line of  $\text{TiO}_2$  (Figure 7).



**Figure 7: CaTiO<sub>3</sub> phase diagram.** Yellow points stand for the CaTiO<sub>3</sub> orthorhombic perovskite phase; data from Yashima et al. (2009) at ambient pressure and up to 1500 K are also represented (yellow triangles). The cubic phase is represented by the green dots. Red symbols mark the transition zone where we have a mixture of CaTiO<sub>3</sub>, CaO and CaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> while the blue ones stand for the high-pressure domain with CaO and CaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> only. The melting curves (black solid lines) corresponds to our fitted data and the dashed line at the end of the melting line is an extrapolation of the solid-liquid limit of the perovskite. Each pressure condition was measured either with KCl ( $V_0 = 54.5 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}$ ,  $K_0 = 17.2 \text{ GPa}$ ,  $K'_0 = 5.89$ ,  $\alpha K_T = 0.00224 \text{ GPa/K}$ ), platinum ( $V_0 = 60.38 \text{ \AA}^3$ ,  $K_0 = 273 \text{ GPa}$ ,  $K'_0 = 5.2$ ,  $\Theta_0 = 230 \text{ K}$ ,  $\gamma_0 = 2.7$ ,  $q = 1.1$ ) or with the thermal EoS or gold ( $V_0 = 67.85 \text{ \AA}^3/\text{f.u.}$ ,  $K_0 = 167 \text{ GPa}$ ,  $K'_0 = 5.9$ ).

This dissociation of the perovskite CaTiO<sub>3</sub> without going through a post-perovskite phase is an important experimental demonstration of the importance of simple oxides for the thermodynamic evolution of ABX<sub>3</sub> systems. Tsuchiya et al. (2015) predicted a new Fe<sub>2</sub>P-type phase for cotunnite-SiO<sub>2</sub> around 0.9 TPa which could impact ABX<sub>3</sub> structures by favoring their dissociations in the silicate mantles (MgSiO<sub>3</sub>, CaSiO<sub>3</sub>) of super-Earths. Also, there is still no evidence of a CaIrO<sub>3</sub>-type post-perovskite phase in CaSiO<sub>3</sub> up to 149 GPa (Fujino et al. 2009). Though, the appearance of such a complex oxide as CaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is a transformation that has

similarities with the prediction made for  $\text{MgSiO}_3$  and the stabilization of  $\text{MgSi}_2\text{O}_5$  at extreme conditions, according to [Umemoto et al. \(2011, 2017\)](#).

In every high-pressure transition from a perovskite to a post-perovskite phase or to an assemblage containing oxides, a negative volume variation of around 1-2% has been observed (e.g., [Hirose et al., 2005 and references therein](#)). Considering the stoichiometry of equation (19), the volume of  $\text{CaTiO}_3$ , extrapolated to high-pressure and high-temperature ( $\approx 164\text{\AA}$ ), is slightly higher than that of  $\frac{1}{2}\text{CaO} + \frac{1}{2}\text{CaTi}_2\text{O}_5$  ( $\approx 156\text{\AA}$ ) in the same conditions. Using our high-pressure high-temperature equation of state of  $\text{CaTiO}_3$  and that of  $\text{CaO}$  as B2 ([Yamanaka et al., 2002](#)), we infer that the volume variation of reaction (17) is between -1% and -5% depending on the temperature. Although a high-pressure polymorph of  $\text{CaTiO}_3$  with  $\text{CaIrO}_3$  structure was predicted by first-principles calculations ([Xu et al., 2015](#)), the results of the present experimental study suggest that breakdown according to reaction (8) bypasses the expected post-perovskite phase and that dissociation to two other phases is favoured.

Between 60 and 90 GPa, the  $\text{CaTiO}_3$  perovskite structure can still be recognized in our patterns in coexistence with an assemblage of  $\text{CaO}$ -B2 and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$ - $P2/m$ . The  $\text{CaTiO}_3$  reflections weaken while the reflections attributed to  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  grow with increasing pressure. In this transition pressure range, however, few peaks remain unidentified. They could be due to yet unidentified defect structures derived from  $\text{CaTiO}_3$  perovskite, in a manner possibly similar to those reported in  $\text{MgSiO}_3$  by [Tschauner et al. \(2008\)](#). Another important aspect of this transition mechanism is the effect of temperature on the dissociation process given in equation (17). At ambient temperature, the cold compression of  $\text{CaTiO}_3$  is unable to overcome energy barriers needed to drive the transition into  $\text{CaO}$  and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$ . We observe instead a change in the compression regime of the lattice parameters. As temperature is increased, the main peaks of the  $P2/m$  phase start to appear but this new phase still coexists with  $\text{CaTiO}_3$  perovskite probably for kinetic reasons over a 30 GPa pressure range.

Other authors have also addressed the complexity of different transition processes in  $\text{ABO}_3$  compounds. [Wu et al. \(2009\)](#) have shown that ilmenite  $\text{FeTiO}_3$  goes through a perovskite phase but then dissociates into a wüstite-type  $(\text{Fe}_{1-\delta}, \text{Ti}_\delta)\text{O}$  and a monoclinic  $C2/c$   $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Ti}_{2-\delta}\text{O}_5$  structure, thus omitting the post-perovskite phase. Interestingly, the low-pressure structure of the ferro-pseudobrookite ( $\text{FeTi}_2\text{O}_5$ ) is orthorhombic with a  $Cmcm$  space group, the same space group as  $\text{MgSiO}_3$  with  $\text{CaIrO}_3$  post-perovskite structure. More recently, [Akaogi et al. \(2016\)](#) proposed a dissociation of  $\text{FeTiO}_3$  into  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{TiO}_2$  or  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 + \text{FeTi}_2\text{O}_5$  depending on the temperature. They also highlighted the dissociation process of  $\text{ZnTiO}_3$  ([Akaogi et al. 2015](#))

where the ilmenite structure transforms into a perovskite and then dissociates directly into its simpler oxides with a rocksalt-type ZnO and a baddeleyite-type TiO<sub>2</sub>. [Kojitani et al. \(2005\)](#) studied the dissociation of SrSiO<sub>3</sub> into Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and SrSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 16 GPa and proceeded with a Rietveld analysis of the obtained species. In 2010, [Okada et al. \(2010\)](#) found in MnTiO<sub>3</sub> the same process of decomposition as shown in the present study for CaTiO<sub>3</sub> but with an orthorhombic MnTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structure with lattice parameters indeed close to those of FeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from [Akaogi et al. \(2016\)](#). In addition, [Kondo et al. \(2000\)](#) described a high-pressure phase transition in MnO from *BI* to a distorted *BI* at 30 GPa, which echoes with the dissociation of MnTiO<sub>3</sub> into MnO and MnTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

These data show that titanates tend to dissociate more easily without going through a post-perovskite phase whereas germanates adopt more easily post perovskite phases. ([Ito & Matsui, 1979](#)). [Tateno et al. \(2006\)](#) describe a transition from perovskite to a CaIrO<sub>3</sub>-type post-perovskite phase in MnGeO<sub>3</sub> at 60 GPa and 1800 K, exactly the same process as in MgGeO<sub>3</sub> at 63 GPa and 1800 K ([Hirose et al., 2005](#)). More recently, ZnGeO<sub>3</sub> also joined the Pv-pPv transition group with a similar process as MgSiO<sub>3</sub> as it transforms around 114 GPa ([Yusa et al., 2014](#)). In 2017, However, [Dutta et al.](#) triggered the dissociation of FeGeO<sub>3</sub> into FeO and GeO<sub>2</sub> at high temperature without adopting a pPv structure, following the same transition path as in FeSiO<sub>3</sub> ([Dutta et al., 2017](#)).

Based on those literature observations and on the experimental data of the present study, we thus confirm that when chemical bonding characteristics are met as it is the case in titanates, ABO<sub>3</sub> systems often break down into different oxides compounds. As the dissociation of CaTiO<sub>3</sub> (Pv) without transition to a post-perovskite phase is a phenomenon that has already been seen in other ABO<sub>3</sub> systems, it further brings us to the conclusion that this type of transition is common, especially in ATiO<sub>3</sub> systems ([table 4](#)). Moreover, according to [Akaogi et al. \(2016\)](#) (and references therein), it seems that the titanate perovskites do not transform into post-perovskite but instead dissociate into oxides, a behaviour seemingly related to a small degree of covalency of Ti-O bonds.

Material	Pressure	geometry	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	V (Å <sup>3</sup> )
CaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	120 GPa	Monoclinic <i>P2/m</i>	7.776	5.362	7.167	91.29	298.75
	155 GPa	Monoclinic <i>P2/m</i>	7.662	5.268	7.049	91.422	284.43
NaMg <sub>2</sub> F <sub>5</sub> (Dutta, 2019)	88 GPa	Monoclinic <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	5.618	4.977	7.729	89.23	197.08
	137 GPa	Monoclinic <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	5.423	4.732	7.312	89.2	187.62
FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Akaogi, 2016)	31 GPa HT°	Orthorhombic	8.567	5.753	5.257	-	259.10
MnTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Okada, 2010)	61 GPa HT°	Orthorhombic	8.263	5.743	5.179	-	245.77
FeTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Wu, 2009)	40 GPa HT°	Monoclinic <i>C2/c</i>	10.135	4.305	10.023	141.48	272.37
SrSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Kojitani, 2005)	16 GPa HT°	Orthorhombic <i>Cmca</i>	5.239	9.280	13.441	-	653.47

**Table 4:** Comparison of the AB<sub>2</sub>X<sub>5</sub> structures and lattice parameters.

#### 4 Implications for planetary interiors

The study of analogue perovskites, particularly of (Al,Fe)-bearing bridgmanite is of first importance to understand the inner structure and dynamics of the Earth and of larger Earth-like exoplanets. The understanding of processes of structural transition under high pressure and high temperature contributes to broaden our knowledge on the dynamical behaviour of those systems and potential heterogeneities in the rocky mantles of the Earth-sibling planets. The dissociation of the perovskite species, such as shown in CaTiO<sub>3</sub>, could have a major impact on the deep mantle structures, resulting in the possibility of more complex multi-layered mantles. The structural changes described here and stability conditions of CaTiO<sub>3</sub>, as well as other perovskites (ATiO<sub>3</sub>, AGeO<sub>3</sub>, ASiO<sub>3</sub>), provide interesting hints on the analogue processes, which in magnesium and calcium silicates are likely to occur at TPa pressures, a regime under which precise experimental measurements are so far impossible.

Indeed, Umemoto et al. (2011) predicted by atomistic calculations a dissociation of MgSiO<sub>3</sub> into MgO and MgSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phase with a *P2<sub>1</sub>/c*-type structure at pressures of the order of 900 GPa. Tsuchiya & Tsuchiya (2015) predicted the dissociation of CaSiO<sub>3</sub> and MgSiO<sub>3</sub> into

their corresponding oxides, with the change in structure of  $\text{SiO}_2$  as a possible cause, which echoes with the dissociation of  $\text{CaTiO}_3$  likely favored by the  $\text{CaO}$  *B1-B2* transformation.

To summarize, the decomposition of several perovskites (titanates, germanates and silicates) under pressure is often observed as a combination of their simplest constitutive oxides ( $\text{AO}$  and  $\text{BO}_2$ ). However, a thorough examination of the literature reveals more complex oxides on this path. With  $\text{CaTiO}_3$ , these transformations and dissociations can be observed in a pressure range accessible to accurate experimental studies which could usefully shed light on certain aspects of the evolution of  $\text{MgSiO}_3$  or  $\text{CaSiO}_3$  compounds in exoplanets.

## 5 Conclusion

In conclusion, we explored the phase diagram of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite up to 170 GPa and 4500 K. We measured the thermal equation of state in the stability domain of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite. We also measured the melting curve of this perovskite up to 55 GPa. At higher pressures and temperatures, at odds with what has been predicted by theoretical calculations, we show that  $\text{CaTiO}_3$  does not transform into a post-perovskite  $\text{CaIrO}_3$  but instead dissociates into *B2*- $\text{CaO}$  and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$ . The transition process starts at 60 GPa and is spread over a large range of pressure. The transition toward *B2*- $\text{CaO}$  and  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  is complete at pressures around 100 GPa.

Strengthening knowledge of the evolution of  $\text{ABX}_3$  structures at high pressures is of first importance to infer the mineralogical state of exoplanetary mantles. We propose that future studies of the  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  phase discovered in this work in a pressure range amenable to precise experimental studies will provide insights into exoplanetary ultra-high pressure phenomena that are still beyond reach of experimental mineral physics studies.

## Acknowledgments

We would like to thank Lucas Maurice for a first report of the experimental dataset and raw diffraction pattern, Benoit Baptiste for his help and advice about X-ray pattern refinements and structural identification. B. Truffet, G. Fiquet, G. Morard, M.A. Baron, F. Miozzi and M. Harmand have received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement 670787). The datasets are available in the following repository in Mendeley Data: <http://dx.doi.org/10.17632/nmkzfc dh75.2>

## 2.5 Conclusion et perspectives

Grâce à cette étude, nous avons complété le diagramme de phase de  $\text{CaTiO}_3$  jusqu'à 170 GPa et 4500 kelvins. Nous avons également établi l'équation d'état thermique de la phase pérovskite ainsi que sa courbe de fusion jusqu'à 55 GPa. Nous avons pu mettre en lumière une transition de phase qui n'était pas prédite par la théorie avec une dissociation sur une longue plage de pression de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  en deux espèces : le  $\text{CaO-B2}$  et le  $\text{CaTi}_2\text{O}_5\text{-}P2/m$ .

Cette dissociation à relativement basse pression va permettre d'étudier en détail ce type de processus supposé apparaître à des pressions de l'ordre du terapascal pour des espèces de type  $\text{MgSiO}_3\text{-CaSiO}_3$ . En effet, la prochaine étape serait de réaliser une analyse élémentaire quantitative par MEB-EDX sur la phase de haute pression dissociée afin d'apporter une nouvelle preuve sur la stœchiométrie observée. Un affinement Rietveld apporterait également énormément d'informations sur la structure profonde de  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  et son arrangement atomique. De plus, une expérience de compression statique à température ambiante sur un monocristal de  $\text{CaTiO}_3$  pourrait apporter de plus amples informations sur le blocage de la dissociation dû au manque d'énergie thermique au-delà de 60 GPa.

Ce chapitre montre l'importance et la complexité des systèmes  $\text{ABX}_3$  sous hautes pressions et hautes températures. Cela démontre le besoin d'étudier la thermodynamique de ces espèces pour mieux appréhender et faciliter notre compréhension dans la formation et l'évolution des manteaux de super-Terres.



## Chapitre 3 : Etudes du titanate de calcium $\text{CaTiO}_3$ par compression dynamique

3.1	Introduction.....	89
3.2	Compression dynamique .....	89
3.2.1	Type de compression.....	89
3.2.2	Onde de choc .....	90
3.2.2.1	Description d'une onde acoustique .....	90
3.2.2.2	Formation d'une onde de choc .....	92
3.2.2.3	Relation de Rankine-Hugoniot.....	93
3.2.3	Générer une onde de choc par laser de puissance .....	97
3.2.3.1	Interaction laser-matière.....	97
3.2.3.2	Absorption laser .....	98
3.2.3.3	Transport d'énergie .....	100
3.2.4	Mesure d'équation d'état.....	101
3.2.4.1	Propagation d'un choc à l'interface de deux milieux.....	101
3.2.4.2	Désadaptation d'impédance .....	103
3.2.5	Diagnostics .....	104
3.2.5.1	VISAR.....	105
3.2.5.2	SOP.....	110
3.3	Campagne de tir LULI2000 .....	111
3.3.1	Préparation d'échantillon.....	112
3.3.1.1	Design.....	112
3.3.1.2	Confection des cibles .....	114
3.3.2	Diffraction des rayons X .....	116
3.4	Résultats préliminaires.....	117
3.4.1	Tirs sur les cibles de diffraction .....	117
3.4.2	Tir sur les cibles d'équation d'état .....	121
3.5	Conclusion .....	123

## 3.1 Introduction

Afin d'aller plus loin dans l'étude des transitions de phase de  $\text{CaTiO}_3$  sous hautes pressions et hautes températures, nous avons mené une campagne de compression dynamique par choc laser au LULI2000.

## 3.2 Compression dynamique

### 3.2.1 Type de compression

La compression dynamique est une technique alternative à la compression statique et permet d'atteindre des conditions de pression bien plus élevées (de l'ordre du terapascal) qu'en compression statique en générant une onde de choc à travers un échantillon.

L'une des premières méthodes appliquées par compression dynamique a été l'utilisation d'explosifs chimiques, permettant d'atteindre des pressions de l'ordre du Mbar, ou encore la mise à profit d'essais nucléaires souterrains pour des expériences scientifiques (Ragan 1984, Trumin 1994). La puissance ainsi générée par ces explosions a permis d'atteindre des pressions considérables et d'établir l'équation d'état de plusieurs matériaux. Cependant, la signature du *Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty* en 1996 a mis fin à ce genre d'expériences et a conduit à l'amélioration des techniques par explosion avec le canon à gaz.

La technique du canon à gaz consiste à actionner un piston à l'aide d'une faible charge explosive pour comprimer le gaz contenu dans une chambre. Ce gaz se comprime jusqu'à une pression critique, entraînant la rupture d'une valve le séparant d'un cylindre métallique et ainsi, propulse ce dernier en direction d'un échantillon. Ce système permet une grande précision sur la vitesse de l'impact et donc sur la pression générée à l'intérieur de l'échantillon. Il est possible d'atteindre les quelques dizaines de mégabars grâce à l'orientation unidimensionnelle du tube de l'expérience.

Une autre possibilité de générer de la pression est par confinement électromagnétique, devenu la spécialité du *Sandia National Laboratories* et leur « Z machine ». Un courant de plusieurs méga ampères est délivré sur un temps de quelques nanosecondes à travers un ensemble de fils métalliques de quelques microns de diamètre, placés concentriquement autour d'une cible cylindrique. Au passage du courant, les fils s'ionisent et le plasma ainsi généré est comprimé le long de l'axe cylindrique jusqu'à un point critique. L'énergie cinétique des particules ionisées est alors transformée en énergie électromagnétique sous forme de rayons X

durs, absorbés par la cible en générant un choc à sa surface. Cette méthode est une des techniques utilisées aujourd'hui dans le cadre de la fusion par confinement inertiel.

Enfin, la compression dynamique par choc laser est une technique de plus en plus répandue dans le domaine des sciences de hautes pressions et hautes températures. Il existe aujourd'hui des lasers capables de produire une impulsion de l'ordre du mégajoule tel que le LMJ à Le Barp (33029), qui permet de recréer les conditions de cœurs d'étoiles ou d'armes nucléaires. D'autres lasers de tailles moyennes, tel que le LULI2000 à l'école polytechnique, permettent tout de même d'atteindre des conditions de quelques dizaines de mégabars avec une impulsion proche du kilojoule sur quelques nanosecondes. L'impulsion laser, en impactant la cible, forme un plasma dont la détente crée une onde de choc à travers l'échantillon. C'est en étudiant la matière comprimée par cette onde de choc que l'on peut obtenir des informations sur son état. Cette partie est dédiée à la description physique du phénomène de compression dynamique par choc laser.

## 3.2.2 Onde de choc

### 3.2.2.1 Description d'une onde acoustique

Par définition, une onde est la propagation dans un milieu matériel d'une perturbation qui modifie certaines propriétés physiques sur son passage. Ces perturbations peuvent être d'ordre thermodynamique, telles que la pression  $P$ , la température  $T$  ou la densité  $\rho$  ; ou alors liées au mouvement  $u$  du fluide lui-même. Les équations d'Euler, qui expriment les relations de conservation de la masse, du moment et de l'énergie, décrivent le changement d'état dans un fluide parfait à une dimension :

(2.1)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u) = 0$$

(2.2)

$$\rho \left( \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x}$$

(2.3)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \rho \varepsilon + \frac{\rho u^2}{2} \right) = - \frac{\partial}{\partial x} \left[ \rho u \left( \varepsilon + \frac{u^2}{2} \right) + P u \right]$$

avec  $\rho$  la densité,  $P$  la pression,  $u$  la vitesse fluide et  $\varepsilon$  l'énergie spécifique interne. L'équation (2.1) est l'équation de continuité qui décrit la conservation de la masse, (2.2) est l'équation de mouvement qui décrit la conservation du moment et enfin, (2.3) est l'équation qui décrit la conservation de l'énergie.

Prenons le cas d'un milieu initial doté des composantes  $\rho_0, P_0$  et  $u_0$  constantes. Une onde sonore se caractérise par une légère modification du milieu initial de telle sorte que :

(2.4)

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \ll 1$$

(2.5)

$$P = P_0 + \Delta P \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta P}{P_0} \ll 1$$

(2.6)

$$u = u_0 + \Delta u \quad \text{avec} \quad u_0 = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\Delta u}{c} \ll 1$$

avec  $\Delta\rho, \Delta P$  et  $\Delta u$  la faible variation de densité, de pression et de vitesse respectivement et  $c$  la vitesse de l'onde sonore car le milieu non perturbé est supposé sans vitesse initiale ( $u_0 = 0$ ). Par linéarisation et en assumant que  $P$  est une fonction de  $\rho$ , en appliquant les relations (2.4) à (2.6), les relations (2.1) et (2.2) deviennent :

(2.7)

$$\frac{\partial \Delta\rho}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial \Delta u}{\partial x} = 0$$

(2.8)

$$\rho_0 \frac{\partial \Delta u}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial \rho} \frac{\partial \Delta\rho}{\partial x} = 0$$

Finalement, des équations (2.7) et (2.8) découlent ce qu'on appelle l'équation des ondes sonores :

(2.9)

$$\frac{\partial^2 \Delta\rho}{\partial t^2} - c_s^2 \frac{\partial^2 \Delta\rho}{\partial x^2} = 0$$

où  $c_s$  représente la vitesse de l'onde sonore. L'équation s'exprime également en remplaçant  $\Delta\rho$  par  $\Delta P$  ou  $\Delta u$ .  $c_s$  s'exprime généralement comme la dérivée de la pression par la densité :

(2.10)

$$c_s = \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s^{1/2}$$

De plus, étant donné que tout mouvement dans un fluide considéré parfait est adiabatique et réversible, la vitesse de l'onde sonore est donc calculée à entropie constante (Benuzzi, 1997).

L'équation d'onde admet alors deux solutions :  $f_+(x - c_s t)$  et  $f_-(x + c_s t)$  correspondant à deux propagations d'ondes isentropiques de vitesse  $c_s$  se propageant respectivement dans la direction des  $x$  positifs et négatifs.

### 3.2.2.2 Formation d'une onde de choc

Les équations précédentes décrivent la propagation d'ondes sonores de faible amplitude à travers un fluide parfait proche de l'équilibre. Toutefois, si l'énergie initiale appliquée au milieu atteint une valeur suffisamment élevée, les conditions des relations (2.4) à (2.6) ne sont plus valides et évoluent vers des discontinuités thermodynamiques. Les perturbations ( $\Delta\rho$ ,  $\Delta P$ ,  $\Delta u$ ) s'ajoutent au fur et à mesure que l'onde se propage à travers le milieu. Pour un gaz parfait, on retrouve :

(2.11)

$$c = \left( \frac{\gamma P}{\rho} \right)^{1/2} = c_0 \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{\gamma-1/2}$$

avec  $\gamma$  le coefficient adiabatique. On voit bien que la vitesse de l'onde est proportionnelle à la pression et donc à la densité du milieu. En pratique, cette affirmation est valable aussi bien pour un gaz que pour un milieu liquide ou solide. Prenons comme exemple la figure 3.1 d'une perturbation se propageant uniquement vers la droite (le profil représente la densité mais est identique pour la pression ou la vitesse) :

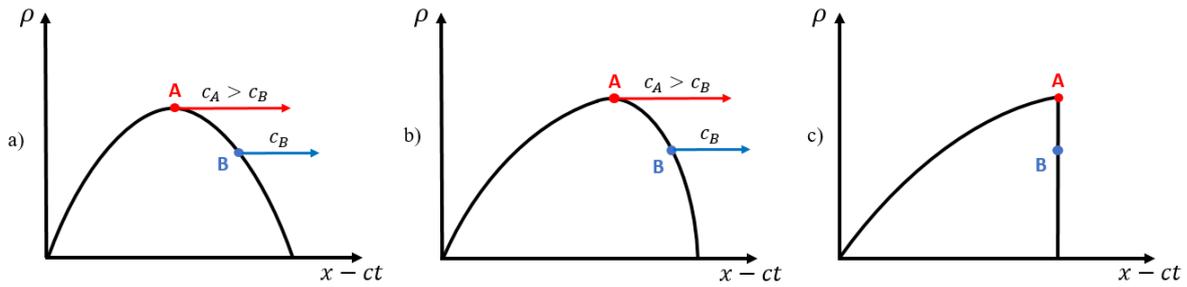


Figure 3.1 : Evolution temporelle d'une onde sonore résultant de la discontinuité des équations. (a) Profil de densité initial à  $t_0$  (b) Raidissement de l'onde de propagation à  $t_1 > t_0$  (c) Discontinuité du profil de densité au niveau du front de choc à  $t_2 > t_1$ . Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014).

Dans le cas (a), le profil de densité est dans son état initial ( $t_0$ ) avec au point A, l'amplitude maximale de l'onde et une densité supérieure par rapport au point B, en amont du sommet.

Dans le cas (b), étant donné qu'une onde se déplace plus vite dans un milieu plus dense, est observé un raidissement de l'onde en amont, avec un rapprochement du maximum d'amplitude vers le point B en termes de distance. Réciproquement, un allongement de l'onde en aval est observé lorsque le milieu est moins dense.

Enfin, dans le cas (c), les densités des points A et B sont identiques et forment une discontinuité avec le milieu en amont : il s'agit de l'onde de choc. Cette onde de choc représente le phénomène en lui-même mais il existe une couche très fine de quelques libres parcours moyens pour un gaz ou de quelques mailles élémentaires pour un solide que l'on appelle front de choc.

### 3.2.2.3 Relation de Rankine-Hugoniot

Considérons un choc unidimensionnel provoqué par un piston sur un fluide caractérisé par les composantes de pression  $P$ , de densité  $\rho$  et d'énergie  $E$ . La figure 3.2 représente l'état en amont et en aval du choc. La matière en aval est considérée dans un état stable non perturbé de pression  $P_0$ , de densité  $\rho_0$  et d'énergie  $E_0$ . L'action du piston implique une mise en mouvement du fluide doté d'une vitesse que l'on notera  $U_p$  ainsi qu'une onde de choc caractérisée par une vitesse  $U_s$ . La matière en aval qui correspond à la zone choquée possède alors des composantes  $P_1$ ,  $\rho_1$  et  $E_1$  différentes de l'état initial.

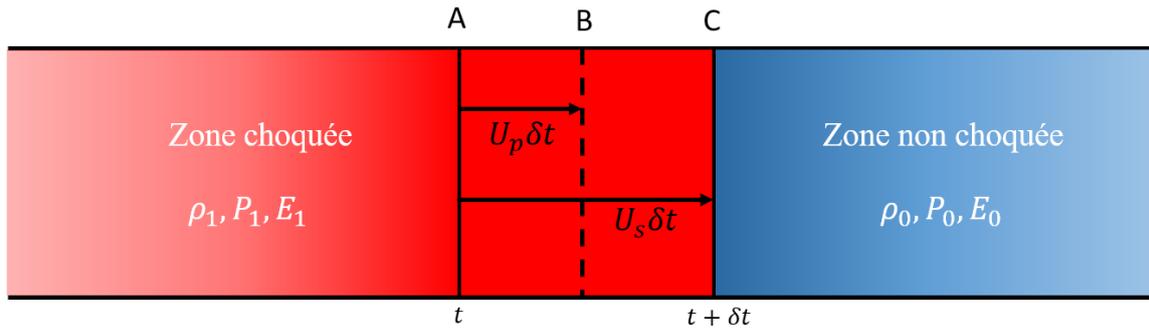


Figure 3.2 : Schéma de la propagation d'une onde de choc à travers un fluide initialement au repos. Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014).

Ces trois grandeurs que sont la pression, la densité et l'énergie des zones non perturbées et choquées sont liées par les relations dites de Rankine-Hugoniot. Elles reposent sur le principe de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

**Conservation de la masse :** Sur la figure 3.2, le choc se déplace à une vitesse  $U_s$  sur un temps  $\delta t$  des points A à C. En considérant la section  $S$  du piston, la masse du volume compris au temps  $t$  et  $t + \delta t$  peut s'écrire sous la forme :

(2.12)

$$m = \rho_0 S d_{AC} = \rho_0 S U_s \delta t$$

De la même façon, le fluide s'est également déplacé avec une vitesse  $U_p$  sur un temps  $\delta t$  des points A à B. La matière se situant entre les points B et C a donc été comprimée et possède une densité  $\rho_1$ . La masse peut alors s'exprimer de la façon suivante :

(2.13)

$$m = \rho_1 S d_{AB} = \rho_1 S (U_s - U_p) \delta t$$

En comparant les équations (2.12) et (2.13) on en déduit alors l'équation de conservation de la masse :

(2.14)

$$\rho_0 U_s = \rho_1 (U_s - U_p)$$

**Conservation de la quantité de mouvement :** D'après la seconde loi de Newton, la dérivée de la quantité de mouvement est égale à la somme des forces extérieures. Dans notre cas la

somme des forces exercées de chaque côté de la matière comprimée s'écrit  $(P_1 - P_0)S$ . De plus, l'impulsion du fluide en mouvement s'exprime de la façon suivante :

(2.15)

$$mU_p = \rho_0 S U_s \delta t U_p$$

On en déduit alors l'équation de conservation de la quantité de mouvement :

(2.16)

$$P_1 - P_0 = \rho_0 U_s U_p$$

**Conservation de l'énergie :** Pour cette dernière équation, la variation d'énergie du système correspond au travail des forces exercées entre les instants  $t$  et  $t + \delta t$ . Le travail des forces s'exprime comme  $P_1 S U_p \delta t$ . L'énergie reçue est composée d'une augmentation de l'énergie interne  $E_1 - E_0$  par unité de masse et de l'énergie cinétique  $1/2 U_p^2$  par unité de masse. On peut alors écrire :

(2.17)

$$P_1 U_p = \rho_0 U_s \left( E_1 - E_0 + \frac{1}{2} U_p^2 \right)$$

En utilisant les relations (2.14) et (2.16) on obtient l'équation de conservation d'énergie :

(2.18)

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} U_p^2 + \frac{P_0 U_p}{\rho_0 U_s}$$

Cette équation peut également s'exprimer sans les composantes de vitesse en considérant le volume spécifique  $V = 1/\rho$ , appelé relation d'Hugoniot :

(2.19)

$$E_1 - E_0 = \frac{1}{2} (P_1 - P_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho_1} \right) = \frac{1}{2} (P_1 - P_0) (V_0 - V_1)$$

Les équations (2.14), (2.16) et (2.19) forment un ensemble que l'on appelle les relations de Rankine-Hugoniot.

Si l'on se place dans le référentiel du front de choc et en intégrant les équations (2.1) à (2.3) sur une épaisseur  $x \rightarrow 0$ , on obtient alors les relations de conservation dans le référentiel de la discontinuité :

(2.20) (2.21) (2.22)

$$\begin{aligned}\rho_1 U_1 &= \rho_0 U_0 \\ P_1 + \rho_1 U_1^2 &= P_0 + \rho_0 U_0^2 \\ E_0 + \frac{P_0}{\rho_0} + \frac{U_0^2}{2} &= E_1 + \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{U_1^2}{2}\end{aligned}$$

avec  $U_0$  et  $U_1$  les vitesses fluides respectivement en amont et en aval du front de choc de façon à ce que  $U_0 = -U_p$  et  $U_1 = -(U_p - U_s)$ .

### Courbe d'Hugoniot

Les relations de Rankine-Hugoniot ont été obtenues sans aucune hypothèse au préalable sur les conditions thermodynamiques du milieu étudié. En réalité, les trois grandeurs thermodynamiques  $(\rho, P, E)$  ne sont pas indépendantes mais reliées entre elles par une équation d'état :

(2.23)

$$f(\rho, P, E) = 0$$

Si cette équation d'état est connue nous disposons alors d'un système de 4 équations et 5 variables inconnues  $(\rho, P, E, U_p, U_s)$  et nous pouvons facilement exprimer, en partant de la relation (2.19), une relation dans le plan  $(P, V)$  qui décrit la courbe d'Hugoniot :

(2.24)

$$P_1 = P_H(V_0, P_0, V_1)$$

Cette courbe décrit l'ensemble des états thermodynamiques finaux accessibles après un choc pour un matériau donné à partir de conditions initiales bien définies. Cette expression – également  $H(V_0, P_0, V_1, P_1) = 0$  – n'est fonction que de deux des trois paramètres thermodynamiques initiaux car l'énergie peut s'exprimer en fonction des deux autres via l'équation d'état du matériau sous la forme par exemple  $E = E(\rho, P)$ .

### 3.2.3 Générer une onde de choc par laser de puissance

#### 3.2.3.1 Interaction laser-matière

Lorsque l'on irradie la surface d'un matériau avec un laser suffisamment intense, l'onde électromagnétique pénètre légèrement la surface sur une profondeur que l'on appelle épaisseur de peau. Les électrons de la zone, alors excités par le champ électrique de l'onde, sont arrachés par collisions multiphotoniques et entrent en collision avec les atomes voisins pour créer une réaction en chaîne d'ionisation. Si l'énergie laser dépasse les  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>, la matière se transforme en plasma fortement ionisé, il s'agit du régime à haut flux. Au fur et à mesure que le plasma se détend, le faisceau laser est de moins en moins absorbé et, à partir de la relation de dispersion d'une onde électromagnétique dans un plasma, on peut montrer qu'il existe une limite d'absorption :

(2.25)

$$k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $\omega$  la fréquence de l'onde électromagnétique et  $\omega_p$  la fréquence plasma notée :

(2.26)

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

avec  $n_e$  la densité électronique,  $m_e$  la masse d'un électron,  $e$  la charge électronique et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. On retrouve alors la densité critique  $n_c$  au-delà de laquelle l'onde électromagnétique n'est plus dispersée dans le plasma mais complètement réfléchi :

(2.27)

$$n_c = \frac{\omega^2 m_e \epsilon_0}{e^2}$$

Cette densité critique permet de distinguer deux zones spécifiques dans le plasma, qui viennent s'ajouter aux zones choquées et non choquées :

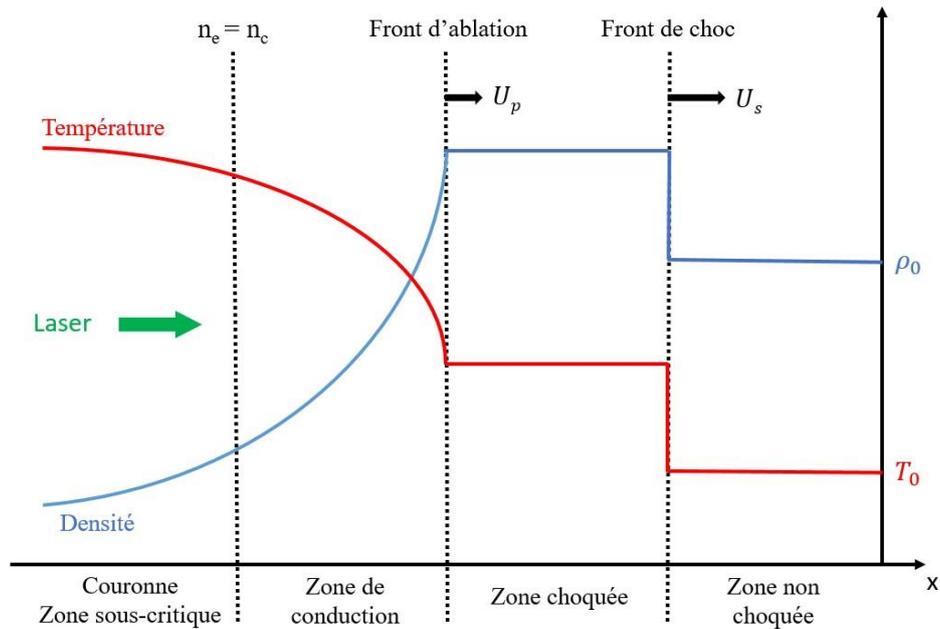


Figure 3.3 : Profils de densité et de température caractéristiques d'un choc laser sur un matériau de numéro atomique  $Z < 10$ . Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoed (2014).

On distingue 4 zones distinctes sur la figure 3.4 :

En premier lieu est observée la matière en aval du choc, non perturbée, de densité  $\rho_0$  et de température  $T_0$ .

Nous trouvons ensuite la matière choquée juste derrière le front de choc, S'ensuit une augmentation très rapide de la température et de la densité, synonyme d'une augmentation de pression significative.

Vient alors le front d'ablation, où la densité du solide est égale à la densité du plasma, et qui caractérise la mise en mouvement du fluide. Il s'agit du début de la zone de conduction, caractérisée par une ionisation croissante du milieu jusqu'à atteindre une densité critique. C'est dans cette région que l'énergie laser est transportée jusqu'aux régions de plus forte densité par conduction thermique et/ou rayonnement X et X-UV.

Enfin, la couronne également appelée la zone sous-critique, démarque la zone dans laquelle le laser est absorbé par le plasma.

### 3.2.3.2 Absorption laser

L'absorption laser s'effectue dans la couronne selon deux processus distincts : l'absorption résonante et l'absorption collisionnelle.

En ce qui concerne l'absorption résonante, des travaux expérimentaux et théoriques (Garban-Labaune et al. 1980, 1982) ont montré qu'elle était négligeable devant l'absorption collisionnelle pour des intensités lasers inférieure à :

(2.28)

$$I_l = \frac{10^{14}}{\lambda(\mu m)^2}$$

ce qui correspond à une intensité laser inférieure à  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> pour un laser de longueur d'onde de 1,024  $\mu$ m. Dans notre cas, la longueur d'onde utilisée est 0,53  $\mu$ m et les intensités sont bien inférieures à cette valeur  $I_l = 3 \cdot 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>. Ce type d'absorption ne sera donc pas traitée.

L'absorption collisionnelle (ou *Bremsstrahlung inverse*) en revanche, est un processus à trois corps correspondant à l'absorption d'un photon lors d'une collision entre un ion et un électron du plasma. L'absorption de l'intensité laser peut s'écrire :

(2.29)

$$\frac{dI_l}{dx} = -\alpha I_l$$

avec  $\alpha$  comme coefficient d'absorption. Il est possible de décrire l'effet de l'onde laser sur le plasma grâce au modèle de Drude-Lorentz qui s'exprime :

(2.30)

$$\alpha = \frac{\nu_{ei} \omega_p^2}{\omega^2 c \mathcal{R}(n) \left(1 + \frac{\nu_{ei}^2}{\omega^2}\right)}$$

avec  $\mathcal{R}(n) = \sqrt{1 - n_e/n_c}$  qui est la partie réelle de l'indice de réfraction et  $\nu_{ei}$  la fréquence de collisions entre les électrons et les ions qui s'obtient à partir de l'équation de Fokker-Planck (Shkarovsky et al. 1967) :

(2.31)

$$\nu_{ei} = 3,6 \frac{Z^2 n_i \ln \Lambda}{T_e^{3/2}}$$

avec  $\ln \Lambda$  le logarithme coulombien donné par la relation :

(2.32)

$$\ln \Lambda = \ln \frac{\lambda_D}{b_0}$$

avec  $\lambda_D$  la longueur de Debye, ainsi que  $b_0$  le paramètre d'impact pour un angle de déflexion de  $90^\circ$ .  $\Lambda$  prend une valeur entre 5 et 20 lorsqu'il s'agit de plasma créé par laser (Benuzzi 1997). Lorsqu'on injecte l'équation (2.28) dans l'équation (2.27) tout en prenant comme condition  $v_{ei} \ll \omega$  qui se vérifie dans la couronne, alors :

(2.33)

$$\alpha = 3,6 \frac{Z^2 n_e \omega_p^2 \ln \Lambda}{T_e^{3/2} \omega c \sqrt{1 - \frac{n_e}{n_c}}}$$

Le coefficient d'absorption est donc une fonction croissante de la densité électronique qui présente un maximum au voisinage de la densité critique. L'absorption collisionnelle se passe donc majoritairement à cet endroit.

### 3.2.3.3 Transport d'énergie

L'intégralité de l'absorption laser se fait dans la couronne. L'énergie se transmet jusqu'au front d'ablation par deux procédés qui relèvent principalement du numéro atomique du matériau ablaté.

Dans le cas où  $Z < 10$  : Le transport de l'énergie dans la zone de conduction se fait essentiellement par conduction thermique électronique. En effet dans cette zone la température électronique est comprise entre 10 eV et 1 keV. Elle croît du front d'ablation jusqu'à la limite de densité critique alors que la densité diminue sous l'effet de l'ionisation du matériau.

Dans le cas où  $Z > 10$  : Le transport de l'énergie dans la zone de conduction se fait majoritairement par rayonnement X-UV. Le faisceau laser est absorbé au niveau de la densité critique et converti en rayonnement X qui, par la suite, est lui-même réabsorbé puis réémis à des densités plus élevées. Plusieurs processus successifs d'absorption et de réémission ont lieu au sein de la zone de conduction qui transporte l'énergie de façon radiative jusqu'au front d'ablation.

### 3.2.4 Mesure d'équation d'état

Pour effectuer une mesure d'équation d'état sur un système inconnu il est nécessaire de connaître au moins deux des grandeurs physiques vues précédemment ( $\rho, P, E, U_p, U_s$ ) pour décrire l'ensemble grâce aux relations d'Hugoniot-Rankine. Pour ce faire il est important de comprendre les processus physiques mis en jeu lorsque le milieu dans lequel le choc se propage change (Guarguaglini, 2020).

#### 3.2.4.1 Propagation d'un choc à l'interface de deux milieux

Considérons un choc passant d'un matériau A de densité  $\rho_A$  à un matériau B de densité  $\rho_B$ . Physiquement parlant, les deux milieux doivent garder une certaine continuité dynamique au passage de l'onde de choc pour respecter l'équilibre mécanique. Ceci implique que les pressions ainsi que les vitesses fluides de part et d'autre de l'interface sont identiques ( $U_{pA} = U_{pB}$  et  $P_A = P_B$ ). En revanche, la température et la densité peuvent être de valeurs très différentes de part et d'autre du front de choc.

Contrairement à la courbe d'Hugoniot qui fait intervenir deux grandeurs d'états que sont la pression et le volume, ici nous exploitons la pression ainsi que la vitesse fluide pour décrire l'interaction à l'interface. Si l'équation d'état du matériau est connue, on peut alors relier les paramètres  $P$  et  $U_p$  dans un même plan par ce qu'on appelle la polaire de choc. Un exemple de polaire de choc est représenté figure 3.4 :

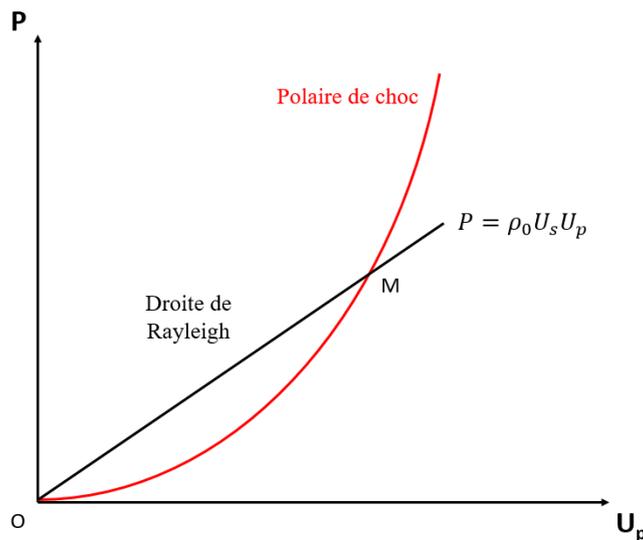


Figure 3.4 : Schéma représentant la polaire de choc d'un matériau. La droite  $OM$  est appelée droite de Rayleigh, avec la pente de cette droite nous obtenons l'impédance du matériau.

La droite OM de la figure 3.5 d'équation  $P = \rho_0 U_s U_p$  est la droite de Rayleigh. O étant l'état initial du matériau et M son état final, la pente associée à la grandeur  $Z = \rho_0 U_s$  est appelée impédance de choc. Il suffit alors de mesurer la vitesse du choc. Si la densité initiale du matériau est connue, nous pouvons directement en déduire la pression et la vitesse fluide.

Lorsqu'un choc arrive à l'interface des matériaux A et B, l'onde va se propager dans le milieu B. Cependant, en considérant l'impédance de chacun des matériaux nous nous plaçons dans deux cas de figures possibles :

Cas où  $Z_A < Z_B$  (Figure 3.5-a) : Dans cette configuration, les conditions du choc se propagent dans le matériau A sur la polaire de choc (A) au point  $A_0$  jusqu'à l'interface. Arrivé à l'interface, le choc amène le milieu B dans un état perturbé représenté par le point  $B_0$  sur la polaire de choc (B). Par continuité de la pression et de la vitesse fluide il est nécessaire que les conditions dans le matériau B coïncident avec celles de l'onde réfléchie dans le matériau A. Les points  $A_0$  et  $B_0$  sont donc reliés entre eux par la courbe ( $A'_c$ ) qui est la symétrique de la courbe ( $A_c$ ) appelée polaire chaude du milieu A. Ces deux courbes se différencient uniquement par leur sens de propagation. En effet, l'onde réfléchie traverse un milieu déjà perturbé par l'onde de choc initiale, la polaire de choc ( $A_c$ ) n'est donc pas la même qu'aux conditions initiales. La polaire de choc froide (A) prend origine aux conditions  $U_{pA} = 0$  et  $P_A = 0$  tandis que la polaire chaude ( $A_c$ ) prend son origine au point  $A_0$  ( $U_{pA} > 0$  et  $P_A > 0$ ), il est donc normal qu'elles aient une allure différente. On remarque également sur la figure que les ondes de choc transmises et réfléchies possèdent toutes deux une amplitude supérieure à l'amplitude de l'onde avant passage de l'interface, qui relève directement de la différence de densité entre les milieux A et B.

Cas où  $Z_A > Z_B$  (Figure 3.6-b) : Dans cette configuration, ce n'est pas une onde réfléchie qui se propage dans le milieu A mais une onde de détente. En effet, les conditions du milieu A sur la polaire de choc (A) au point  $A_0$  se transmettent dans le milieu B sur la polaire de choc (B) au point  $B_0$  via un écoulement isentropique du matériau A. Par continuité de la pression et de la vitesse fluide on retrouve une pression plus faible et une vitesse plus élevée dans le milieu B que dans le milieu A.

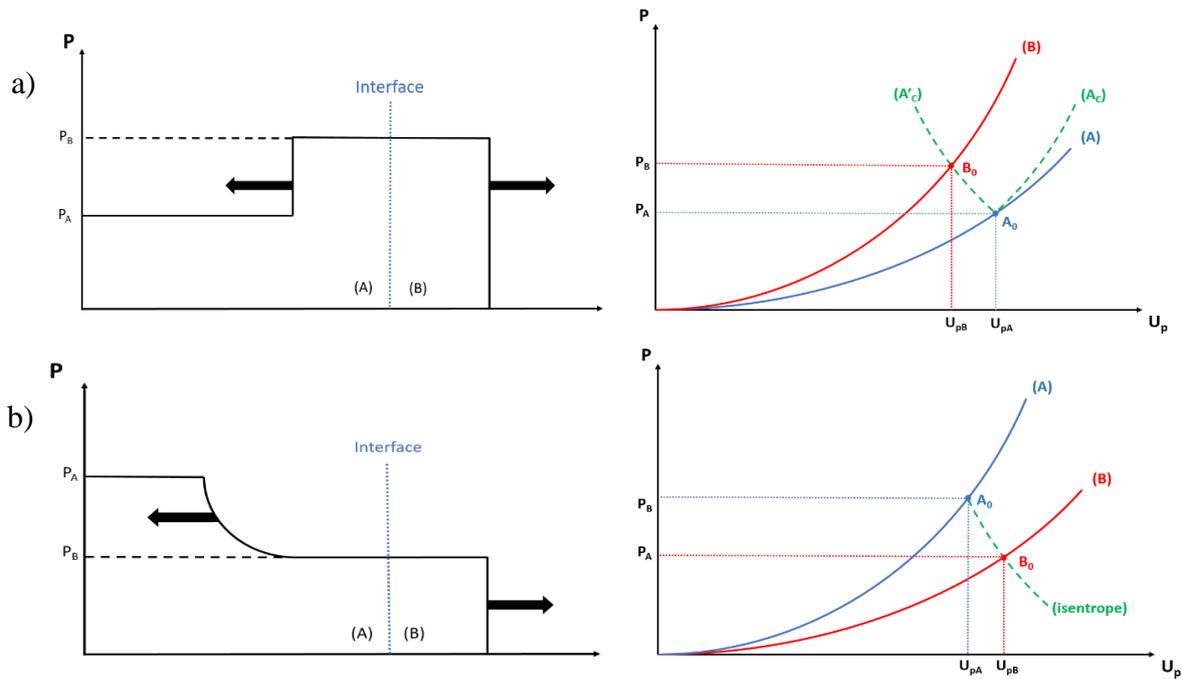


Figure 3.5 : a) Représentation schématique de l'évolution de la pression après le passage d'un choc entre un matériau A et un matériau B pour lesquels :  $Z_A < Z_B$ . A droite sa représentation thermodynamique dans le plan  $(P, U_p)$ . b) Représentation schématique de l'évolution de la pression après le passage d'un choc entre un matériau A et un matériau B pour lesquels :  $Z_A > Z_B$ . A droite sa représentation thermodynamique dans le plan  $(P, U_p)$ . Figure adaptée de la thèse de [Gaël Huser \(2004\)](#).

### 3.2.4.2 Désadaptation d'impédance

L'étude et la compréhension de la propagation d'un choc à l'interface de deux milieux a mené à l'élaboration d'une technique, appelée désadaptation d'impédance, basée sur l'utilisation d'un matériau standard pour lequel l'équation d'état est bien connue et d'un échantillon à analyser pour lequel elle ne l'est pas. Supposons que le matériau A soit un standard pour lequel l'équation d'état est bien définie, il est alors possible de déterminer l'équation d'état d'un second matériau B en mesurant simultanément la vitesse de choc pour chacun des matériaux. Plus précisément, en mesurant la vitesse de choc dans le milieu A, nous avons accès aux autres paramètres thermodynamiques  $(\rho, P, E, U_p)$ . De par son équation d'état, nous pouvons alors représenter sa polaire de choc dans le plan  $(P, U_p)$ . En mesurant la vitesse de choc du milieu B nous pouvons déterminer la droite de Rayleigh  $P = \rho_0 U_s U_p$  de coefficient  $Z = \rho_0 U_s$  connu. Selon l'impédance obtenue nous nous retrouvons dans l'un ou l'autre des deux cas présentés précédemment.

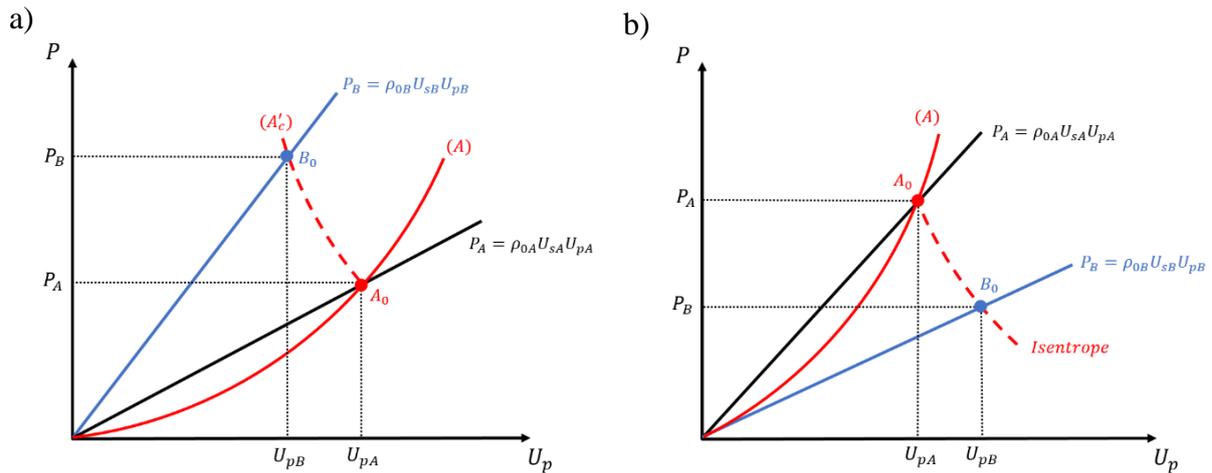


Figure 3.6 : Méthode de désadaptation d'impédance dans le cas où a)  $Z_A < Z_B$  et b)  $Z_A > Z_B$ .  
Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014).

En se plaçant dans le cas de la figure 3.6-a), on remarque bien qu'en calculant les impédances des milieux respectifs il est facile d'obtenir les droites de Rayleigh. Etant donné que l'équation d'état du milieu A est connue on retrouve l'intersection  $A_0$  entre la Rayleigh et la polaire de choc (A). De là, il suffit de tracer la symétrique de la polaire chaude ( $A'_c$ ) en  $A_0$ , qui résulte de l'onde réfléchiée dans le milieu A, pour déterminer les conditions thermodynamiques du milieu B à l'intersection  $B_0$ . On obtient alors la pression et la vitesse fluide dans le matériau B.

La même démarche est appliquée dans le cas de la figure 3.7-b) à la différence qu'il s'agit de l'isentrope de détente du matériau A qui marque l'intersection avec la droite de Rayleigh du matériau B, et non la symétrique de la polaire chaude du milieu A.

### 3.2.5 Diagnostics

Afin d'obtenir des informations sur les conditions thermodynamiques qui nous permettront d'établir l'équation d'état de matériaux, il est nécessaire d'observer la phase de choc et de la caractériser avec les bons outils. Nous avons expliqué précédemment qu'il était possible de relier toutes les grandeurs ( $\rho, P, E, U_s, U_p$ ) d'un matériau entre elles grâce aux relations de Rankine-Hugoniot, à condition de connaître au moins un des paramètres et l'équation d'état d'un autre matériau. Des diagnostics optiques tels que le VISAR ou la SOP placés derrière un échantillon permettent justement d'obtenir directement ce type d'information.

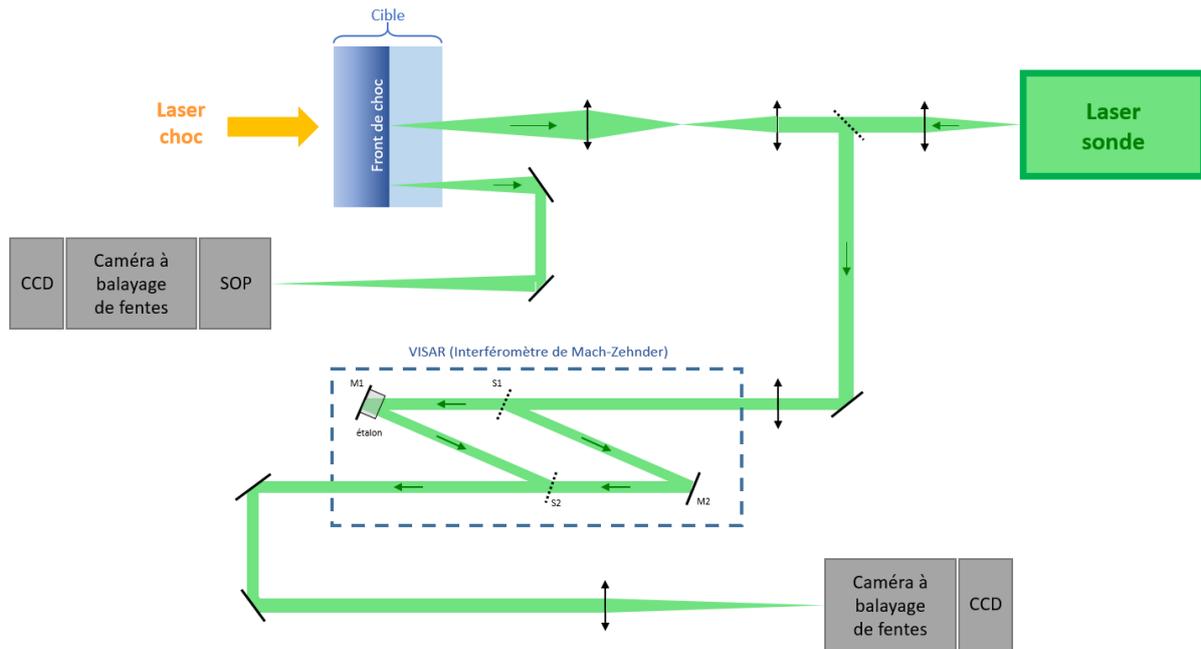


Figure 3.7 : Schéma d'un diagnostic optique de mesure de vitesse de choc et d'émission propre. Le laser de choc génère une onde de choc se propageant par une des surfaces de la cible. Un laser sonde convergeant sur l'autre surface est réfléchi au niveau du front de choc et transporté à travers un interféromètre de Mach-Zehnder (VISAR), puis redirigé vers une caméra à balayage de fentes. Une autre caméra SOP mesure l'émission propre de l'échantillon sous choc. Figure adaptée de la thèse de [Marco Guarguaglini \(2020\)](#) et [Adrien Denoeud \(2014\)](#).

### 3.2.5.1 VISAR

Le VISAR est l'acronyme anglais pour *Velocity Interferometer System for Any Reflector* (*Vélocimètre Interférométrique pour une Surface Ayant une Réflectivité* en français). Il s'agit d'un dispositif optique largement utilisé dans le domaine des chocs laser pour mesurer la vitesse d'une surface réfléchissante. Un schéma du système est présenté figure 3.8. Le VISAR est une version légèrement modifiée d'un interféromètre de Mach-Zehnder dans lequel un étalon transparent a été ajouté sur l'un des deux bras afin d'introduire un délai entre les deux. Un piézoélectrique est placé sur le miroir afin de pouvoir ajuster la course du laser. Ce laser sonde est dirigé sur la surface réfléchissante de l'échantillon qui, lors du choc, acquiert une certaine vitesse mesurée par effet Doppler de l'onde réfléchi, et reliée par :

(2.34)

$$\lambda_r = \lambda_0 \frac{1 - \frac{v_{sf}}{c}}{1 + \frac{v_{sf}}{c}}$$

avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $\lambda_r$  celle du faisceau réfléchi,  $v_{sf}$  la vitesse de la surface réfléchissante et  $c$  la vitesse de la lumière.

En prenant en compte des vitesses non relativistes ( $v_{sf} \ll c$ ), l'équation (2.31) peut s'approximer par :

(2.35)

$$\lambda_r \approx \lambda_0 \left(1 - 2 \frac{v_{sf}}{c}\right)$$

L'étalon placé juste avant le miroir M1 possède un indice de réfraction propre ( $n_{\text{étalon}}(\lambda)$ ) qui oblige de reculer légèrement le miroir afin de récupérer l'image précédent la séparatrice de faisceau S1 de la figure 3.8.

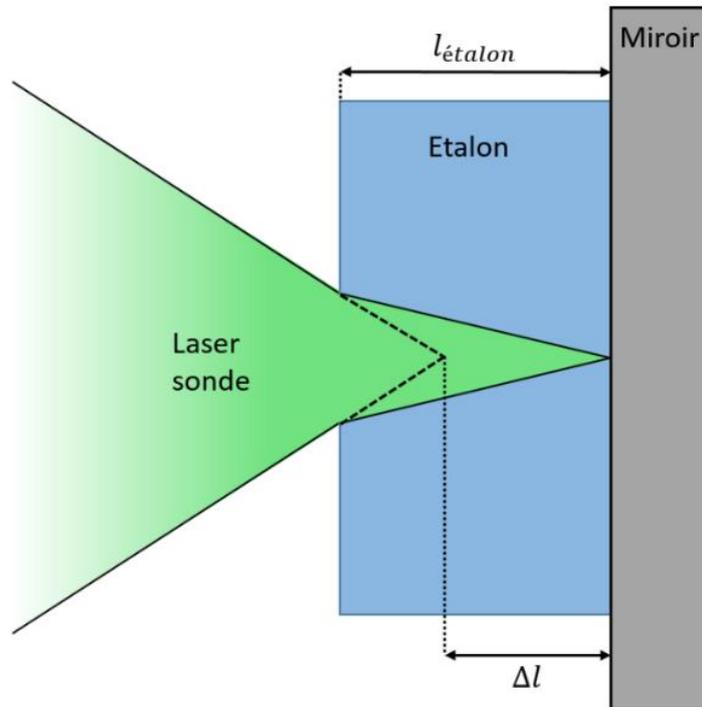


Figure 3.8 : Schéma du parcours du laser à travers l'étalon. L'indice de réfraction modifie la course du laser et impose donc un décalage du miroir sur une distance  $\Delta l$ . Figure adaptée de la thèse de [Marco Guarguaglini \(2020\)](#).

Ce décalage est noté :

(2.36)

$$\Delta l = l_{\text{étalon}} \left( 1 - \frac{1}{n_{\text{étalon}}(\lambda_0)} \right)$$

avec  $l_{\text{étalon}}$  l'épaisseur de l'étalon. La distance que le faisceau doit parcourir dans cette section de l'interféromètre a augmenté et implique un retard sur le faisceau empruntant l'autre section :

(2.37)

$$\tau_1 = \frac{2\Delta l}{c}$$

En plus de ce retard, il faut prendre en compte le retard du faisceau traversant l'étalon d'indice de réfraction différent du vide. On peut noter alors :

(2.38)

$$\tau_2 = \frac{2l_{\text{étalon}}}{c} [n_{\text{étalon}}(\lambda_r) - 1]$$

Le retard total entre les deux faisceaux s'écrit donc :

(2.39)

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 = \frac{2l_{\text{étalon}}}{c} \left[ n_{\text{étalon}}(\lambda_r) - \frac{1}{n_{\text{étalon}}(\lambda_0)} \right]$$

Cette équation peut être réécrite en isolant la composante de l'indice de réfraction dépendant de la longueur d'onde en introduisant la notation de [Barker & Schuler \(1974\)](#) :

(2.40)

$$\tau = \tau_0 \left( 1 + 2\delta \frac{v_{sf}}{c} \right)$$

avec  $\tau_0$  la partie constante :

(2.42)

$$\tau_0 = \frac{2l_{\text{étalon}}}{c} \left[ n_{\text{étalon}}(\lambda_0) - \frac{1}{n_{\text{étalon}}(\lambda_0)} \right]$$

et  $\delta$  le paramètre établie par Barker & Schuler :

(2.43)

$$\delta = -\lambda_0 \frac{n_0}{n_0^2 - 1} \frac{dn}{d\lambda}$$

En sortie de l'interféromètre, les deux faisceaux se recombinaient en un système de franges, causé par le retard d'un des faisceaux, qui est envoyé dans une caméra à balayage de fentes, visible sur la figure 3.9.

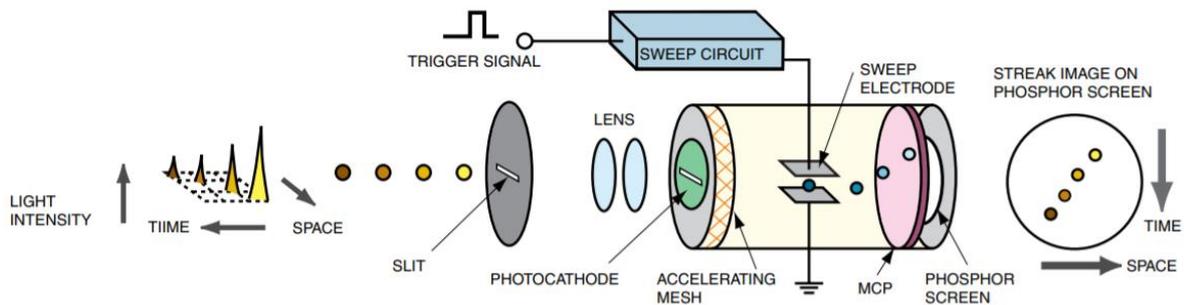


Figure 3.9 : Schéma d'un dispositif à balayage de fente (<https://www.hamamatsu.com>).

Ce type de caméra permet d'intégrer l'intensité d'un signal lumineux en fonction du temps et d'une dimension spatiale. La lumière pénètre à travers une fente (slit) jusqu'à une photocathode. La lumière est alors convertie en signal électronique qui est accéléré et passe au travers d'un « circuit de balayage » auquel est appliquée une tension variant linéairement dans le temps. Les électrons sont donc déviés du haut vers le bas jusqu'à une fenêtre (MCP sur la figure ci-dessus) qui va multiplier le signal et atteignent enfin un écran phosphorescent duquel le signal lumineux est enregistré par une caméra CCD. Ce dispositif permet d'enregistrer une image de franges résolue en temps sur l'axe des ordonnées et sur une dimension spatiale (généralement sur l'axe de déplacement de l'échantillon) sur l'axe des abscisses.

Lorsque la surface réfléchissante est immobile, il existe un déphasage dû à la différence de course entre les deux chemins laser de l'interféromètre. Prenons la différence de course  $\sigma = (L + 2\Delta l[n_{\text{étalon}}(\lambda_0) - 1] + 2l_{\text{étalon}}) - L$  et notons le déphasage  $\Delta\varphi_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0} \sigma$ , nous pouvons alors écrire :

(2.44)

$$\Delta\varphi_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} 2l_{\text{étalon}} \left[ n_{\text{étalon}}(\lambda_0) - \frac{1}{n_{\text{étalon}}(\lambda_0)} \right]$$

En revanche, lorsque la surface réfléchissante est en mouvement il faut prendre en compte la dispersion de l'indice optique de l'étalon :

(2.45)

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_r} 2l_{\text{étalon}} \left[ n_{\text{étalon}}(\lambda_r) - \frac{1}{n_{\text{étalon}}(\lambda_r)} \right]$$

Nous pouvons maintenant déterminer le déphasage total ( $\Delta\Phi = \Delta\varphi - \Delta\varphi_0$ ) afin de déterminer de combien les franges se sont déplacées par rapport à la position initiale. En utilisant l'approximation donné en (2.32) et en introduisant le retard de l'étalon on trouve :

(2.46)

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi\tau_0}{\lambda_0} (1 + \delta)v_{fs}$$

Nous pouvons à présent établir une relation linéaire exprimant la vitesse de choc :

(2.47)

$$v_{fs} = F \cdot S$$

avec F le décalage de frange :

(2.48)

$$F = \frac{\Delta\Phi}{2\pi}$$

et le coefficient S que l'on appelle communément la sensibilité du VISAR exprimée en  $\text{km.s}^{-1}.\text{frange}^{-1}$  :

(2.49)

$$S = \frac{\lambda_0}{2\tau_0(1 + \delta)}$$

Dans le cas où la surface réfléchissante ne se déplacerait pas dans le vide mais dans un milieu transparent (du quartz par exemple) d'indice de réfraction  $n$ , la vitesse de choc s'exprime donc :

(2.50)

$$v_{fs} = \frac{F.S}{n}$$

La vitesse apparente du front de choc étant déterminée en partie par la sensibilité du VISAR, il est utile d'utiliser un autre VISAR en parallèle possédant une sensibilité plus forte ( $> 15 \text{ km/s}$ ) et un étalon différent. Les vitesses de choc allant de 1 à 15 km/s, cet ajout permet d'obtenir une vitesse de faible précision mais d'un décalage de frange réel et sans ambiguïté. Le décalage d'une frange entière étant de  $2\pi$ , le VISAR de sensibilité plus fine ( $< 3 \text{ km/s}$ ) pourra mesurer une vitesse avec plus de précision suivant une correction modulo  $2\pi$ . La comparaison des vitesses mesurées sur les deux VISAR permet de lever toute ambiguïté sur la vitesse réelle de choc mesurée.

### 3.2.5.2 SOP

Le diagnostic SOP pour *Streak Optical Pyrometer* est un dispositif qui mesure la lumière émise par l'échantillon lors du choc tout en y associant une température. En effet, le choc s'accompagne par une émission propre du matériau comprimé et chauffé, qu'on peut mesurer directement si le choc se propage dans un matériau transparent. Cette émission de lumière est résolue en temps grâce à une caméra à balayage de fente et permet, d'estimer la température de corps noir de l'échantillon grâce à la loi de Planck :

(2.51)

$$B(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda) \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}$$

avec  $\varepsilon(\lambda)$  l'émissivité à la longueur d'onde  $\lambda$ , dont la valeur oscille entre 0 et 1, avec 1 pour un corps noir. On peut alors mesurer le nombre de coups  $N$  arrivant sur la caméra CCD en intégrant les différents éléments parcourus par les photons :

(2.52)

$$N = \frac{S\Omega\Delta t}{k} \int_{\Delta\lambda} B(\lambda, T)R(\lambda)r(\lambda)d\lambda$$

avec  $S$  la surface émettrice,  $\Omega$  l'angle solide de collection des photons (lié au diamètre optique),  $\Delta t$  le temps d'exposition,  $k$  une constante désignant la réponse en énergie (J/coup),  $R(\lambda)$  la réponse spectrale du système optique qui relaie l'émission sur la bande spectrale du visible ( $\Delta\lambda = 400-800$  nm),  $r(\lambda)$  la réponse spectrale de la phot cathode.

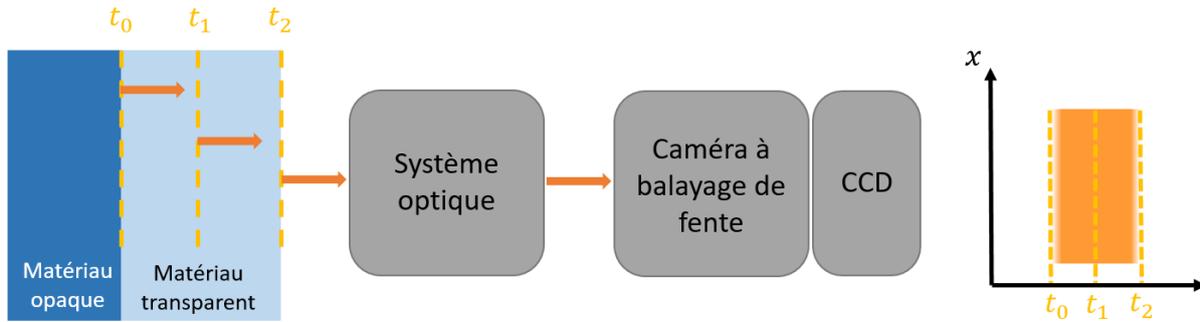


Figure 3.10 : Schéma d'un système Streak-Optical-Pyrometer. A  $t_0$  le choc entre dans le matériau transparent on observe donc une émission de photon jusqu'à la sortie du choc à  $t_2$ . Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014).

Dans le cadre de notre étude, cette technique apporte un moyen supplémentaire pour établir le temps de transit du choc dans un matériau transparent. En effet, l'estimation de la température n'étant pas notre principale priorité, la réception de la lumière par la caméra à balayage de fente permet une résolution temporelle du choc, et donc, de mesurer une vitesse moyenne du choc.

### 3.3 Campagne de tir LULI2000

Le laboratoire LULI de son nom complet, Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses est une unité mixte de recherche (UMR 7605) entre le CNRS, l'école polytechnique, le CEA et Sorbonne Université.

Nous avons réalisé nos expériences sur l'installation LULI2000 qui contient deux chaînes laser appelées NORD et SUD. L'énergie maximale délivrée par ces chaînes, lorsque celles-ci sont couplées, s'élève à  $\approx 1.5-2$  kilojoules à  $1\omega$  (1054 nm) en régime nanoseconde. Etant donné que dans notre cas la fréquence laser est doublée, la puissance maximale atteint  $\approx 0.75-1$  kilojoules à  $2\omega$  (527 nm). Le nombre de répétitions est limité à un tir toutes les 90 minutes pour des raisons de refroidissement et de pompage laser. Les chaînes peuvent se synchroniser à la picoseconde près et, en régime nanoseconde, des oscillateurs permettent de profiler la forme temporelle de l'impulsion sur des durées allant de 1 à 15 nanosecondes.

La campagne s'est déroulée en deux temps. Nous avons mené une première étude cristallographique sur le  $\text{CaTiO}_3$  sous choc à l'aide d'un dispositif de diffraction des rayons X. Dans ce cas la chaîne laser utilisée pour générer le choc avait une durée de 10 nanosecondes et la chaîne laser pour générer la source X avait une durée de 1 nanoseconde, suffisamment courte pour sonder des conditions en principe homogènes. Puis, une deuxième étude afin d'élaborer son équation d'état à haute pression. Nous avons déterminé et confectionné deux types de cible pour chacun des besoins de l'étude.

Il se trouve que nous n'avons pu obtenir que des données préliminaires qui seront utiles pour une future campagne expérimentale. Les données brutes seront juste présentées ici afin de servir point de comparaison pour une prochaine campagne.

### 3.3.1 Préparation d'échantillon

#### 3.3.1.1 Design

L'élaboration des échantillons est une étape cruciale pour tout projet de compression dynamique. En effet, les « cibles » doivent avoir une géométrie bien particulière si l'on veut que le choc se propage de façon stationnaire dans l'échantillon. La configuration optimale a été déterminée par simulation (que je ne détaillerai pas ici) à l'aide de Tommaso Vinci, collaborateur du LULI. Le rendu final de la cible est représenté ci-dessous :

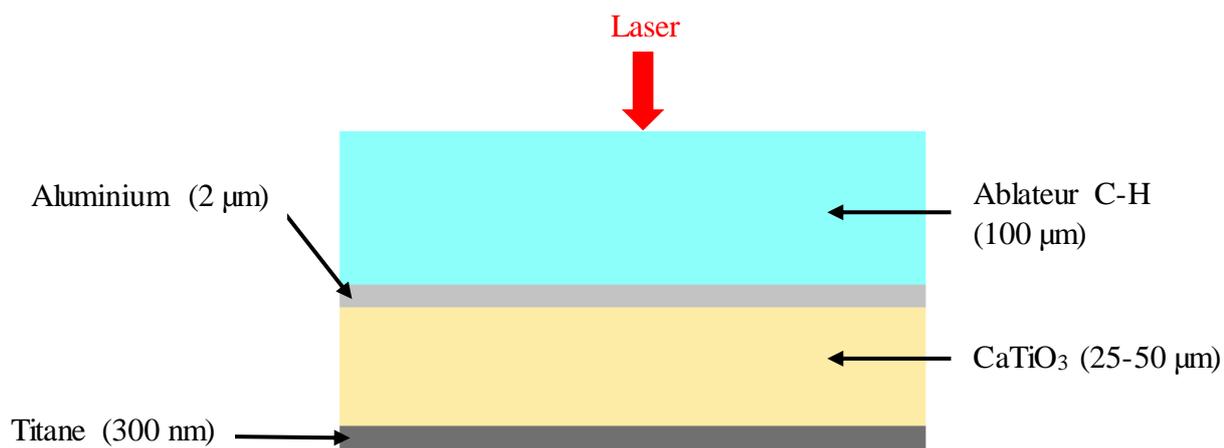


Figure 3.11 : Schéma en coupe transversale d'une cible destinée à la diffraction du  $\text{CaTiO}_3$

La première couche est composée de plastique (C-H) d'une épaisseur de 100 microns que l'on appelle ablateur.

La seconde couche se compose d'aluminium d'une épaisseur de 2 microns.

S'en suit l'échantillon de  $\text{CaTiO}_3$  d'une épaisseur de 25 à 50 microns.

La dernière couche de titane, de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur, recouvre l'arrière de la cible afin de créer une surface réfléchissante permettant d'effectuer des mesures d'interférométrie VISAR en face arrière.

Ce design de cible a servi uniquement pour les séquences de tir laser couplées avec la diffraction par rayon X. Le besoin de deux chaînes laser distinctes pour réaliser ce genre d'expérience (une pour la compression et une pour générer les rayons X) nous limite à quelques centaines de joules sur la cible, et donc un domaine de pressions théoriquement situé entre 30 et 450 GPa selon les paramètres choisis.

Pour des mesures d'équation d'état du titanate de calcium nous avons utilisé des cibles avec un design représenté ci-après :

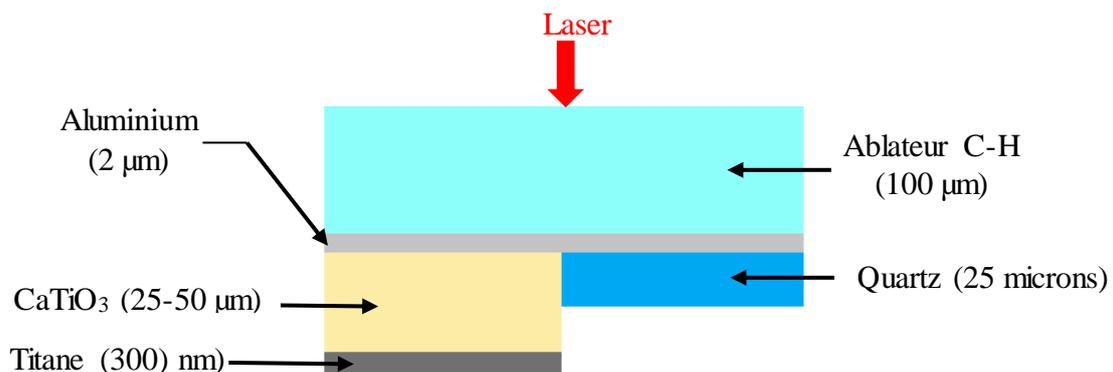


Figure 3.12 : Schéma en coupe transversale d'une cible destinée à l'élaboration de l'équation d'état du  $\text{CaTiO}_3$ .

Ici, le quartz positionné à côté du  $\text{CaTiO}_3$  permet une mesure de pression indirecte dans l'échantillon par désadaptation d'impédance (cf. 3.2.4.2). La bonne connaissance préalable de l'équation d'état du quartz en fait un matériau approprié pour déterminer l'équation d'état de l'échantillon à haute pression. Pour de tels chocs, le laser du VISAR passe au travers du quartz et est réfléchi sur la couche d'aluminium. Nous pouvons alors grâce aux relations d'Hugoniot et à l'équation d'état du quartz et de l'aluminium, déterminer la pression dans le  $\text{CaTiO}_3$ . La vitesse de choc est directement déduite des temps de débouchés entre  $\text{Al/SiO}_2$  et la face arrière de  $\text{CaTiO}_3$ . De cette façon, on détermine les deux grandeurs nécessaires pour obtenir un point sur l'Hugoniot du  $\text{CaTiO}_3$ .

### 3.3.1.2 Confection des cibles

Le  $\text{CaTiO}_3$  a été commandé chez Kurt J. Lesker Company. Il s'agit de titanate de calcium polycristallin pur à 99.9%. Pour obtenir la géométrie voulue, nous avons tout d'abord découpé des lamelles de ce matériau avec une scie à fil que l'on a ensuite poncées et polies à l'aide d'une polisseuse mécanique. La finition du polissage a été faite avec un papier abrasif d'une taille de grain proche du micron afin d'obtenir une surface avec le moins d'aspérités possible. L'épaisseur et la taille de chaque échantillon ont été déterminées par profilométrie et répertoriées. Les dépôts métalliques tels que le titane et l'aluminium ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron (cf. chapitre 4 pour une description complète de cette technique – PVD).

La couche de plastique a été réalisée à l'aide d'une machine de dépôt plastique. Il s'agit d'une machine fonctionnant sous vide primaire composée d'une chambre de préchauffage et d'une enceinte où disposer les échantillons. Une quantité appropriée de parylène-N est placée dans la chambre de préchauffage, la température augmente jusqu'à  $650^\circ\text{C}$  pour évaporer le parylène. Les vapeurs sont acheminées jusqu'aux échantillons et se condensent à leur surface. De cette façon il est possible de déposer une couche relativement homogène de plastique sur n'importe quelle surface sans utiliser de colle.

Pour les cibles destinées à la diffraction, nous avons donc effectué les dépôts métalliques de chaque côté d'un échantillon de  $\text{CaTiO}_3$  préalablement poli, puis, déposé la couche de plastique. Etant donné que le plastique se dépose dans l'intégralité de l'enceinte de la machine plastique, nous avons collé tous les échantillons sur des lames de verre à l'aide d'une colle polymère adaptée afin d'éviter que le plastique ne se dépose également sur la face arrière de la cible.

Pour les cibles destinées à la mesure d'équation d'état, nous avons réalisé un assemblage de trois parties : une première partie de plastique d'une épaisseur de 100 microns sur lequel nous avons déposé 2 microns d'aluminium par PVD, une deuxième partie comportant l'échantillon de  $\text{CaTiO}_3$  sur lequel nous avons réalisé un flash de titane par PVD pour assurer la surface réfléchissante et enfin, une fenêtre de quartz d'une épaisseur de 30 microns. Le  $\text{CaTiO}_3$  et la fenêtre de quartz sont collés sur le plastique grâce à une membrane formvar qui n'excède pas les 100-200 nm.

Le montage final des cibles avec la rondelle de tantale et le porte cible a été réalisé par un membre de l'équipe du LULI (Frédéric Lefebvre). Vous trouverez Figure 3.13, l'ensemble des étapes de fabrication en image.

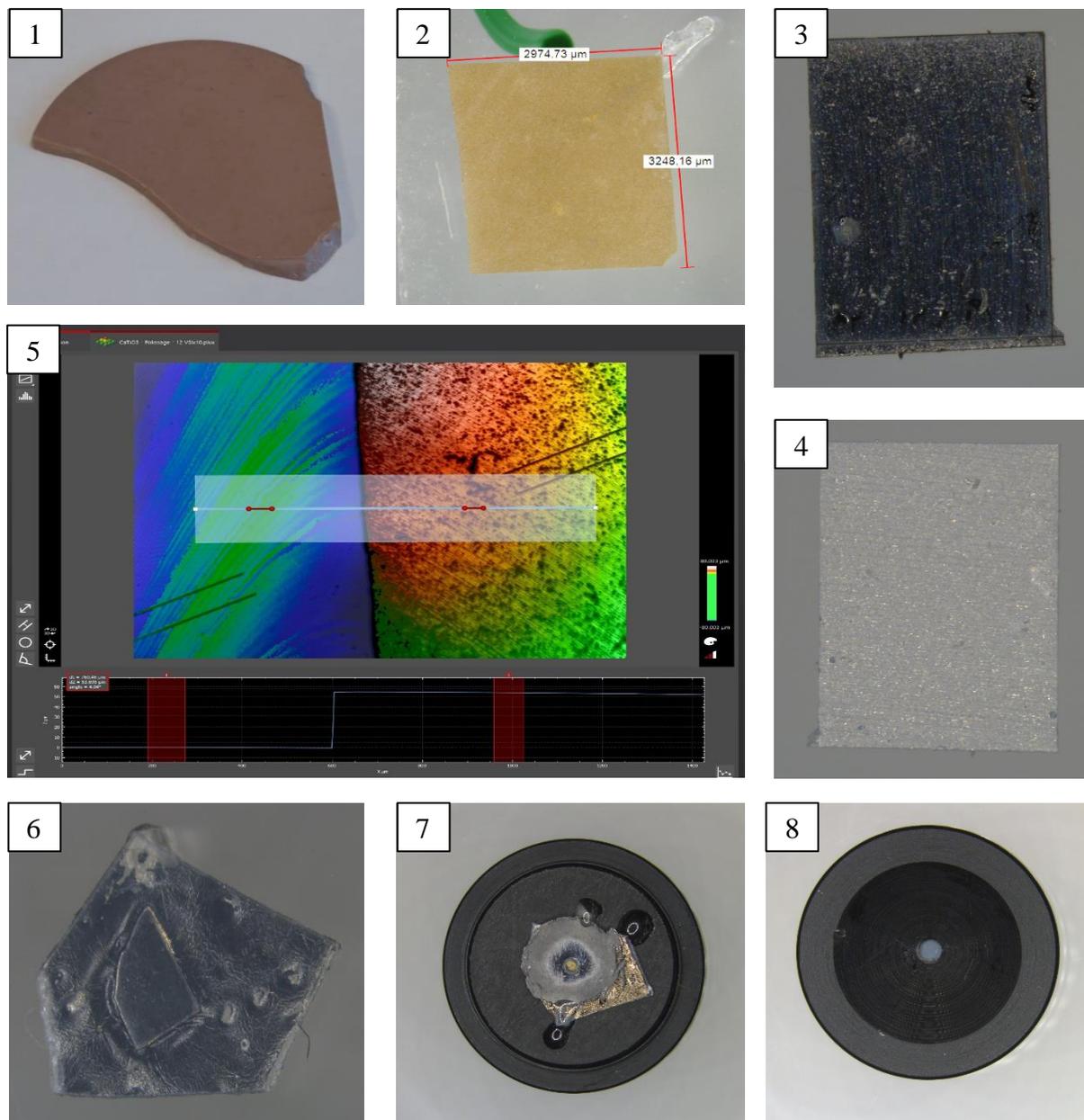


Figure 3.13 – 1 : Morceau de  $\text{CaTiO}_3$  polycristallin synthétique. 2 : morceau de  $\text{CaTiO}_3$  après découpage et polissage. 3 : Surface  $\text{CaTiO}_3$  après dépôt titane. 4 : Surface  $\text{CaTiO}_3$  après dépôt aluminium. 5 : Exemple de mesure des épaisseurs par profilométrie. 6 : Echantillon de  $\text{CaTiO}_3$  après dépôt de plastique. 7 : Echantillon sur cible finale face arrière avec une rondelle de tantale. 8 : Cible finale face avant.

### 3.3.2 Diffraction des rayons X

Nous avons effectué un autre diagnostic par diffraction des rayons X lors de notre campagne de choc. Le but est de générer une source de photons X en parallèle du choc afin de sonder le matériau choqué à un instant  $t$  bien précis. Pour cela, nous avons utilisé une seconde chaîne laser dirigée sur une feuille métallique (appelée *backlighter*) de quelques microns d'épaisseur positionnée à quelques centimètres de la cible et légèrement désaxée. La feuille de métal ainsi impactée se transforme en plasma quasi instantanément et génère un pulse de rayons X en direction de la cible. La synchronisation des deux chaînes laser est essentielle afin de générer ce pulse X au moment même où la cible est dans un état sous choc. Les rayons X sont alors diffractés par cette matière comprimée et récupérés par des plaques images placées à l'intérieur d'un boîtier spécifiquement adapté pour l'expérience. Un schéma du dispositif est présenté figure 3.14 :

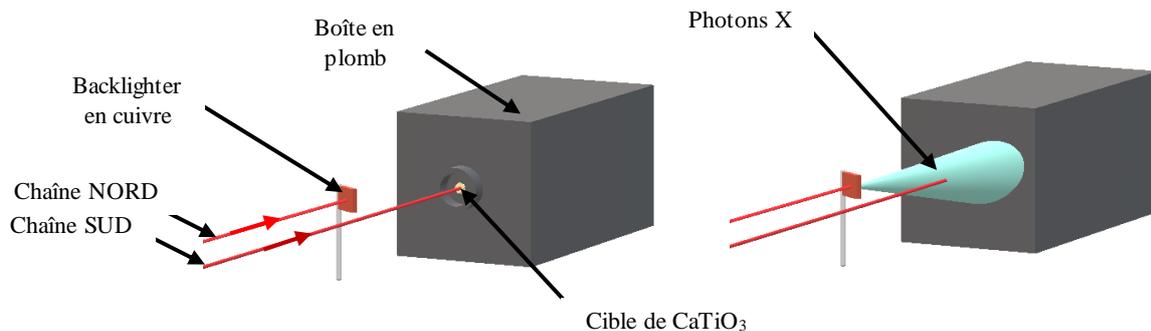


Figure 3.14 : Schéma du dispositif de diffraction des rayons X lors d'un choc laser.

Le boîtier est entièrement recouvert de plomb pour limiter au maximum les rayons X parasites. Une rondelle de tantale (opaque au rayons X) de quelques centaines de microns d'épaisseur et percée d'un trou d'un diamètre bien défini (appelé « pinhole ») est en plus placée en arrière de la cible pour être sûr que les rayons X émis par le backlighter, et projetés sur les plaques images, soient uniquement ceux traversant l'échantillon.

Cette technique de diffraction doit remplir trois critères principaux afin d'être menée convenablement : la source X doit être très brillante et monochromatique ; le pulse de rayons X doit être temporellement plus court que l'impulsion laser pour sonder un moment très précis du choc ; une synchronisation parfaite entre les deux chaînes laser est évidemment nécessaire.

## 3.4 Résultats préliminaires

### 3.4.1 Tirs sur les cibles de diffraction

Afin de cadrer l'étude, un étalonnage du système de diffraction est préalablement réalisé à l'aide d'une cible de cuivre dont le spectre de diffraction ainsi que l'équation d'état sont bien connus. Le cuivre possède également suffisamment de pics de diffraction pour être étalonné. Des fils de tungstène sont placés de façon stratégique à l'intérieur de la boîte pour former des repères fixes et permettent la reproductibilité de l'expérience.

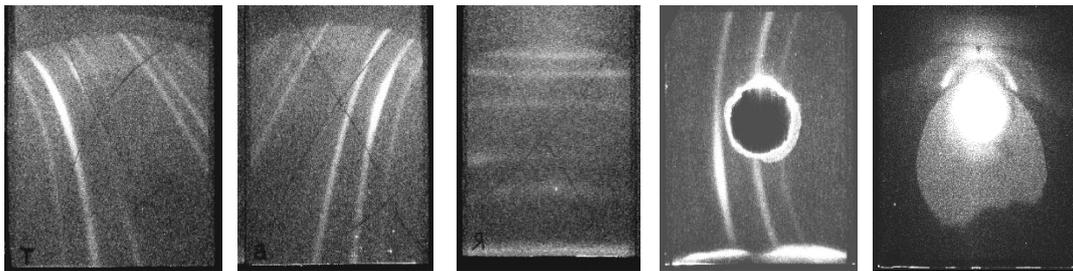


Figure 3.15 : Signal de diffraction d'une cible de cuivre sur l'ensemble des plaques images. De gauche à droite les plaques « top », « bottom », « right », « visar » et « left ». Les croix noires sur les images de gauche et du milieu sont les fils de tungstène faisant office de repères.

Comme on peut le voir sur les photos, les raies se distinguent très clairement les unes des autres ce qui nous a permis d'établir une base de diffraction de référence à l'aide du logiciel Dioplas à comparer au  $\text{CaTiO}_3$ . La plaque « left » est complètement saturée en signal car directement dans l'axe de pénétration des rayons X. La source de rayons X, générée avec une cible de Cu, correspond à la raie  $\text{H}\alpha$  d'une longueur d'onde de  $1.48\text{\AA}$  (mesurée par spectrophotométrie).

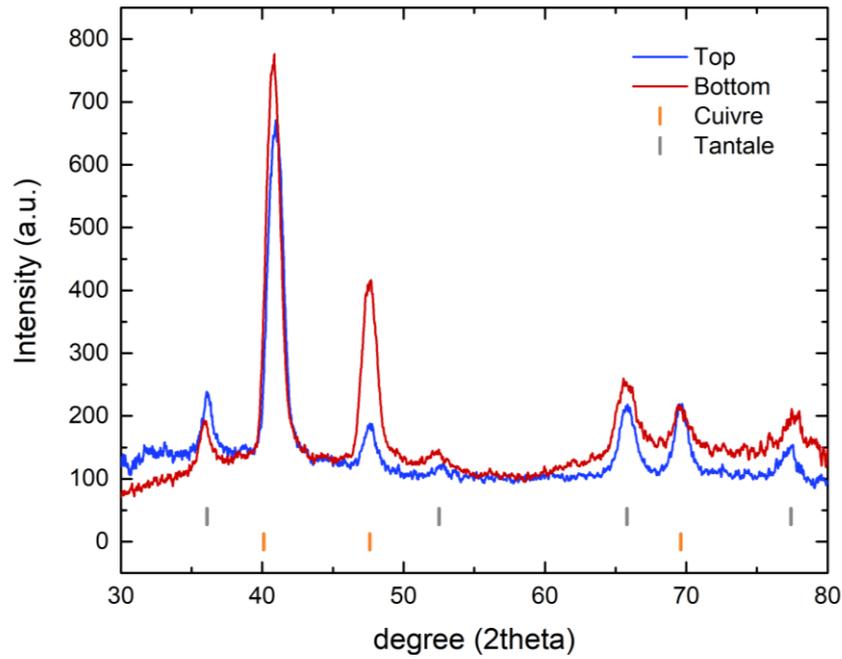


Figure 3.16 : Diffractogrammes des plaques images « top » et « bottom » obtenus à partir de la diffraction d'une cible de cuivre. On remarque trois pics intenses pour le cuivre et quatre autres petits pics provenant de la rondelle de tantale.

Pour l'ensemble des tirs de diffraction réalisés sur le  $\text{CaTiO}_3$ , nous avons d'abord établi un spectre de diffraction à froid comme référence à titre de comparaison, c'est-à-dire que nous avons uniquement utilisé la ligne de diffraction NORD sans choquer la cible :

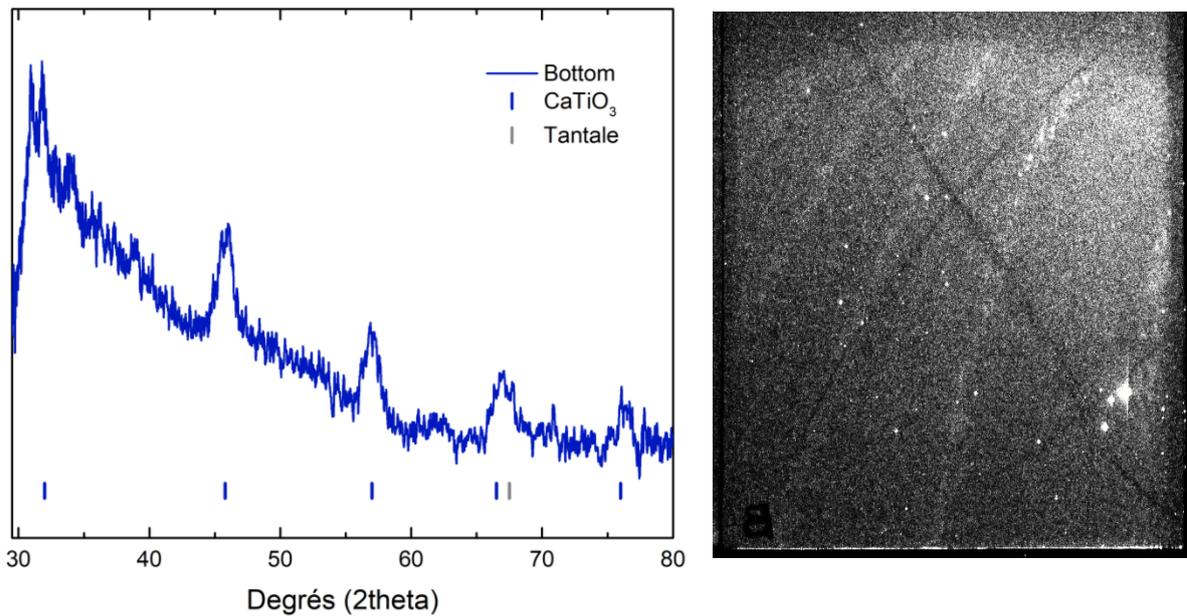


Figure 3.17 : A gauche : Figure de diffraction de référence d'un échantillon de  $\text{CaTiO}_3$  non choqué. A droite : la plaque image « bottom » correspondant au diffractogramme.

Quelques diffractions ont été enregistré en condition dynamique (figure 3.18). Elles sont néanmoins difficiles à interpréter et devront être reprises avec une mesure du timing exact sur chaque cible bien caractérisée métrologiquement.

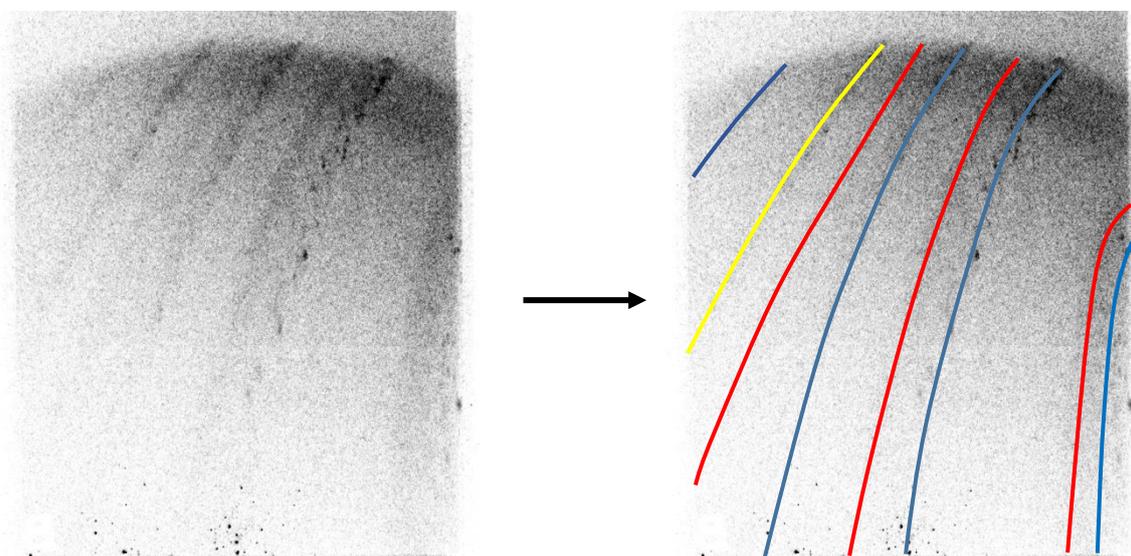
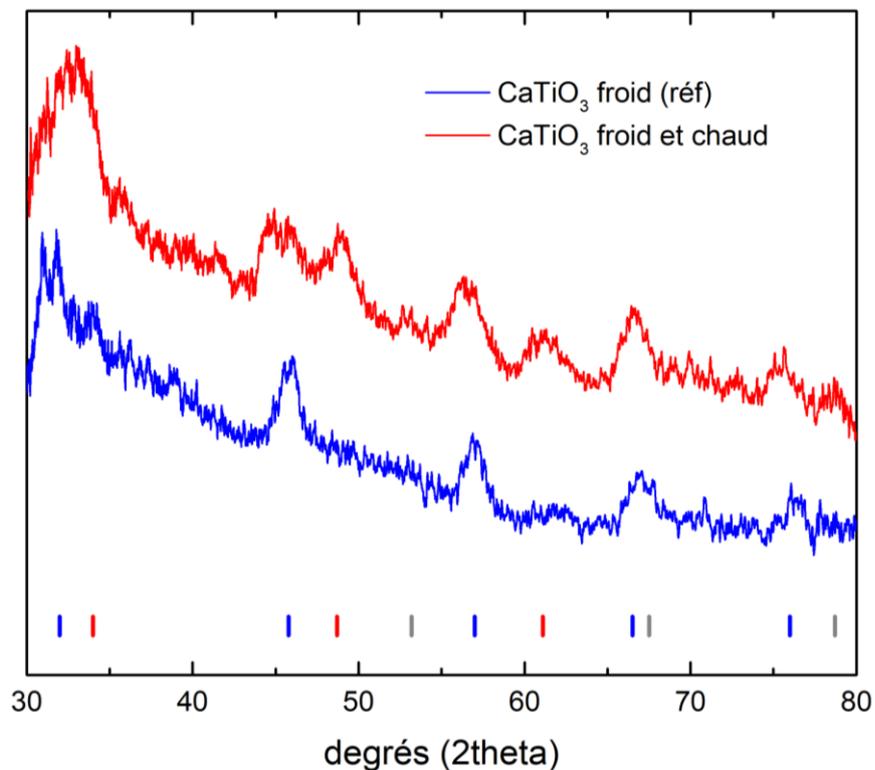


Figure 3.18 : En haut, le diffractogramme du tir de référence avec le  $\text{CaTiO}_3$  froid (bleu) et le diffractogramme du tir 97 avec les pics de  $\text{CaTiO}_3$  froid et chaud (rouge). Les pics sont indexés par couleur, en bleu le  $\text{CaTiO}_3$  froid, en rouge le  $\text{CaTiO}_3$  chaud et en gris le tantale. En bas : le signal de diffraction de la plaque image « bottom ».

On reconnaît les raies de  $\text{CaTiO}_3$  à différents  $2\theta$ , suggérant un mélange de pression et température sur le titanate. Du  $\text{CaTiO}_3$  polycristallin possède une image de diffraction sous forme de petits points éparpillés. On observe des raies complètement diffuses et continues légèrement décalées par rapport à chacune des raies précédentes, signe qu'il s'agit bien de  $\text{CaTiO}_3$  comprimé.

Nous avons donc été en mesure de détecter un signal de matière sous pression, autre que le tantale et le  $\text{CaTiO}_3$  à froid. Il ne nous a malheureusement pas été possible d'obtenir des spectres de diffraction d'autres phases du  $\text{CaTiO}_3$  à plus hautes pressions dans cette expérience de compression dynamique.

Nous avons également tenté des mesures de diffraction sur des cibles d'équation d'état dans l'espoir d'obtenir de nouvelles raies de diffraction couplé à une mesure de la pression dans notre échantillon. Cependant, la présence trop abondante de signal parasite sur les plaques images nous a empêché de caractériser une quelconque nouvelle phase de  $\text{CaTiO}_3$ . Voir figure 3.19.

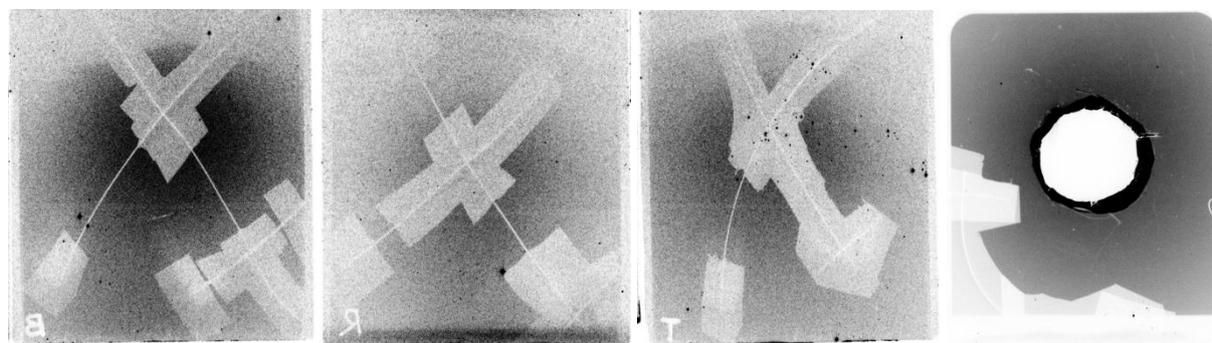


Figure 3.19 : Exemple de signal de diffraction reçu pour une puissance laser élevée. De gauche à droite les plaques « bottom », « right », « top » et « visar ». Les parties plus claires sont dues au scotch capton utilisé pour fixer les fils de tungstène.

### 3.4.2 Tir sur les cibles d'équation d'état

Un exemple de signal VISAR est donné en figure 3.20.

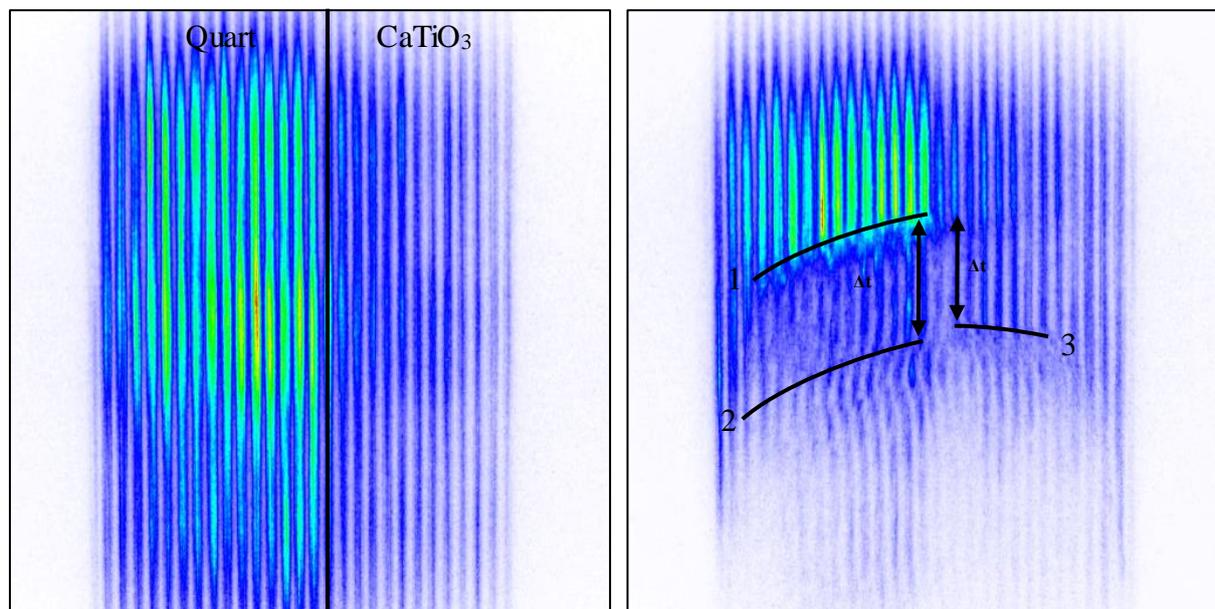


Figure 3.20 : Signal VISAR avant le choc (à gauche) et après le choc (à droite). On remarque bien la partie de gauche plus réfléchissante correspondant au quartz et celle de droite moins réfléchissante du  $\text{CaTiO}_3$ . Sur la figure de droite les numéros correspondent à 1. Sortie de l'aluminium et entrée dans le quartz 2. Sortie du quartz et 3. Sortie de  $\text{CaTiO}_3$ .

Voici les données préliminaires obtenues sur les tirs :

Tir n°	76	79	80	102	123	128	132	139	143	150
E (J)	203	342	255	252	294	794	130	218	249	95
Pulse laser (ns)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
E (W/cm <sup>2</sup> )	4,04E+12	6,80E+12	5,07E+12	5,01E+12	1,50E+13	4,04E+13	6,62E+12	1,11E+13	1,27E+13	4,84E+12
$\Delta t$ $\text{CaTiO}_3$ (ns)	4,24	3,88	4,5	4,59	4,85	3,2495	4,64	5,15	6,68	5,82
$\Delta t$ Quartz (ns)	x	4,38	4,19	x	1,94	1,4945	4,22	3,87	4,33	5
P $\text{CaTiO}_3$ (GPa)	128	87	71	96	330	589	84	95	61	46

Table 3.21 : Résultats préliminaires de la campagne de choc sur  $\text{CaTiO}_3$ .

La résolution temporelle du VISAR sur l'axe des ordonnées nous donne le temps de parcours dans le quartz (à gauche) et dans le  $\text{CaTiO}_3$  (à droite). Les épaisseurs de chacun étant connues, nous déterminons  $U_s$  par la relation  $U_s = \text{épaisseur} / \Delta t$ .

Connaissant la  $U_s$  du quartz, et donc, toutes les autres grandeurs thermodynamiques, nous effectuons une désadaptation d'impédance avec l'aluminium (matériau de référence également) :

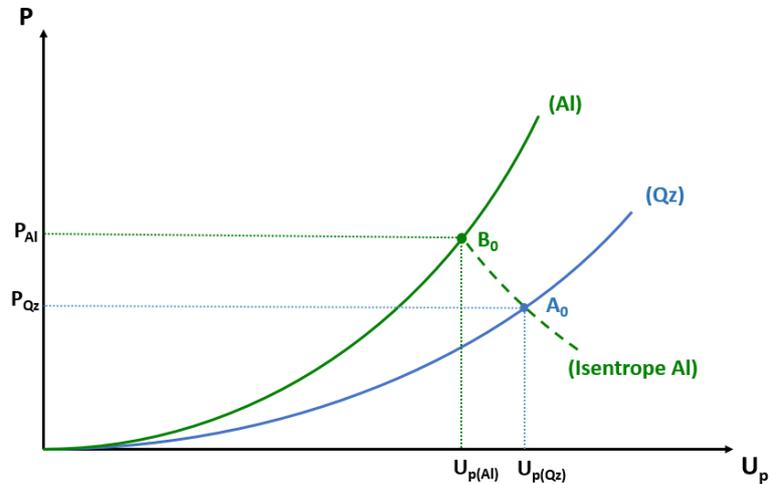


Figure 3.22 : Désadaptation d'impédance entre le quartz et l'aluminium. La pression dans l'aluminium est déterminée par l'isentrope de détente de l'aluminium dans le quartz (courbe verte en tirets).

Maintenant que nous avons la pression et la vitesse fluide de l'aluminium il ne nous reste plus qu'à déterminer ces valeurs pour le  $\text{CaTiO}_3$  en traçant la droite de Rayleigh :

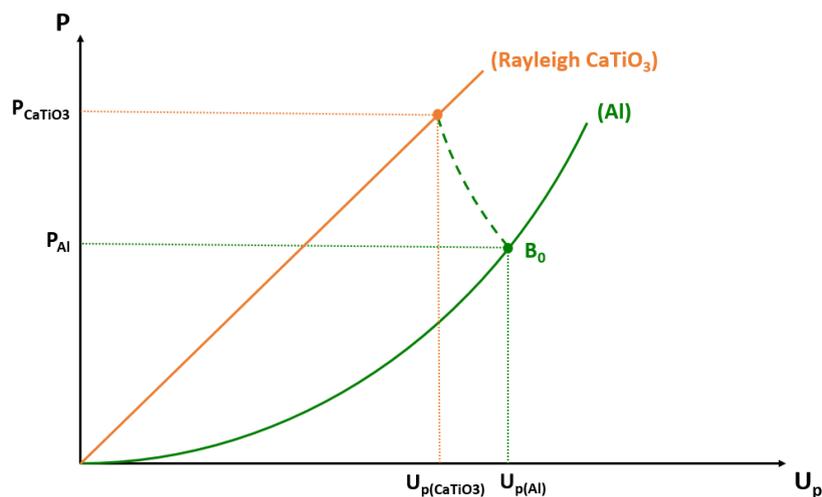


Figure 3.23 : Désadaptation d'impédance entre l'aluminium et le  $\text{CaTiO}_3$ . La pression et la vitesse fluide dans le  $\text{CaTiO}_3$  sont déterminées par l'intersection entre la Rayleigh et l'inverse de la polaire chaude de l'aluminium (tirets verts).

Pour rappel, la droite de Rayleigh s'exprime de la façon suivante :  $P = \rho_0 U_s U_p$ . La densité initiale du titanate de calcium a été fixé à 3,98 g/cm<sup>3</sup> (Guennou et al. 2010).

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous n'avons pas été en mesure d'effectuer une étude approfondie par choc laser sur le titanate de calcium. En revanche, grâce aux éléments de l'expérience nous savons désormais quels points améliorer pour une future campagne de compression dynamique.

Une nouvelle simulation a été effectuée pour établir les paramètres lasers afin d'atteindre des pressions bien précises pour quelques tirs :

E (W/cm <sup>2</sup> )	E (J)	Pulse laser (ns)	Tâche focale (µm)	Pression (GPa)
<b>6.10<sup>12</sup></b>	150	5	800	180
<b>6.10<sup>12</sup></b>	120	10	500	180
<b>8.10<sup>12</sup></b>	200	5	800	200
<b>8.10<sup>12</sup></b>	160	10	500	200
<b>1.10<sup>13</sup></b>	100	5	500	250
<b>2.10<sup>13</sup></b>	200	5	500	450
<b>5.10<sup>13</sup></b>	200	2	500	900

Tableau 3.24 : paramètres laser obtenu par simulation pour de prochains tirs.

Depuis la campagne d'expérience, un développement a été mené au LULI sur le dispositif de diffraction X pour améliorer sensiblement le rapport signal sur bruit des diffractogrammes. Une nouvelle campagne y est envisagée ou sur une installation de type XFEL.

Pour les mesures d'équation d'état, la méthodologie de conception des cibles doit être améliorée pour assurer une métrologie précise des différents paramètres de fabrication afin d'obtenir des mesures avec le minimum de barres d'erreurs possible.



# Chapitre 4 : Préparation de dépôts minces dans le quaternaire Fe-Mg-Si-O pour des expériences de planétologie expérimentale

4.1	Introduction.....	126
4.2	Théorie sur les dépôts de matériaux par pulvérisation .....	126
4.2.1	Généralité sur les plasmas .....	126
4.2.1.1	Ionisation.....	127
4.2.1.2	Plasma « chaud » et « froid » .....	128
4.2.1.3	Equilibre thermique du plasma .....	128
4.2.1.4	Longueur de Debye .....	129
4.2.2	Génération d'un plasma froid .....	130
4.2.2.1	Décharge en courant continu (DC).....	130
4.2.2.1.1	Claquage de Townsend .....	130
4.2.2.1.2	1 <sup>er</sup> coefficient de Townsend.....	130
4.2.2.1.3	Caractéristique tension-intensité (V-I).....	131
4.2.2.1.4	Gaines ioniques et potentiel plasma .....	132
4.2.2.1.5	Gaine cathodique .....	134
4.2.2.1.6	2 <sup>nd</sup> Townsend coefficient .....	134
4.2.2.2	Courant continu pulsé (DC pulse).....	135
4.2.2.3	Décharge radiofréquence (RF) .....	136
4.2.3	Pulvérisation cathodique magnétron .....	137
4.2.3.1	Effet magnétron.....	137
4.2.3.2	Interaction ion-matière .....	138
4.2.3.3	Régime de pulvérisation.....	139
4.2.3.4	Rendement de pulvérisation.....	140
4.2.3.5	Libre parcours moyen.....	141
4.2.3.6	Interaction atome-substrat.....	142
4.2.3.7	Pulvérisation réactive .....	145
4.3	Méthodes analytiques .....	147
4.3.1	Spectroscopie optique d'émission <i>in situ</i> .....	147
4.3.2	Microscopie électronique à balayage .....	147
4.3.3	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie .....	149
4.3.4	Microscopie électronique à transmission .....	149
4.3.5	Diffraction des rayons X .....	150
4.3.6	Spectroscopie Raman .....	150
4.3.7	Profilométrie .....	151
4.4	Dispositif expérimental.....	152
4.5	Résultats.....	153
4.5.1	Si-O.....	153
4.5.2	Mg-O .....	155
4.5.3	Fe-O.....	158
4.5.4	Mg-Si-O.....	163
4.5.5	Fe-Mg-Si-O .....	168
4.6	Conclusion et perspectives .....	172

## 4.1 Introduction

La synthèse d'échantillon d'intérêt géophysique est un élément crucial pour mener une étude dans les meilleures conditions. La demande ainsi que la complexité des échantillons destinés à la compression dynamique se fait de plus en plus grande, proportionnellement à l'apparition croissante d'établissements mettant à profit leur laser de puissance. Aujourd'hui, la production de cibles peut prendre jusqu'à 5 mois et entre  $10^4$  et  $10^5$  euros par campagne impliquant plusieurs entreprises pour réaliser les différentes couches. Une centralisation des différentes étapes de fabrication au sein d'un même laboratoire faciliterait grandement la production ainsi que le suivi de la métrologie qui représente un aspect crucial de la conception. (Prencipe et al. 2017)

Le développement de techniques de dépôts peut également servir à la production d'échantillons pour des expériences de compression en cellules à enclumes de diamants. La facilité du choix dans la composition ainsi qu'une architecture en couche mince facilite la préparation des cellules.

Nous avons choisi la pulvérisation cathodique magnétron comme technique de préparation d'échantillon de composition d'intérêt géophysique. Dans ce chapitre, nous commencerons par exposer la théorie concernant la physique des plasmas appliquée à la pulvérisation dans une première partie. Dans un second temps, nous présenterons les trois dépôts caractéristiques que sont,  $MgO_x$ ,  $Fe_xO_y$  et  $SiO_x$ , qui nous ont permis d'élaborer les dépôts dans le ternaire Mg-Si-O, puis dans le quaternaire Fe-Mg-Si-O, éléments qui composent majoritairement le manteau terrestre.

## 4.2 Théorie sur les dépôts de matériaux par pulvérisation

### 4.2.1 Généralité sur les plasmas

Un plasma est par définition un fluide composé d'électrons, d'ions positifs ainsi que de particules neutres. Il est considéré comme le quatrième état de la matière. Il existe une multitude de plasma que l'on peut classer schématiquement selon leur densité et leur température (voir figure 4.1)

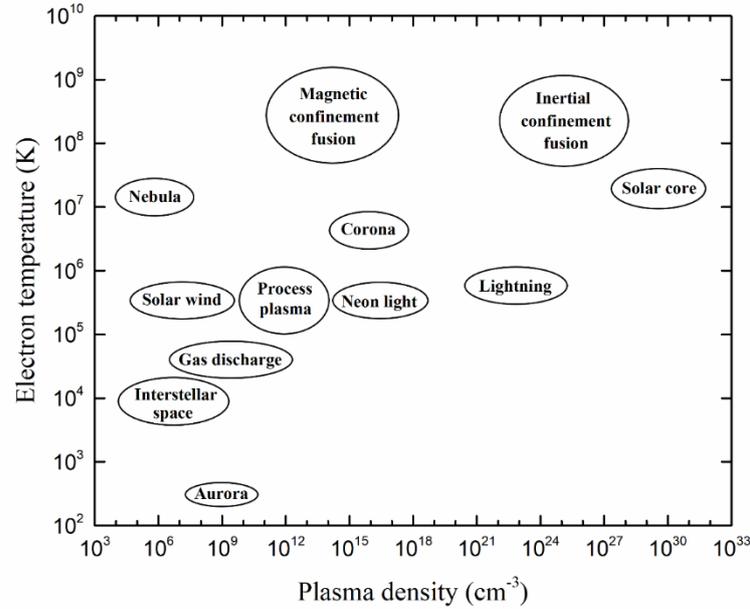


Figure 4.1 : Classification de différents plasmas selon leur température électronique et leur densité (figure tirée de « [Low temperature plasma technology : Methods and applications](#) » de Paul. K. Chu & XinPei Lu)

#### 4.2.1.1 Ionisation

L'ensemble est électriquement neutre car il possède autant de particules chargées positivement que négativement :  $N_i = N_e$  avec  $N_e$  la densité électronique et  $N_i$  la densité d'espèces ionisées.

La densité d'un plasma est reliée au nombre de particules par unité de volume et donc à la pression relative au sein de ce dernier. Lorsque la densité  $N$  est supérieure à  $10^{15-18} \text{ cm}^{-3}$ , on parle de plasma dense, et à l'inverse lorsque  $N < 10^{12-14} \text{ cm}^{-3}$ , on parlera de plasma peu dense.

Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{N_i}{N_i + N_n}$$

Avec  $N_n$  la densité d'éléments neutres dans le plasma.

De cette façon, on retrouvera les plasmas de faible densité à basse pression et de forte densité à plus haute pression.

#### 4.2.1.2 Plasma « chaud » et « froid »

Le degré d'ionisation  $\alpha$  d'un plasma est directement lié à la température électronique.

On définit un plasma comme « froid » lorsque celui-ci possède une densité inférieure à  $10^{12-14}$  particules par  $\text{cm}^3$  et n'est que faiblement ionisé ( $10^{-6} < \alpha < 10^{-1}$ ) avec une faible température électronique de l'ordre de l'électronvolt. Ce type de plasma est généralement associé au plasma dit de « laboratoire » car il est abondamment utilisé dans des processus de synthèse de matériaux et traitement de surfaces.

A l'inverse un plasma est dit « chaud » lorsque sa densité dépasse les  $10^{15-18}$  particules par  $\text{cm}^3$  avec un fort taux d'ionisation ( $\alpha \approx 1$ ). Sa température électronique est beaucoup plus élevée et peut atteindre plusieurs dizaines voire centaines d'électronvolts. On les retrouve généralement dans des processus de fusion nucléaire tels que les tokamaks ou l'intérieur des étoiles.

Nous ne nous intéresserons uniquement au cas des plasma froids correspondant aux « gas discharge » et « plasma process » de la figure précédente.

#### 4.2.1.3 Equilibre thermique du plasma

La température relative entre les électrons, les espèces ionisées et les espèces neutres détermine ce qu'on appelle l'équilibre thermique du plasma.

On parle de plasma en équilibre thermique pour des plasmas très denses, de hautes énergies et fortement ionisé ( $\alpha \approx 1$ ). Les collisions entre les différentes espèces le composant sont alors nombreuses et la température des électrons, des ions et des espèces neutres est du même ordre de grandeur (plusieurs dizaines, voire centaines d'eV) ; c'est un plasma « chaud ».

A l'inverse, lorsqu'un plasma est moins dense, les collisions au sein du plasma sont moins nombreuses et du fait de la différence de masse entre les électrons (légers) et les ions/neutres (lourds), le transfert d'énergie entre les électrons et les neutres est faible tandis que celui entre les ions et les neutres est plus efficace. L'énergie transmise lors des collisions entre les électrons de faible masse et les particules neutres plus lourdes n'est pas suffisante, le degré d'ionisation est donc considérablement réduit ( $\alpha \ll 1$ ). Ce genre de plasma est généralement établi à basse pression par une source électrique extérieure (dispositif à décharge coronaire, luminescente, à couplage capacitif/inductif, etc.), qui favorise le déplacement des électrons à celui des ions. C'est pour cette raison que la température électronique ( $T_e \approx 1 - 10 \text{ eV}$ ) est

bien plus élevée que la température des ions et des espèces neutres ( $T_e \gg T_i, T_n$ ). C'est un plasma « froid ».

Nous pouvons nous représenter la température électronique et la température des ions/neutres selon la figure suivante :

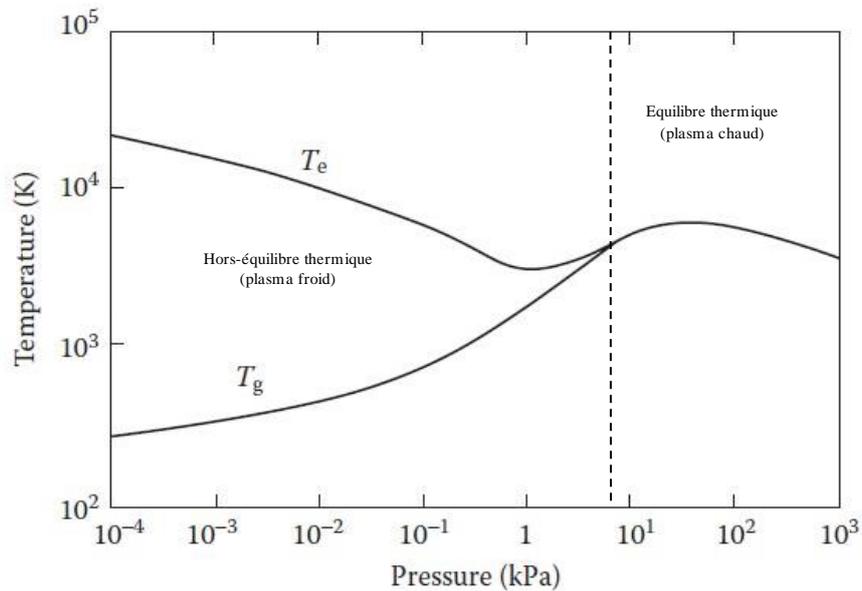


Figure 4.2 : Comparaison de la température électronique ( $T_e$ ) et de la température du gaz ( $T_g$ ) en fonction de la pression (figure tirée de « [Low temperature plasma technology : Methods and applications](#) » de Paul. K. Chu & XinPei Lu)

Le fait d'établir un plasma à basse pression va permettre au substrat de garder une température relativement basse et stable tout en favorisant les réactions physiques et/ou chimiques à son interface.

#### 4.2.1.4 Longueur de Debye

D'un point de vue microscopique, la neutralité du plasma n'est plus vérifiée et on définit alors une distance minimale pour laquelle cette condition n'est plus respectée :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{n_e e^2}}$$

$\lambda_D$  est appelé longueur de Debye qui représente le rayon d'une sphère dans laquelle on perd la neutralité du plasma.  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T_e$  et  $n_e$  correspondent respectivement à la température et à la densité électronique, et enfin  $e$  est la charge élémentaire.

On remarque alors que lorsque la densité augmente,  $\lambda_D$  diminue, et lorsque c'est la température qui augmente,  $\lambda_D$  augmente également. Si l'on prend un plasma de taille  $L \gg \lambda_D$ , alors, on se rend compte que le plasma est globalement neutre.

## 4.2.2 Génération d'un plasma froid

Nous prenons ici l'exemple général d'un tube sous vide contenant un gaz d'argon de faible densité, dans lequel se trouve une cathode négative et une anode positive à chaque extrémité. (Edon 2007)

### 4.2.2.1 Décharge en courant continu (DC)

#### 4.2.2.1.1 Claquage de Townsend

Un plasma se forme lorsqu'un milieu gazeux isolant devient conducteur. Si on applique une différence de potentiel entre une cathode et une anode (technique « diode »), un faible champ électrique va se former en surface des électrodes. Si la différence de potentiel est suffisamment élevée, le champ électrique va accélérer les électrons qui vont entrer en collision avec les particules environnantes avec suffisamment d'énergie pour les ioniser. Ces dernières vont elles-mêmes produire des électrons et créer une réaction en chaîne appelée avalanche électronique. Cette réaction va conduire à une augmentation exponentielle de l'intensité jusqu'à ce qu'on appelle une décharge luminescente, également appelée décharge de Townsend.

#### 4.2.2.1.2 1<sup>er</sup> coefficient de Townsend

Ce phénomène de production d'électrons est décrit en introduisant le premier coefficient de Townsend  $\alpha_T$ , qui détermine la densité moyenne de paire électron-ion formée suite à la collision avec un autre électron sur une distance d'un centimètre, initialement exprimé empiriquement de la façon suivante :

$$\alpha_T = Ape^{-Bp/E}$$

Avec  $A$  et  $B$  des constantes,  $p$  la pression et  $E$  le champ électrique. De cette relation on détermine la nouvelle densité électronique  $n$  :

$$n = n_0 e^{\alpha_T x}$$

Prenant en compte la formation d'électrons secondaires dans le gaz avec  $n_0$  étant la densité électronique initial et  $x$  la distance à la cathode.

On en déduit également la nouvelle intensité  $I$ , amplifier par l'augmentation du nombre d'électrons :

$$I = I_0 e^{\alpha_T x}$$

Avec  $I_0$  l'intensité initiale à la cathode.

En prenant  $d$ , la distance inter-électrode, on peut étendre l'équation à :

$$I_a = I_0 e^{\alpha_T d}$$

Ce qui nous donne le courant total arrivant à l'anode.

#### 4.2.2.1.3 Caractéristique tension-intensité (V-I)

On peut voir dans la figure 4.3, le diagramme tension-intensité qui représente de façon concrète la formation du plasma.

Des points A à B, la différence de potentiel étant très faible, l'intensité relevée est dû à l'ionisation naturelle des neutres par les rayons cosmiques et autres formes de rayonnement de fond ionisant. Il faut ensuite appliquer une forte tension pour voir évoluer l'intensité des points B à C, c'est le régime de saturation où les électrons sont accélérés sans former de nouvelles ionisations. Lorsque les électrons ont emmagasiné suffisamment d'énergie pour provoquer l'ionisation des neutres, c'est le régime de Townsend. Des points C à E c'est l'avalanche électronique et finalement la décharge luminescente à la tension de claquage  $V_B$ . Cette zone de « dark discharge », ou décharge sombre en français, est appelé ainsi car le plasma reste invisible à l'œil nu.

La section « glow discharge » (décharge luminescente en français) correspond au claquage du gaz en plasma. Des points E à F on observe l'apport électronique secondaire qui permet de réduire la tension initiale à une tension de fonctionnement. Le plasma est auto-entretenu par les électrons secondaires émis lors des collisions des électrons primaires avec les neutres, ainsi que ceux résultant des collisions des ions positifs au niveau de la cathode. Les points F à G correspondent à l'accroissement de la zone cathodique occupée par le plasma, c'est le régime normal de fonctionnement.

Nous ne parlerons pas des phénomènes aux plus fortes intensités du diagramme et vous invitons à vous reporter à l'ouvrage de [J. R. Roth, « Industrial Plasma Engineering, Volume 1 : Principles, 1995 »](#) pour plus d'informations.

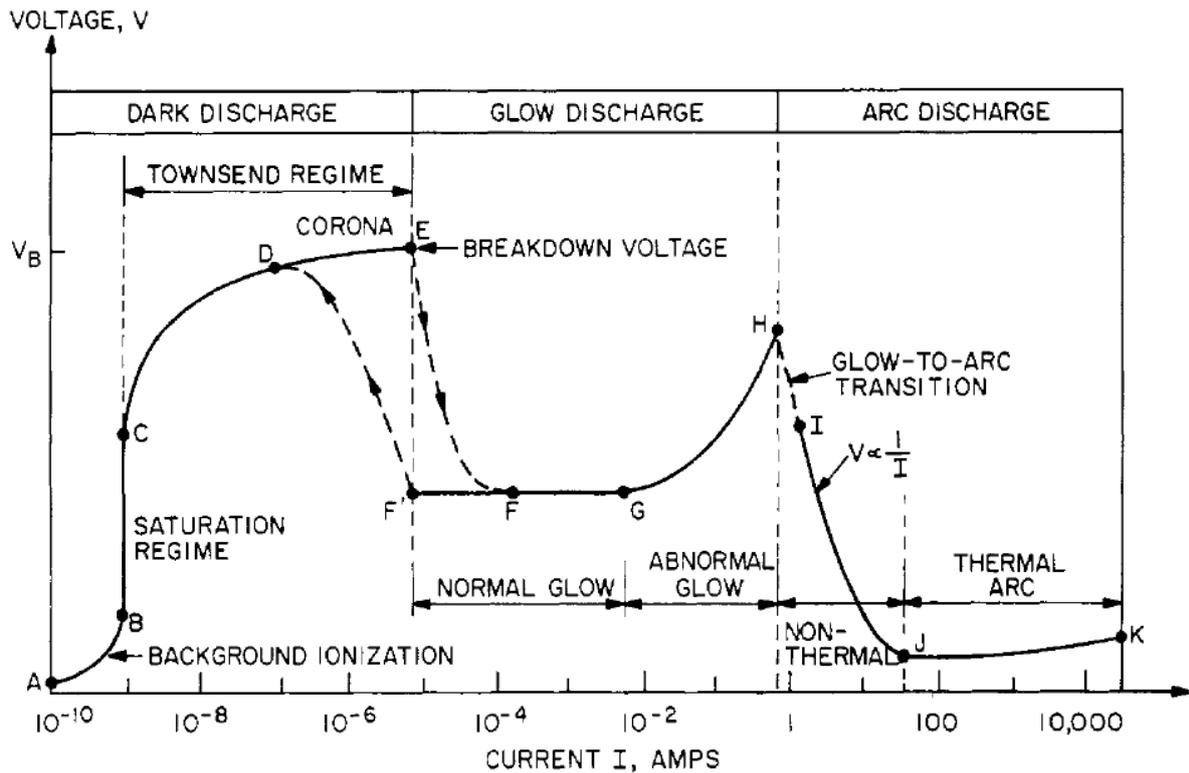


Figure 4.3 : Caractéristique tension-courant d'une décharge lumineuse (tirée de « J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering, Volume 1 : Principles, 1995* »)

Le plasma ainsi obtenu, que l'on appelle également colonne positive, est auto-entretenu par l'ionisation résultant des collisions constantes entre les espèces contenues dans la chambre. A basse pression, le besoin de fournir une tension élevée est encore plus vrai. La faible densité du gaz initial fait que le libre parcours moyen des électrons est d'autant plus grand, pouvant atteindre quelques centimètres.

#### 4.2.2.1.4 Gaines ioniques et potentiel plasma

La quasi-neutralité électrique est vérifiée à l'échelle macroscopique, seulement, à plus petite échelle, il existe une différence de potentiel entre les particules chargées positivement et négativement. On établit alors un potentiel global positif appelé potentiel plasma  $V_p$ .

Lorsque le plasma se forme dans une enceinte fermée, la densité de charge globale est considérée comme nulle car  $n_e = n_i$ . Tout élément plongé dans ce plasma (parois, substrat) va voir son champ électrique légèrement modifié en surface. Notons que la vitesse des électrons  $(k_B T_e / m_e)^{1/2}$  est largement supérieure à la vitesse des ions  $(k_B T_i / m_i)^{1/2}$  premièrement car  $m_i \gg m_e$  et si on se place dans le cas d'un plasma hors-équilibre thermique  $T_i \ll T_e$ .

Par cette différence de vitesse, les parois de la chambre vont recevoir beaucoup plus d'électrons que d'ions à un instant  $t$  et par conséquent, un potentiel négatif par rapport au potentiel plasma, que l'on appelle potentiel flottant, va s'établir du fait de l'absorption des électrons par les parois. Cette différence de potentiel engendre un champ électrique qui altère le déplacement des ions et des électrons alentours. Les électrons sont repoussés en direction du plasma tandis que les ions sont attirés par les parois. L'ensemble de cette région entre le plasma et la paroi est appelé gaine ionique, ou gaine de Debye (« sheath » en anglais sur la figure 4.4) et n'est que de quelques  $\lambda_D$ .

De façon à respecter l'équilibre entre le flux d'ions et d'électrons au niveau de la transition plasma-gaine, il doit exister une pré-gaine (« presheath » en anglais sur la figure 4.4) où les ions sont accélérés à la vitesse dite de *Bohm*. Nous ne développerons pas sur le sujet et vous renvoyons à l'ouvrage de [Lieberman & Lichtenberg \(2005\)](#) pour de plus amples informations.

La diminution de la densité ionique et électronique au niveau de la gaine et de la pré-gaine est donc dû au mouvement des particules causées par la différence de potentiel entre le plasma et la paroi.

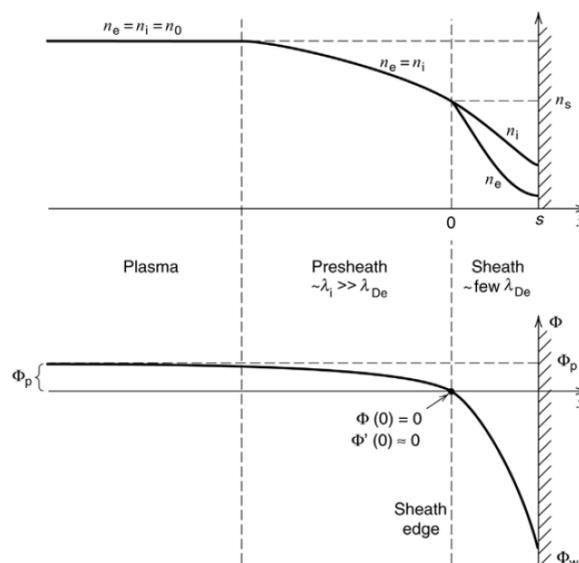


Figure 4.4 : Profil de densité et de potentiel d'une gaine ionique en contact avec une paroi. Figure tirée de « [M. A. Lieberman & A. J. Lichtenberg, Principles of plasma discharges and materials processing, Second Edition \(2005\)](#) »

#### 4.2.2.1.5 Gaine cathodique

Prenons le cas de la cathode plongée dans le plasma à laquelle est appliquée un voltage hautement négatif. L'environnement direct de l'électrode (cathode) se voit alors débarrassé de tous ses électrons pour ne laisser place qu'aux ions positifs. La gaine alors formée est appelée gaine cathodique, et selon la tension appliquée peut atteindre plusieurs dizaines voire centaines de  $\lambda_D$ .

Les charges ioniques positives aux alentours sont alors fortement accélérées en direction de la cathode. À l'inverse et selon le même principe que dans la gaine ionique, le puissant champ électrique généré par la cathode renvoie tous les électrons en direction du plasma. Au vu du manque d'électrons au voisinage de la cathode, le courant est maintenu par l'émission d'électrons secondaires résultant de l'impact des ions hautement énergétiques à la surface de la cathode.

#### 4.2.2.1.6 2<sup>nd</sup> Townsend coefficient

Le deuxième coefficient de Townsend définit la probabilité qu'un électron secondaire soit émis de la cathode à la suite du bombardement d'un ion à sa surface.

$$\gamma \equiv \frac{\text{nombre d'électrons émis}}{\text{nombre d'ions incidents}}$$

Le courant total émis à la cathode n'est alors plus  $I_0$  mais :

$$I_c = I_0 + \frac{I_s}{\gamma}$$

Qui correspond au courant initial  $I_0$  et au courant d'émission secondaire  $I_s$ . Nous pouvons alors écrire :

$$I_s = \gamma I_0 (e^{\alpha_T d} - 1)$$

Le courant total arrivant à l'anode combinant l'émission secondaire dans le gaz et au niveau de la cathode s'exprime alors :

$$I_a = I_0 \frac{e^{\alpha_T d}}{1 - \gamma_T (e^{\alpha_T d} - 1)}$$

Cette expression montre bien l'apport d'intensité due aux émissions d'électrons secondaires qui contribue à auto-entretenir la décharge luminescente au sein du plasma. Cela explique pourquoi

dans la figure 4.3, une fois la tension de claquage passée, celle-ci se stabilise à une tension de fonctionnement.

Le profil de potentiel dans la chambre en mode de fonctionnement normal a donc l'allure suivante :

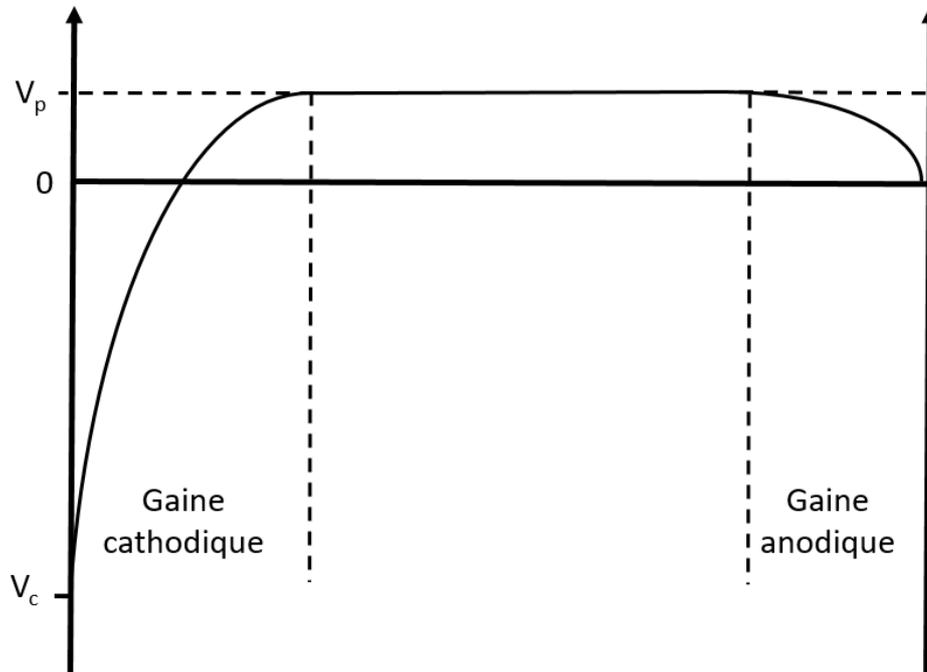


Figure 4.5 : Profil complet du potentiel dans la chambre avec  $V_p$  le potentiel plasma et  $V_c$  le potentiel à la cathode.

#### 4.2.2.2 Courant continu pulsé (DC pulse)

Il est possible avec un certain type de générateur de générer des pics de tension pulsés à intervalle régulier de l'ordre de la centaine de kilohertz, oscillant entre une valeur positive proche de zéro et une valeur hautement négative. Contrairement au régime continu, les espèces arrachées à la cible possèdent une énergie cinétique plus élevée. Cette alternance de tension délivrée à la cathode permet d'éviter l'accumulation de charges positives dans le cas de cible plus faiblement conductrice, en renvoyant les charges positives au sein du plasma lors de cycle de tension positive. Cette configuration est généralement utilisée lors de dépôt en atmosphère réactive et permet d'outrepasser la baisse de conductivité liée à l'empoisonnement de la cible, spécialement lorsque l'élément réactif est l'oxygène.

### 4.2.2.3 Décharge radiofréquence (RF)

Un générateur radiofréquence (RF) est utilisée à des fins de traitement de surface d'un échantillon avant dépôt ou alors de moyen de dépôt direct d'éléments isolants. Avec une fréquence d'excitation de 13,56 MHz, un champ électrique/électromagnétique est créé dans l'enceinte de la PVD par couplage capacitif. Avec ce type de générateur, généralement accordé sur une impédance de  $50 \Omega$ , il est nécessaire d'utiliser une boîte accord comportant une capacité variable en parallèle ainsi qu'une inductance et une autre capacité variable en série, réglable manuellement ou automatiquement, entre le générateur et le réacteur (figure 4.6).

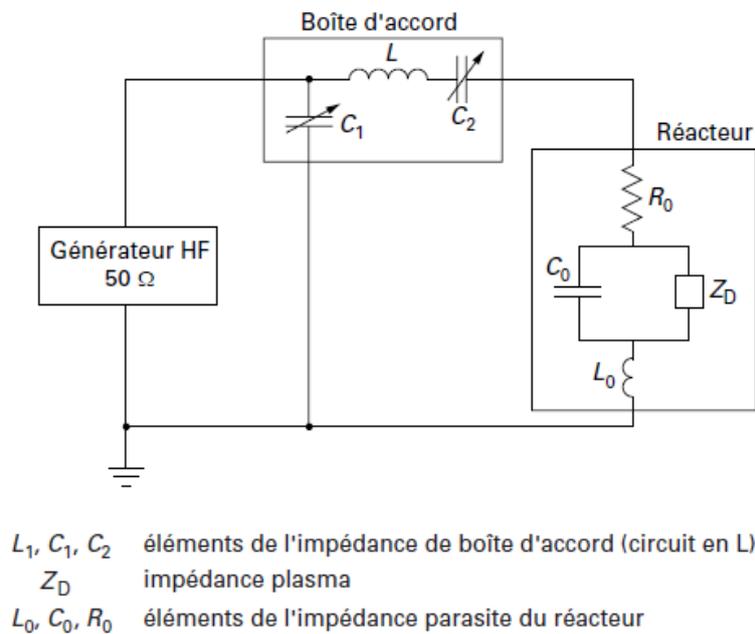


Figure 4.6 : Schéma électrique du circuit générateur RF – boîte accord – réacteur (Figure tiré de Pointu et al. 1997)

En effet, l'impédance de la décharge étant variable (due aux conditions de dépôt qui évolue dans le temps), la boîte accord permet de maintenir une impédance le plus proche possible de  $50\Omega$  pour assurer la compatibilité avec le générateur et de minimiser la puissance réfléchie.

Dans notre configuration, qui consiste à traiter la surface du substrat avant dépôt, les parois de la chambre sont à la masse tandis que le porte-substrat fait office d'électrode RF. La pulsation du champ électrique ( $\omega$ ) impose une variation de la tension aux bornes de l'électrode RF. Etant donné que les électrons réagissent instantanément au courant alternatif tandis que les ions ne répondent qu'au champ électrique moyen, une tension d'autopolarisation  $V_{auto}$  négative se forme sur l'électrode RF.

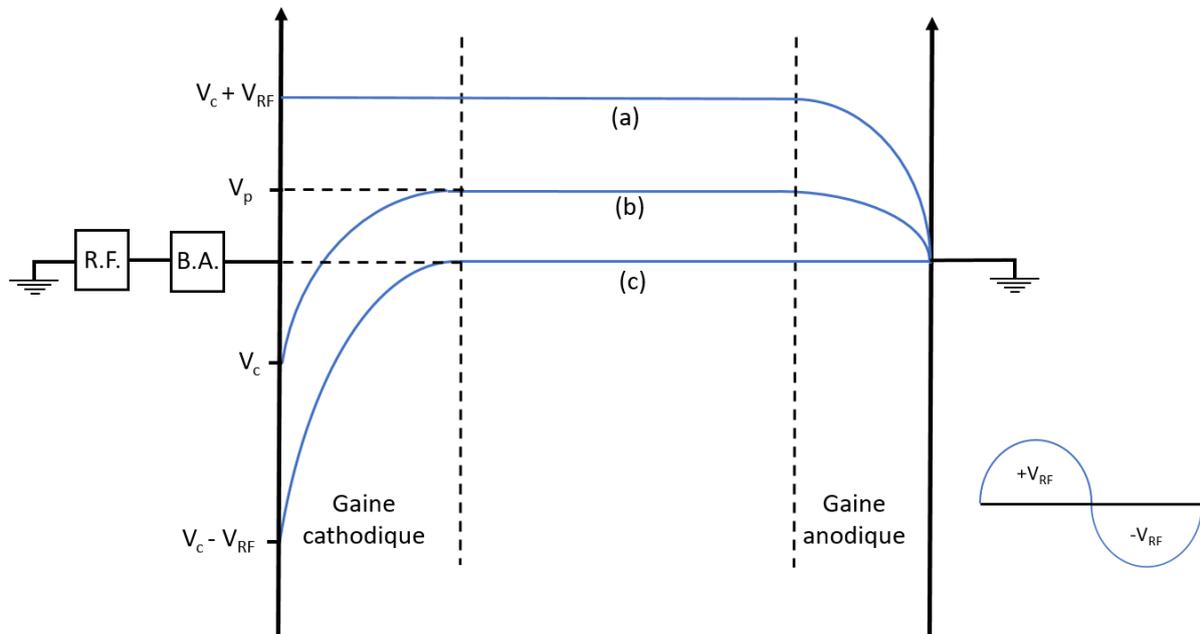


Figure 4.7 : Schéma des oscillations du potentiel total aux électrodes. (a) et (b) correspondent à la réponse instantanée des électrons aux variations de potentiel RF tandis que (c) représente le potentiel moyenné dans le temps (figure adaptée de la thèse de [Chengfei Jin 2011](#)).

Cette tension d'autopolarisation dépend du rapport des aires de la surface de l'électrode RF (porte-substrat) et de la surface de l'électrode à la masse (parois de la chambre), et s'ajuste avec le temps lorsque le flux d'ions devient égal au flux d'électrons au niveau du porte-substrat afin que le courant moyen à l'électrode soit nul. Le potentiel total correspond donc à la somme de la tension d'autopolarisation  $V_{auto}$  et de la tension alternative radiofréquence  $V_{RF} \sin(\omega t)$ .

### 4.2.3 Pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est un procédé de dépôt de matériaux par pulvérisation assistée par plasma.

#### 4.2.3.1 Effet magnétron

Comme expliqué dans le paragraphe sur la gaine cathodique, l'accélération des ions sur la cathode est directement liée à l'énergie qui leur sont fournie. Seulement, l'énergie fournie en général reste insuffisante pour espérer obtenir une pulvérisation efficace de la cible ou alors une période de dépôt très longue (quelques dizaines/centaines de  $\text{nm.h}^{-1}$ ). D'autant plus que la faible ionisation du plasma froid limite la quantité d'ions dans le plasma. C'est pour ces raisons que dans la majorité des cas on rajoute deux séries d'aimants concentriques de polarité inverses

derrière la cible, afin de confiner les électrons (principalement les électrons secondaires) dans le voisinage proche de la cible.

Les effets conjugués du champ électrique et du champ magnétique ont pour résultat de densifier le plasma et ainsi d'augmenter la probabilité d'interaction ionisantes. Les électrons prennent une trajectoire cycloïdale le long des lignes de champ magnétique.

L'inconvénient principal est que l'usure de la cible ne se fait plus de façon homogène mais intervient exclusivement au croisement des lignes de champs avec la cible, ce qui implique un remplacement des cibles régulièrement. Cependant, l'avantage majeur réside dans l'augmentation considérable du pouvoir de pulvérisation, et donc du temps de dépôt. Selon le matériau pulvérisé, il est possible d'atteindre plusieurs microns à l'heure.

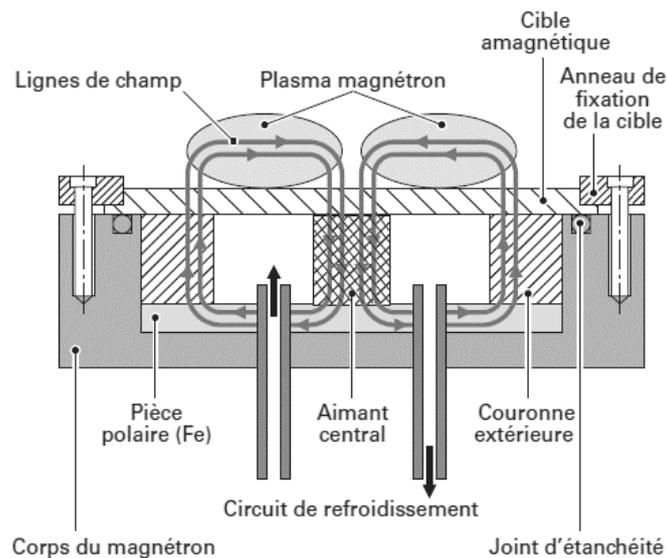


Figure 4.8 : schéma d'une cathode magnétron (Billard & Perry 2005)

#### 4.2.3.2 Interaction ion-matière

Lorsqu'un ion pénètre dans une cible suite à l'augmentation de son énergie cinétique dans la gaine cathodique, une multitude de processus se déclenchent que l'on peut classer en deux catégories : les collisions élastiques et inélastiques.

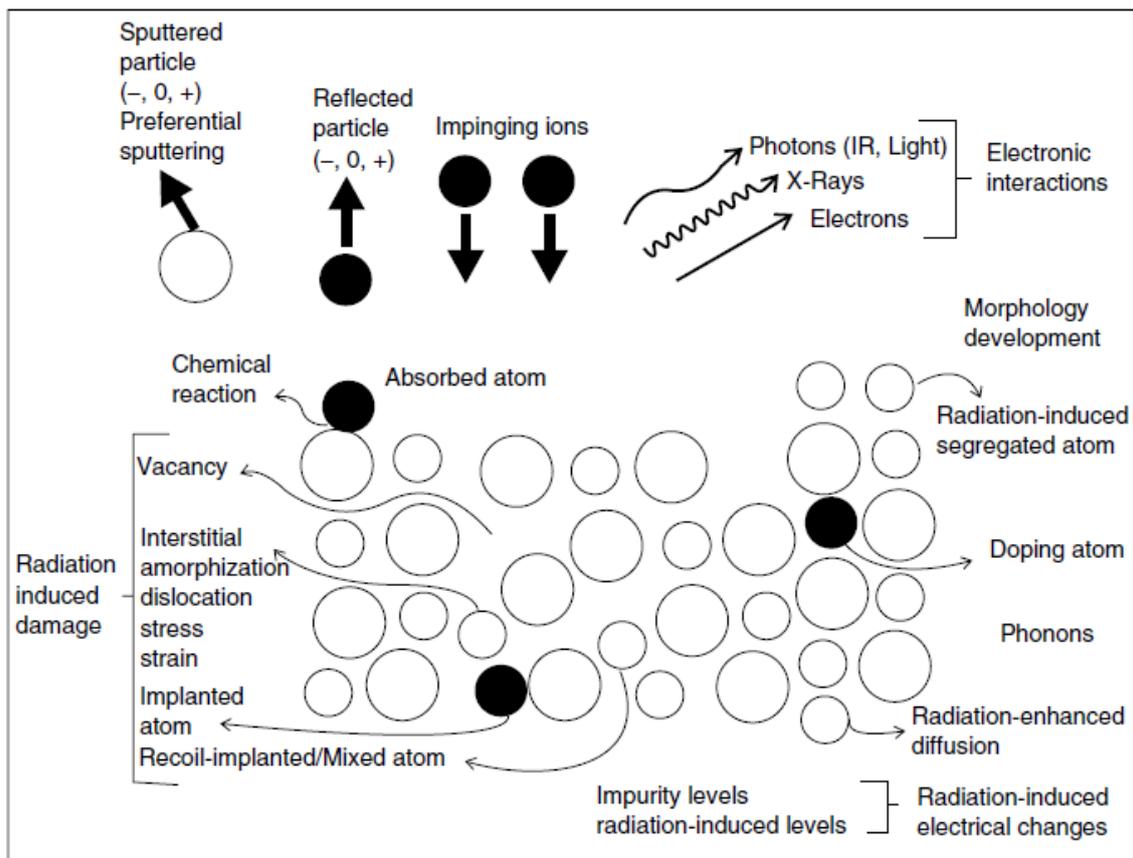


Figure 4.9 : Schéma des différentes réactions suite à la collision ion-cible. (Figure extraite de « Principles of physical vapor deposition of thin films » – K.S. Sree Harsha)

Nous avons vu précédemment l'émission d'électrons secondaires par interaction ion – atome cible, nous nous intéresserons maintenant au processus de pulvérisation lorsque l'énergie des ions incidents est suffisante pour arracher des atomes de la cible. Ce phénomène de pulvérisation dépend de l'énergie, de la masse et de l'angle de l'ion incident, ainsi que de la masse et la texture du matériau pulvérisé.

#### 4.2.3.3 Régime de pulvérisation

L'énergie d'un atome à température ambiante est d'environ 0,025 eV. Dans un cristal, l'énergie de liaison de cet atome dans le réseau oscille aux alentours de la dizaine d'eV. Il faut donc que l'énergie de l'ion incident soit au minimum égale à l'énergie de liaison des atomes d'un solide pour espérer une pulvérisation de ces derniers. A plus haute énergie, ce même ion peut pénétrer plus en profondeur dans le solide sans pour autant transférer suffisamment d'énergie aux atomes de surface pour les extraire de la cible (implantation ionique). Il existe donc une limite haute et basse en énergie pour laquelle il est possible de pulvériser la surface d'une cible sans engendrer de dégâts profonds dans la cible. Cette limite se situe entre 50 et

700-1000 eV et correspond au régime de collision simple. Au-delà de cette limite, on parlera de régime en cascade linéaire et entraîne des modifications plus profondes dans la structure de la cible et une plus grande probabilité d'implantation des ions dans la cible. (Sree Harsha, 2007).

Le transfert d'énergie lors de la collision se divise en deux parties distinctes : la collision électronique et la collision nucléaire. Dans le régime d'énergie 100-1000 eV, il a été montré que les transferts d'énergie par collisions nucléaires sont fortement majoritaires sur la production d'atomes pulvérisés, comparé aux collisions électroniques.

#### 4.2.3.4 Rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation, qui définit le nombre moyen d'atomes éjectés de la cible par ions incidents, dépend de la nature des matériaux mis en jeu, de l'énergie ainsi que de l'angle d'impact des ions incidents. Il est défini simplement par le produit entre le pouvoir d'arrêt et une fonction de l'angle de l'ion incident :

$$Y = S(E)(\cos \theta)^{-f}$$

La fonction  $(\cos \theta)^{-f}$  est une approximation qui dépend de la nature des atomes pulvérisés et des ions incidents. L'angle  $\theta$  est celui entre la trajectoire de l'ion incident et la normale à la surface de la cible. Le pouvoir d'arrêt s'exprime de la façon suivante :

$$S(E) = 0,042 \alpha \frac{S_n(E)}{U_0}$$

$\alpha$  est un coefficient déterminé à partir du rapport des masses d'un atome de la cible et d'un ion.  $U_0$  est l'énergie potentielle des atomes à la surface de la cible.

$$S_n(E) = 4\pi Z_1 Z_2 e^2 a_{12} \frac{M_2}{M_1 + M_2} s_n(\varepsilon)$$

$Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $M_1$  et  $M_2$  correspondent respectivement au numéro atomique et à la masse des ions incidents et des atomes constituant la cible.  $e$  est la charge électronique.  $a_{12}$  est dérivé de l'expression suivante :

$$a_{12} = 0,8853 a_0 \frac{1}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

Avec  $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$  le rayon de Bohr.  $s_n(\varepsilon)$  est une fonction universelle appelée pouvoir d'arrêt normalisé et établie à partir de l'énergie réduite  $\varepsilon$  :

$$\varepsilon = \frac{a_{12}}{Z_1 Z_2 e^2} \frac{M_2}{M_1 + M_2} E$$

Avec  $E$  est l'énergie des ions incidents. (Sigmund 1969)

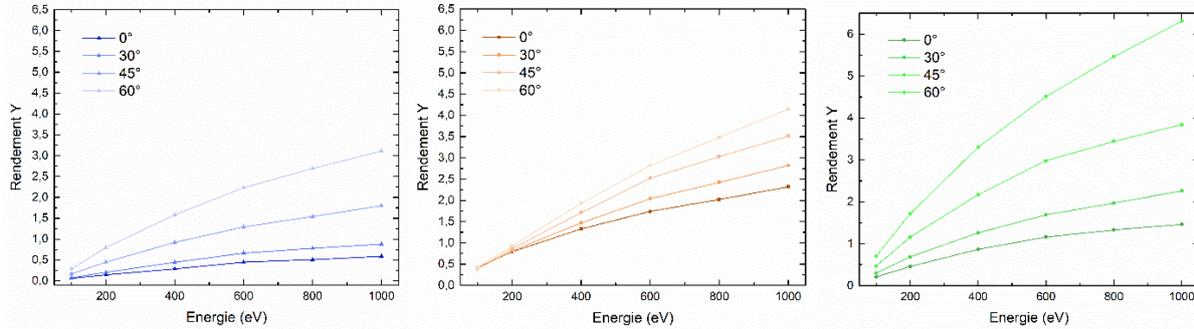


Figure 4.10 : Rendement de pulvérisation de différents matériaux (Si en bleu, Fe en orange et Mg en vert) en fonction de l'énergie des ions argon et de l'angle d'incidence, calculé avec le logiciel SRIM2008.

Dans la figure 4.10, on remarque bien que plus l'angle d'incidence est élevé plus il est facile de pulvériser des atomes de la cible. La formation concentrique des aimants du magnétron provoque une trajectoire cyclotronique des électrons et donc un angle d'incidence élevé ce qui favorise le rendement de pulvérisation. Aussi, pour des cibles polycristallines, la densité du matériau joue également sur la vitesse de dépôt.

#### 4.2.3.5 Libre parcours moyen

Les espèces pulvérisées traversent le plasma avec une possibilité plus ou moins grande de rentrer en collision avec d'autres particules. Cette probabilité est directement liée à la pression relative du gaz qu'elle traverse ainsi que de la distance inter-électrode. On définit alors le libre parcours moyen ( $\lambda_{pm}$ ) comme la distance minimale parcouru par une particule entre deux collisions successives avec une autre particule.

$$\lambda_{pm}^{-1} = 8,34 \times 10^{14} p_g \frac{(d_s + d_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}}$$

Dans notre cas,  $d_s$  et  $d_g$  sont respectivement le diamètre de l'atome pulvérisé et celui de la molécule de gaz,  $M_s$  et  $M_g$  leur masse molaire, et  $p_g$  la pression relative du gaz dans lequel se déplace l'atome (Westwood, 1978 ; McDaniel, 1964).

Dans ces conditions, on retrouve deux régimes distincts :

Lorsque le libre parcours moyen est inférieur à la distance inter-électrode, l'atome pulvérisé atteint le substrat sans collisions avec d'autres particules et avec une énergie de quelques eV. C'est ce qu'on appelle le régime balistique et ne peut être atteint qu'avec une faible pression relative.

A l'inverse, lorsque la pression relative à l'intérieur de la chambre ou que la distance inter-électrode est trop élevée, l'atome pulvérisé va entrer en collision avec d'autres particules et perdre de l'énergie jusqu'à atteindre la température du plasma. C'est ce qu'on appelle le régime thermalisé.

Cette différence de régime a un impact direct sur la croissance et la qualité du film mince déposé.

#### 4.2.3.6 Interaction atome-substrat

De l'interaction entre les atomes pulvérisés et la surface du substrat sur laquelle ils viennent se condenser résulte une multitude de morphologie que peut adopter le film mince. La structure finale peut varier du monocristal à une couche complètement amorphe en passant par des dépôts polycristallins colonnaires ou en grains équiaxiaux. Les paramètres essentiels qui feront varier cette structure sont le type de matériau déposé, la température du substrat ainsi que la pression relative.

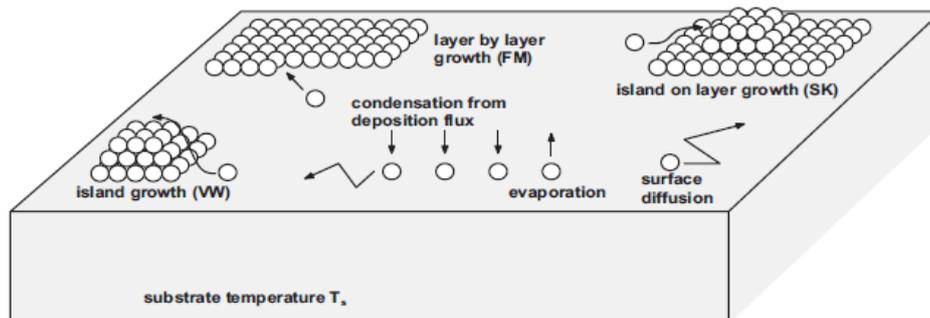


Figure 4.11 : Schéma de la formation d'un film mince à la surface d'un substrat. VW : Volmer-Weber ; FM : Frank-Van de Merwe ; SK : Stranski-Krastanov. (Image tirée du livre "Thin film materials: stress, defect deformation and surface evolution" Freund & Suresh 2004)

Il existe trois types de nucléation et de croissance de film mince (Sree Harsha, 2007) :

- Modèle de Volmer-Weber (VW) : la croissance se fait sous forme d'îlots de nucléation en trois dimensions sur lesquelles viennent se condenser petit à petit les atomes

(également appelés adatoms) jusqu'à former éventuellement une couche uniforme à la surface du substrat lorsque les îlots se rejoignent.

- Modèle de Frank-Van der Merwe (FM) : L'arrangement des atomes à la surface du substrat se fait sous forme de monocouches successives. Dans cette configuration, la croissance se fait en deux dimensions et l'interaction de la monocouche et du substrat est plus forte qu'avec les autres couches atomiques.
- Modèle de Stranski-Krastanov (SK) : ce modèle combine les deux modèles précédents. La croissance du film se fait par îlots de nucléation tout en complétant ses couches successives uniformément jusqu'à l'obtention d'un nombre fini de couches. La croissance passe alors de deux dimensions à trois dimensions.

Il est également possible que les adatoms se ré-évaporent dû aux fluctuations d'énergie thermique qui leurs apportent une énergie supérieure à leur énergie de liaison avec les autres adatoms.

Nous avons mentionné dans la partie précédente l'importance de l'énergie cinétique des atomes arrivant sur le substrat qui, si celle-ci est très faible (régime thermalisé), ces derniers vont alors se fixer sans aucune diffusion à la surface du substrat, et ainsi créer des défauts et plus de porosité. Au contraire, si la pulvérisation se fait en régime balistique, l'énergie est suffisamment élevée pour qu'ils diffusent à la surface du substrat et s'uniformise avec les autres atomes, résultant un film plus dense. D'où l'importance d'une pression relative de gaz suffisamment faible et d'une énergie cinétique suffisamment élevée.

En 1974, Thornton décrit expérimentalement la morphologie de croissance de film déposé par pulvérisation en fonction de la pression relative de gaz et de la température du substrat (Thornton, 1974) :

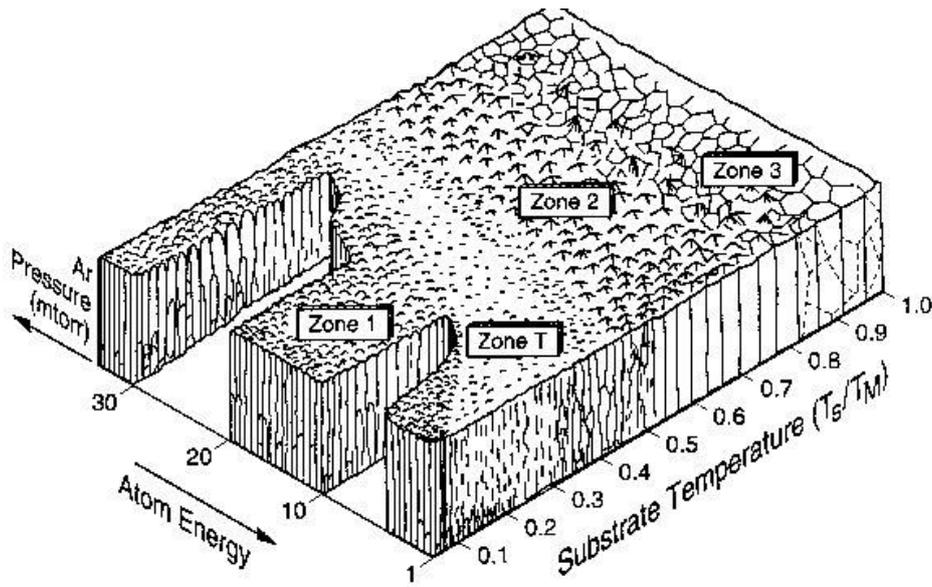


Figure 4.12 : Représentation schématique de la croissance de film mince fonction de la température du substrat et de la pression relative (Thornton 1974)

Cette figure est divisée en quatre zones distinctes.  $T_s$  représente la température du substrat tandis que  $T_M$  correspond à la température de fusion du matériau déposé.

- Zone 1 : L'arrangement atomique se fait sous forme de cristallites fibreux ou coniques séparés par des espaces vides. L'aspect conique est fortement accentué par l'augmentation de la pression en argon (régime thermalisé vs régime balistique). Cette structure s'explique par la faible énergie cinétique des adatoms et donc leur faible diffusion au moment de l'adsorption sur le substrat.
- Zone T : Zone de transition dans laquelle le dépôt s'arrange sous forme de fibre plus compacte, sans que cette structure soit visible en surface. Les espaces vides sont moins présents que dans la zone 1. Avec l'augmentation de  $T_s/T_M$  ces fibres/cônes grandissent aussi bien en largeur qu'en hauteur
- Zone 2 : Formation de grains colonnaires compacts avec apparition de profils anguleux en surface dus à la présence de plans cristallographiques bien définis. Il n'y a plus d'espace vide entre les colonnes.
- Zone 3 : La plus haute température du substrat permet un arrangement plus dense des adatoms et également une morphologie plus lisse en surface. Il y a une possible recristallisation des grains au sein du film.

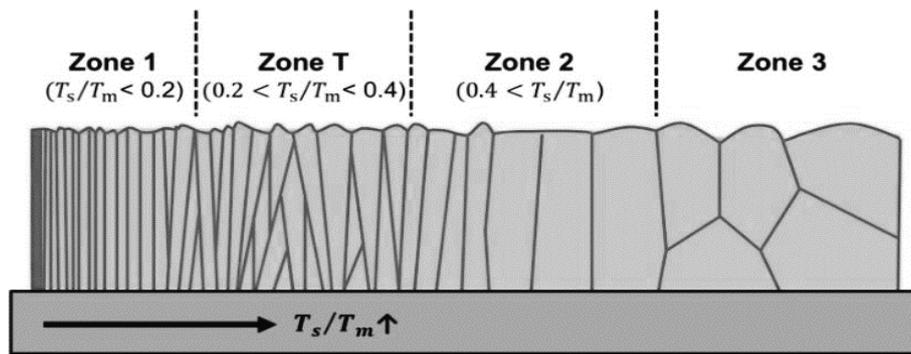


Figure 4.13 : Schéma d'une coupe transversale de croissance de film mince en fonction de la température du substrat. (Figure tirée de la thèse de [Hyeonho Jeong 2017](#))

#### 4.2.3.7 Pulvérisation réactive

Il est possible de déposer des films minces de chimie complexe à l'aide de la pulvérisation en atmosphère réactive. Pour cela, en plus de l'argon généralement utilisé pour la pulvérisation, il suffit d'injecter un second gaz réactif tel que de l'oxygène ou de l'azote. Ces gaz vont réagir à la surface des cibles métalliques et former une fine couche d'oxyde ou de nitrure (quelques nanomètres). Ce phénomène, également appelé empoisonnement, se caractérise par la formation d'une fine couche isolante à la surface d'une cible conductrice va avoir un fort impact sur la vitesse de dépôt dû au fait que les céramiques ont un taux de pulvérisation bien plus faibles que les métaux. Cette technique est également complexe à mettre en œuvre si l'on veut obtenir une stœchiométrie bien précise car elle implique plusieurs paramètres (pression partielle et débit de gaz) qui évoluent différemment dans le temps.

Lorsqu'un faible débit de gaz est inséré dans la chambre expérimentale, les molécules de gaz sont d'abord absorbées en grande majorité par l'ensemble des parois de la cible par effet getter. Il faut donc introduire une quantité suffisante de gaz en continu pour pouvoir oxyder la cible. Ensuite, il y a compétition entre le rendement de pulvérisation et la vitesse d'oxydation de la cible. Prenons pour exemple une cible de magnésium qui possède un fort taux de pulvérisation, avec de l'oxygène pour gaz réactif afin de former de l'oxyde de magnésium MgO. Si le débit de gaz est insuffisant (ou si la puissance appliquée est trop élevée), la couche d'oxyde formée en surface sera vite pulvérisée et on se retrouvera à déposer du magnésium pur. A l'inverse, si le débit de gaz est trop élevé, le taux de pulvérisation chute drastiquement pour ne déposer qu'à quelques angströms par minute.

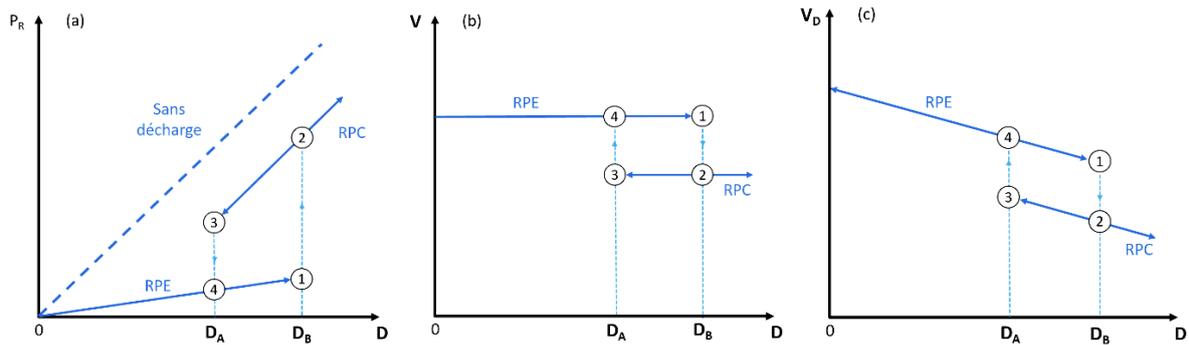


Figure 4.14 : Phénomène d’hystérésis observé entre (a) la pression partielle, (b) la tension et (c) la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif. (Figure adaptée de Audisio et al. 1999)

Dans la figure 4.14,  $P_R$  représente la pression partielle en gaz réactif,  $V$  la tension,  $V_D$  la vitesse de dépôt et  $D$  son débit. RPE correspond au régime de pulvérisation élémentaire et RPC, au régime de pulvérisation composé. On identifie 3 étapes importantes dans l’hystérésis de dépôt :

- Débit croissant et inférieur à  $D_B$  : Le débit de gaz réactif n’est pas suffisant pour oxyder la cible et le dépôt est entièrement métallique, c’est le régime de pulvérisation élémentaire (RPE). Les parois de la chambre expérimentale absorbent une grande partie du gaz introduit par effet getter ce qui explique une augmentation très faible de la pression relative ainsi qu’une grande vitesse de dépôt et d’une tension à la cathode inchangée.
- Débit croissant et supérieur à  $D_B$  : Les parois sont saturées en gaz réactif et le débit est suffisamment élevé pour empoisonner la cible. La pression relative en gaz répond alors linéairement avec le débit. On observe la formation d’une fine couche d’oxyde en surface qui possède un taux de pulvérisation différent du métal pur ainsi qu’une résistance électrique plus élevée (matériau isolant). On observe alors une baisse de la tension ainsi qu’une baisse drastique de la vitesse de dépôt. Nous sommes en régime de pulvérisation composé (RPC), c’est-à-dire que le matériau déposé est stœchiométrique ou sur- stœchiométrique selon le débit de gaz réactif et la nature du métal initial.
- Débit décroissant et supérieur à  $D_A$  : Même si le débit n’est pas suffisant pour maintenir l’oxydation de la cible et contrebalancer le taux de pulvérisation, il faut un temps pour que la surface soit décontaminée dans son ensemble. Le dépôt n’est plus stœchiométrique, la tension et la vitesse de dépôt augmentent très légèrement.

- Débit décroissant et inférieur  $D_A$  : le débit étant insuffisant, la couche d'oxyde précédente a été complètement pulvérisée. On revient dans le régime de pulvérisation élémentaire dans les mêmes conditions qu'au départ.

Cette hystérésis représente les conditions d'instabilités lors du dépôt.

## 4.3 Méthodes analytiques

### 4.3.1 Spectroscopie optique d'émission *in situ*

La spectroscopie optique d'émission *in situ* est un moyen d'observer la composition et l'évolution en temps réel d'un plasma. Cette méthode consiste à recueillir les photons émis par les espèces excitées du plasma à l'aide d'une fibre optique qui transporte la lumière jusqu'au spectromètre. L'énergie de ces photons possédant une longueur d'onde caractéristique pour chaque espèce ionisée, il suffit d'étudier le spectre d'émission pour savoir quelle espèce est présente ou non au sein du plasma. Le principal avantage de cette technique est la facilité de mise en place ainsi que la non perturbation du plasma. Toutefois, une caractérisation quantitative des espèces du plasma reste complexe quant au changement d'intensité des raies d'émission au cours du dépôt.

### 4.3.2 Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ou *Scanning Electron Microscopy* (SEM en anglais) est une technique analytique largement répandue dans le milieu scientifique qui permet d'obtenir des images haute résolution de la surface d'un échantillon grâce à l'interaction électron-matière. Le MEB est composé d'un canon à électrons placé dans une chambre sous vide ( $\approx 10^{-11}$  Torr) ; il s'agit d'un matériau auquel est appliqué une grande différence de potentiel afin d'en extraire un flux d'électrons entre la cathode et l'anode. L'émission électronique résultante est ensuite accélérée par des bobines électromagnétiques à des énergies allant de 0,1 keV à 30 keV et concentrées à l'aide de lentilles électroniques. Ce faisceau est ensuite balayé à la surface de l'échantillon et permet une résolution de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres à quelques nanomètres pour les appareils les plus performants. Ces électrons interagissent de différentes manières avec le matériau analysé, notamment par réémission d'électrons (secondaires, Auger), par rétrodiffusion (diffusion élastique) ou encore par rayonnement X.

Bien entendu, chaque interaction rend compte d'une information spécifique au matériau étudié. Les électrons secondaires possèdent une faible énergie ( $\approx 50$  eV) et proviennent en majorité d'une profondeur maximale de 10 nanomètres. Ils sont donc très sensibles aux variations de surface et idéaux pour la topographie. La rétrodiffusion provient de l'interaction quasi-élastique des électrons primaires avec le noyau des atomes. Ceux-ci sont renvoyés dans un détecteur après avoir subi une légère perte d'énergie. Les atomes avec un grand Z auront plus de chance d'émettre des électrons rétrodiffusés et apparaîtront plus brillant sur l'image. Le contraste ainsi observé permet d'évaluer l'homogénéité d'un échantillon. L'émission de rayons X, quant à elle, permet une analyse quantitative des éléments chimiques par spectroscopie à dispersion d'énergie, à l'instar des électrons Auger qui, contrairement aux rayons X, proviennent de la toute première couche de l'échantillon (quelques nanomètres). Chaque photon X émis par le matériau possède une énergie caractéristique correspondant à l'énergie de transition de deux couches électroniques. Selon l'énergie utilisée, les rayons X émis rendent compte d'une analyse élémentaire allant de 100 nm à 2-3  $\mu$ m de profondeur.

Avant analyse, il est nécessaire de vérifier que la surface de l'échantillon est conductrice. Dans le cas où la surface est isolante, il est possible de la métalliser avec une fine couche de carbone (quelques nm) à l'aide d'un métalliseur. Ce procédé permet d'éviter l'accumulation d'électrons à la surface (effet de charge) qui empêcherait l'analyse de l'échantillon.

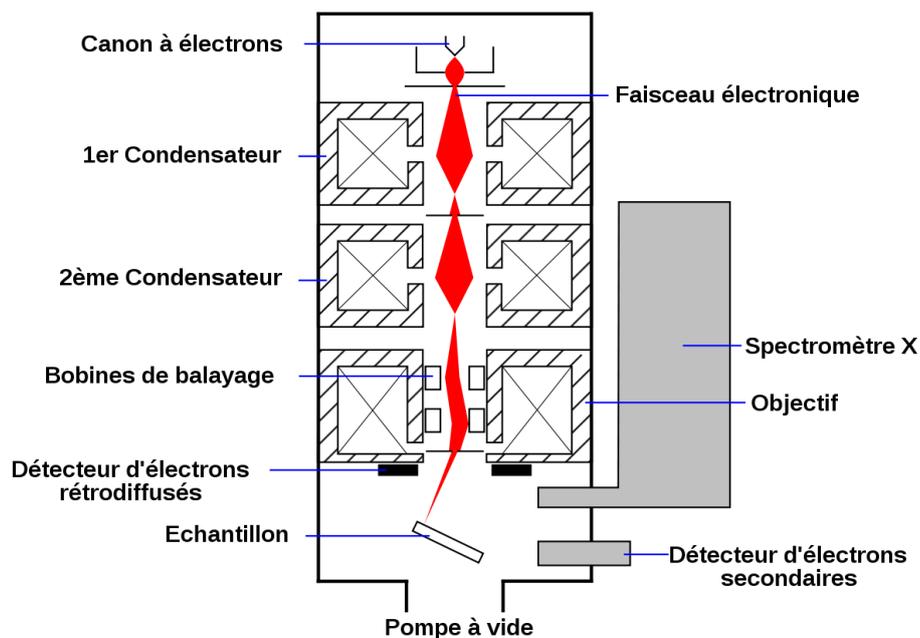


Figure 4.15 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage (Wikipédia).

### 4.3.3 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie de rayons X dispersion d'énergie ou plus simplement EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy en anglais) est une technique de caractérisation élémentaire. L'interaction d'un électron primaire avec un atome de l'échantillon peut amener ce dit atome dans un état excité qui, en retombant dans son état fondamental émet des rayons X. Ces rayons X sont caractérisés par les raies  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ ... définies pour chaque élément. Le détecteur placé à l'intérieur de la chambre réceptionne les rayons X qui vont provoquer des impulsions de courant proportionnelle à l'énergie des photons X.

Plus l'élément à analyser est lourd, plus il sera facile de capter des rayons X provenant de ses couches électroniques. Il est généralement difficile d'analyser des éléments avec un  $Z < 10$  et cela dépend principalement de la fenêtre du détecteur (une fenêtre en béryllium absorbe les X des éléments plus légers que le fluor).

### 4.3.4 Microscopie électronique à transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET), ou *Transmission Electron Microscopy* (en anglais), est également une technique d'imagerie électronique qui permet une résolution de l'ordre de l'Angström. Avec cette technique, les électrons sont émis, accélérés et convergés de la même façon que dans un microscope électronique à balayage. La grande différence réside au niveau de la tension d'accélération des électrons du TEM de l'ordre de la centaine de kV. Il en résulte une transmission des électrons au travers de l'échantillon, collectés ensuite par un détecteur CCD. Au préalable, l'échantillon est parfois affiné à l'aide d'un FIB (Focused Ion Beam) jusqu'à obtenir une épaisseur d'une centaine de nanomètres.

Il existe deux principaux modes de fonctionnement : le mode image et le mode diffraction. Les contrastes de l'image observée résultent directement de la densité et de la nature chimique de l'échantillon à la suite de la diffusion des électrons transmis et de leur absorption. Le comportement ondulatoire des électrons conduit à la diffraction de ces derniers de la même façon que les rayons X diffractent dans un cristal. Le contraste d'amplitude est alors amené par la quantité d'électrons diffractés. Le passage d'un mode image/diffraction se fait en se plaçant soit dans le plan focal du faisceau soit dans celui de l'image en modifiant la tension dans les lentilles magnétiques.

De la même façon que dans le MEB, il est possible d'effectuer une analyse quantitative par spectroscopie si le microscope possède un détecteur EDX. Dans ce cas, il est possible de réaliser des cartographies élémentaires à une échelle quasi-atomique.

### 4.3.5 Diffraction des rayons X

Se référer à la section 2.3.2.1.

### 4.3.6 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet de caractériser la structure interne d'un matériau. Le principe de la spectroscopie Raman repose sur l'interaction lumière-matière : la lumière qui traverse un milieu voit sa fréquence légèrement modifiée (effet Raman). Bien évidemment, ce décalage en fréquence est caractéristique pour chacun des modes de vibration des constituants du milieu. Nous utilisons donc une lumière monochromatique sur un matériau pour en analyser la lumière diffusée. Nous observons trois sortes de diffusion : Rayleigh, Stokes et anti-Stokes. La première correspond à la diffusion élastique du photon incident à la fréquence  $\omega$ , la deuxième et troisième correspondent respectivement à la contribution vibrationnelle de l'élément interagissant avec la lumière incidente :  $\omega - \omega_V$  et  $\omega + \omega_V$  ( $\omega_V$  étant la fréquence de vibration de l'élément en question). La lumière rétrodiffusée est ensuite focalisée par un jeu de lentilles sur la fente d'un spectromètre muni d'un réseau dispersif et sélectif pour obtenir un spectre en fréquence de notre échantillon.

Nous parlons ici d'interaction incohérente linéaire spontanée. Le spectromètre Raman utilisé ici n'est composé que d'une seule source lumineuse incidente à 514 nm en résonance avec l'élément analysé et non stimulé. La grande différence avec la spectroscopie d'absorption réside dans la différence d'énergie lumineuse du rayon incident, beaucoup plus élevée que l'énergie de diffusion du milieu étudié. Il n'y a pas d'excitation électronique du milieu et donc pas de désexcitation par fluorescence observée. On parle alors de phonons optiques pour les modes vibratoires de l'élément étudié. (Potma & Mukamel, 2012 ; Opel & Venturini, 2002)

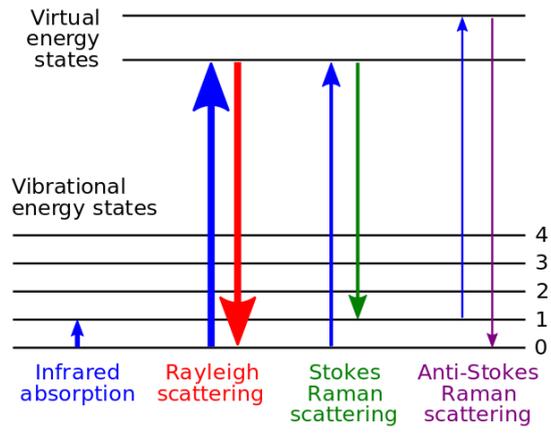


Figure 4.16 : Schéma des trois diffusions Raman spontanées.

### 4.3.7 Profilométrie

La profilométrie est une technique que l'on utilise pour mesurer un état de surface (rugosité, aspérité...). Il existe plusieurs configurations optiques pour effectuer un profil de surface mais dans notre cas nous avons utilisé un profilomètre par interférométrie. L'appareil est muni d'un interféromètre de type Michelson pour séparer la lumière en deux faisceaux : un premier en direction de l'échantillon et le second sur un miroir de référence. Lorsque les deux faisceaux se recombinent, la moindre différence de parcours lié à l'état de la surface analysée entraîne des franges d'interférences mesurées par un détecteur CCD. Le jeu d'interférence est alors analysé et recombinaé par ordinateur pour reconstruire la surface en trois dimensions.

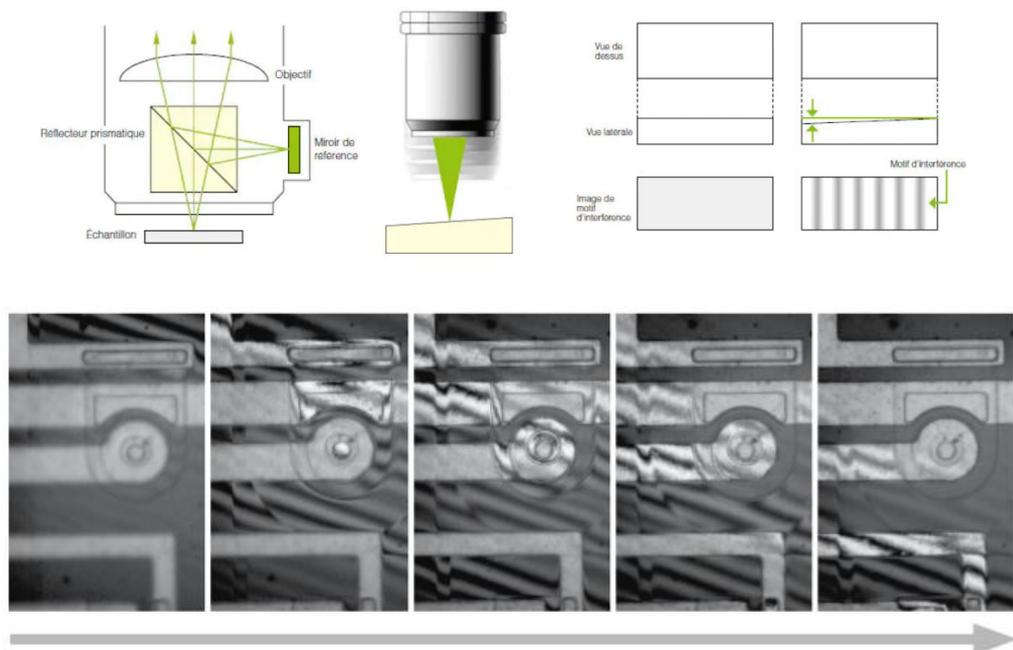


Figure 4.17 : Principe de fonctionnement d'un profilomètre par interférométrie.

## 4.4 Dispositif expérimental

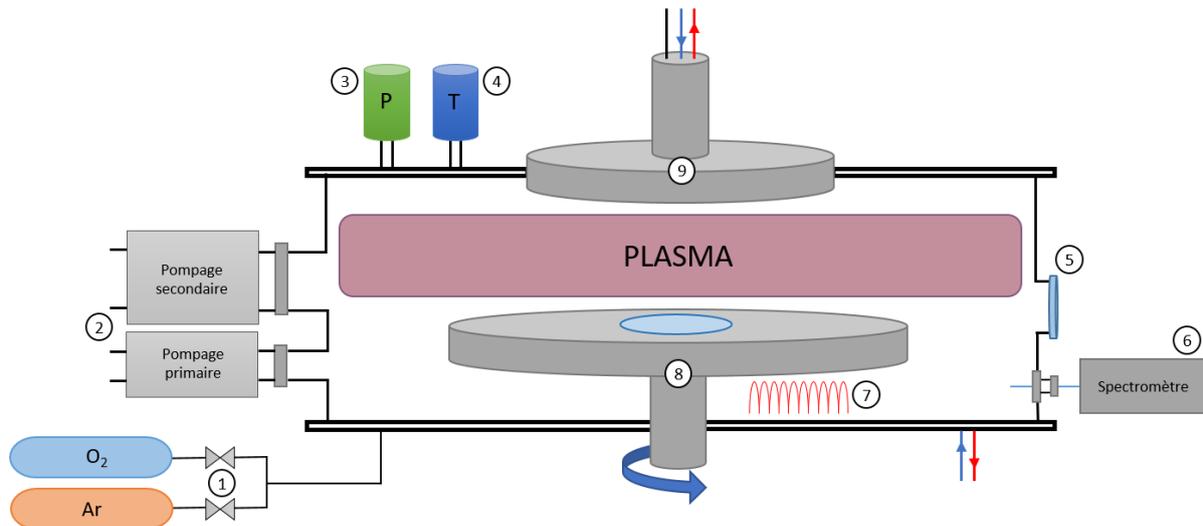


Figure 4.18 : schéma simplifié du système de pulvérisation cathodique magnétron. 1 – Injection de gaz par débitmètres massiques. 2 – Système de pompage primaire et secondaire. 3 – Jauge de mesure de pression. 4 – Jauge de mesure de température. 5 – Hublot transparent. 6 – spectromètre relié par fibre optique jusqu'à la chambre. 7 – Résistance chauffante. 8 – Porte-substrat tournant. 9 – Magnétron.

Nous disposons d'un réacteur de dépôt d'un mètre de diamètre composé de cinq magnétrons fixés sur la partie mobile supérieure de l'enceinte plasma. Quatre d'entre eux peuvent accueillir des cibles d'un diamètre de 6 pouces ( $\approx 15$  cm) et un autre d'un diamètre de 3 pouce ( $\approx 7,5$  cm). Les magnétrons sont reliés à trois générateurs DC pulsés et un autre générateur RF est connecté au porte substrat pour réaliser le nettoyage des cibles et des substrats avant chaque dépôt. Les gaz sont acheminés dans l'enceinte et régulés par des débitmètres massiques dont le débit est mesuré en  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  ou sccm (pour *Standard Cubic Centimeters per Minute* en anglais). La mise sous vide est réalisée grâce à un double système de pompage. Une première pompe permet d'atteindre un vide primaire de  $8 \cdot 10^{-2}$  mBar, puis une pompe turbo prend le relais et conduit l'enceinte à un vide de  $5 \cdot 10^{-7}$  mBar. La pression et la température sont toutes deux mesurées à l'aide de jauges tout au long du processus de dépôt. Un hublot transparent est situé sur le côté de la machine afin de suivre visuellement l'état du plasma de pulvérisation. Un accès pour une fibre optique est également située sur le côté du bâti pour les mesures de spectroscopie *in-situ*, relié à un spectromètre, lui-même relié à l'ordinateur de contrôle. Une résistance chauffante est placée à l'intérieur sous le plateau pour pouvoir chauffer les substrats jusqu'à une température maximale de  $600^\circ\text{C}$  pendant, ou après le dépôt. Le porte-

substrat permet comme son nom l'indique de soutenir les substrats et peut tourner jusqu'à 10 tours par minute et sa hauteur est réglable sur une plage de 10 centimètres. L'ensemble (pompe, bâti, magnétons) est parcouru par un système de refroidissement à eau pour assurer une température minimale de fonctionnement.

## 4.5 Résultats

Dans cette partie nous allons voir le processus qui nous a amené à synthétiser des couches minces dans le quaternaire Fe-Si-Mg-O. Pour cela nous avons d'abord dû étudier les dépôts élémentaires ainsi que les dépôts d'oxydes simples pour mieux appréhender leurs conditions de dépôts. Dans un second temps, nous avons pu combiner ces conditions pour obtenir des compositions de type  $\text{MgSiO}_3$  ou encore  $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SiO}_3$ .

### 4.5.1 Si-O

Le silicium, qui est un très bon conducteur, est un élément très facile à déposer par pulvérisation cathodique magnétron. Les dépôts de silicium ou d'oxyde de silicium sont exclusivement amorphe et la composition en oxygène dépend directement du taux d' $\text{O}_2$  injecté dans l'enceinte de la PVD pendant le dépôt.

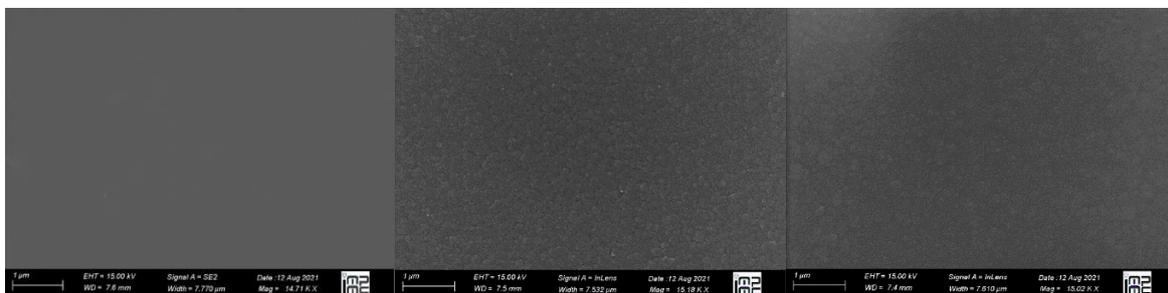


Figure 4.19 : Image MEB de la surface d'un échantillon de silicium pur (à gauche), de  $\text{SiO}$  (au milieu) et de  $\text{SiO}_2$  (à droite)

Sur les images prises au microscope électronique à balayage, on remarque que la surface du silicium pur est entièrement lisse tandis que les surfaces des dépôts de  $\text{SiO}$  et de  $\text{SiO}_2$  présentent quelques aspérités de l'ordre de la centaine de nanomètre au maximum, qui pourraient correspondre aux zones de Thornton. Les trois clichés de diffraction ci-dessous de  $\text{SiO}_x$  représentent bien l'amorphisation des dépôts à base de silicium quel que soit le degré d'oxydation. Nous verrons dans les parties suivantes qu'il s'agit probablement de la raison principale pour laquelle les échantillons de Mg-Si-O et Fe-Mg-Si-O sont également amorphes.

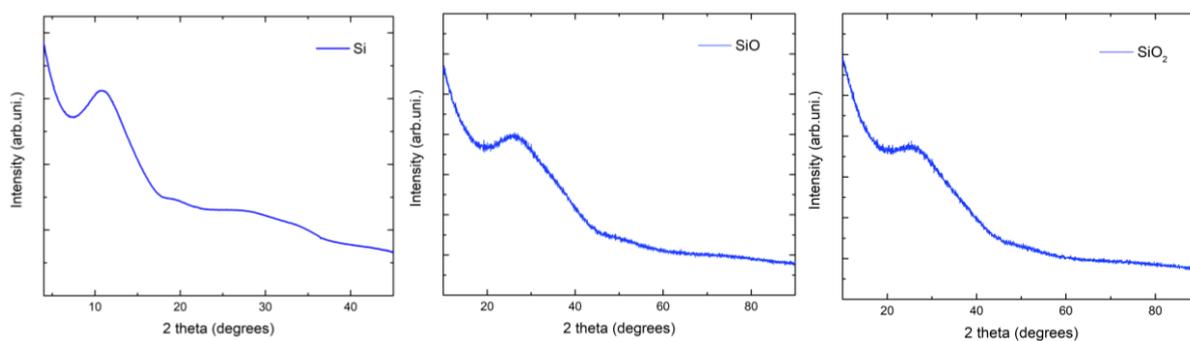


Figure 4.20 : Figure de diffraction d'un dépôt de silicium pur (à gauche), de SiO (au milieu) et de SiO<sub>2</sub> (à droite).

Nous avons également effectué des mesures de spectroscopie d'émission *in-situ* sur ces dépôts de SiO<sub>x</sub>. Dans la figure 4.21, nous pouvons examiner une partie du spectre d'émission (650-860 nm) d'un plasma d'argon pur sur une cible de silicium. L'inconvénient est que le silicium ne possède pas de raies d'émissions suffisamment intense dans le visibles comparé à l'argon, il nous est donc impossible de déterminer une quelconque évolution du silicium ionisé dans le plasma (contrairement au magnésium). La figure 4.21-a) représente l'évolution de l'intensité lumineuse du plasma d'argon en fonction de la puissance appliquée sur la cible de silicium. On remarque que l'intensité de l'ensemble des raies d'émissions augmente avec la puissance, traduisant un taux d'ionisation plus élevé au sein du plasma. Les figures 4.21-b) et 4.21-c), en revanche, rendent comptes du taux d'oxygène ionisé dans le plasma en fonction de la quantité injectée dans la chambre à puissance constante (300W).

Nous pouvons noter un fait intéressant au niveau du nombre de coups enregistrés par le spectrophotomètre : celui-ci n'est pas proportionnel en fonction du taux d'O<sub>2</sub> injecter dans la chambre. Le nombre de coups augmente fortement jusqu'à 12 sccm puis, augmente plus faiblement lorsque le taux d'oxygène est élevé. Cette différence peut s'interpréter par une absorption de l'oxygène par l'ensemble des parois de la chambre et de la cible en début de dépôt, et donc un faible taux d'oxygène à ioniser. A l'inverse, lorsque le taux d'oxygène devient trop élevé, la puissance appliquée sur la cible n'est pas suffisante pour ioniser l'ensemble de l'oxygène injecté dans la chambre et c'est pour cette raison que l'on mesure une augmentation plus faible du nombre de coups.

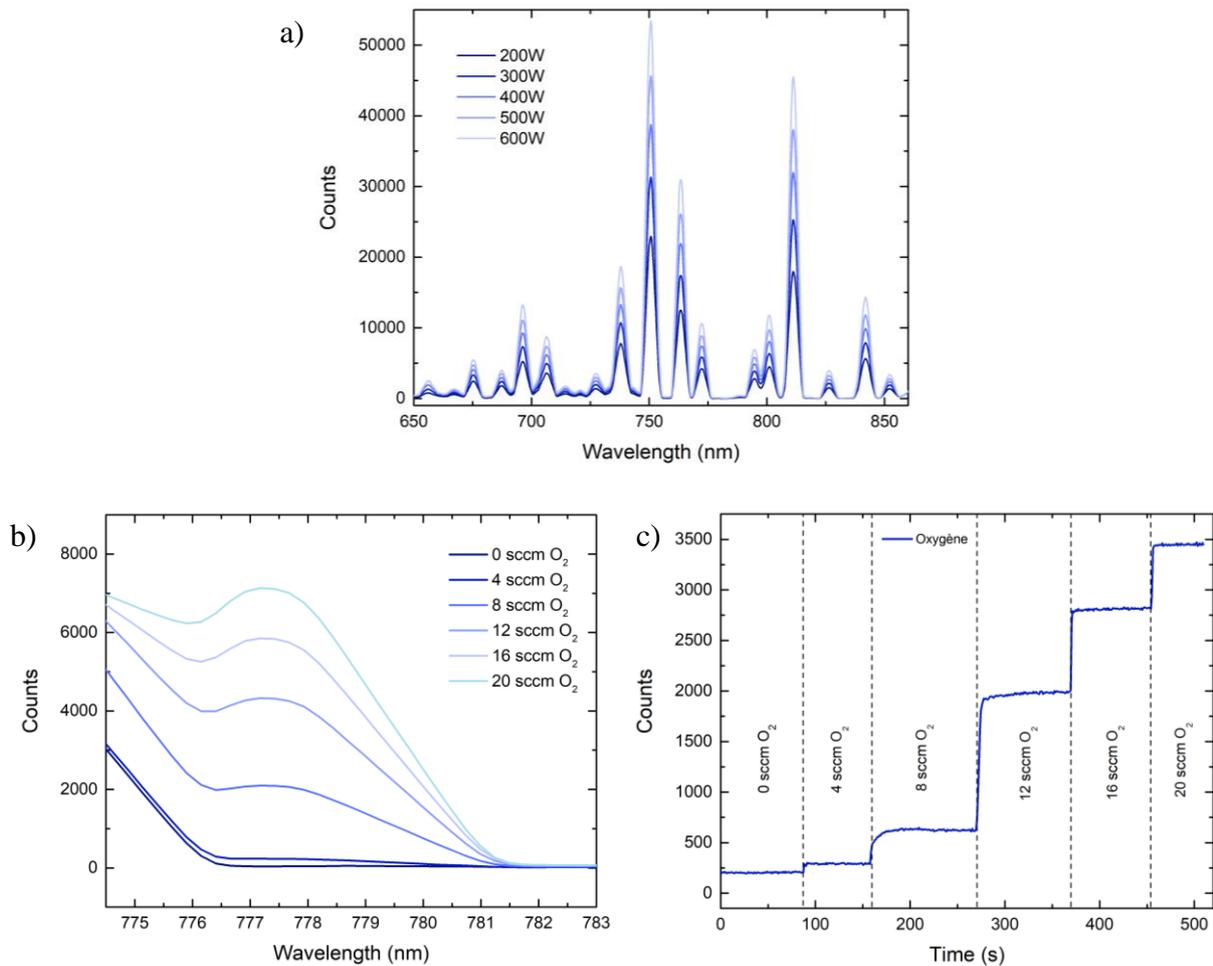


Figure 4.21 : a) Spectre d'émission du plasma  $\text{Ar}^+$  sur cible de silicium à différentes puissances ; b) évolution du pic d'émission le plus intense de l'oxygène à 777,194 nm à 300W en fonction du taux d' $\text{O}_2$  injecté c) avec sa mesure d'intégration.

De manière générale,  $\text{SiO}_x$  est un système simple d'utilisation pour la pulvérisation cathodique magnétron.

## 4.5.2 Mg-O

Le magnésium, contrairement au silicium, est un matériau beaucoup plus tendre et se pulvérise beaucoup plus facilement (cf. Figure 4.10) avec une vitesse de dépôt d'environ 100 nm/min à 300W. Il se dépose également sous forme cristalline avec une structure hexagonale compacte  $P6_3/mmc$ . Avec une température de fusion de 650°C, une recristallisation par chauffage pendant le dépôt permet d'obtenir une grande cristallinité. On remarque cependant une orientation préférentielle des cristaux le long de l'axe  $c$  comme le montre l'intensité des pics représentés dans le diffractogramme figure 4.22 :

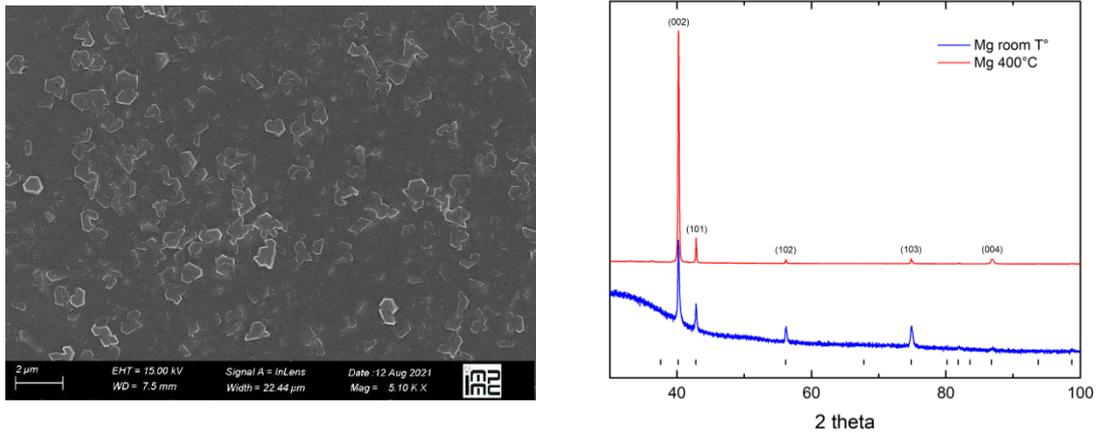


Figure 4.22 : A gauche : image MEB de la surface d'un échantillon de magnésium pur déposé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : Figure de diffraction du magnésium pur avec et sans chauffage pendant le dépôt.

En atmosphère réactive d'oxygène, le dépôt stœchiométrique de MgO est en revanche légèrement plus complexe. A l'image de la figure 4.14, le phénomène d'hystérésis dans la composition du dépôt est ici particulièrement présent. En effet, dès que l'on injecte de l'oxygène dans l'enceinte, la couleur du plasma passe de bleu/vert (4.23-e) à rose (4.23-d), ce qui caractérise le passage d'un dépôt de magnésium pur à un dépôt d'oxyde de magnésium. L'ionisation du magnésium provoque une émission intense de photons aux longueurs d'onde de 383 nm et 518 nm ce qui explique cette couleur. L'oxydation en surface de la cible empêche donc cette ionisation et la couleur rose provient des ions argon et oxygène du plasma. Contrairement au silicium, il est donc facile de suivre l'évolution d'un dépôt de Mg/MgO par spectrophotométrie. Grâce aux deux raies d'émissions du magnésium, nous pouvons facilement déduire la nature de la couche déposée. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.23 a), dès l'injection de l'oxygène à 5 sccm, la mesure d'intégrations des pics du magnésium et de l'oxygène changent. On observe une période de transition représentée par le « T » dans laquelle l'oxygène se stabilise dans la chambre puis, une chute drastique du pic du magnésium indique l'oxydation complète de la cible. On remarque également que le passage à 10 sccm d'oxygène n'a quasiment aucun effet sur l'intensité du pic de magnésium, preuve que la cible de magnésium était déjà entièrement oxydée avec 5 sccm.

Les figures 4.23 b) et c) montrent bien le passage d'un dépôt de magnésium pur à un dépôt d'oxyde de magnésium.

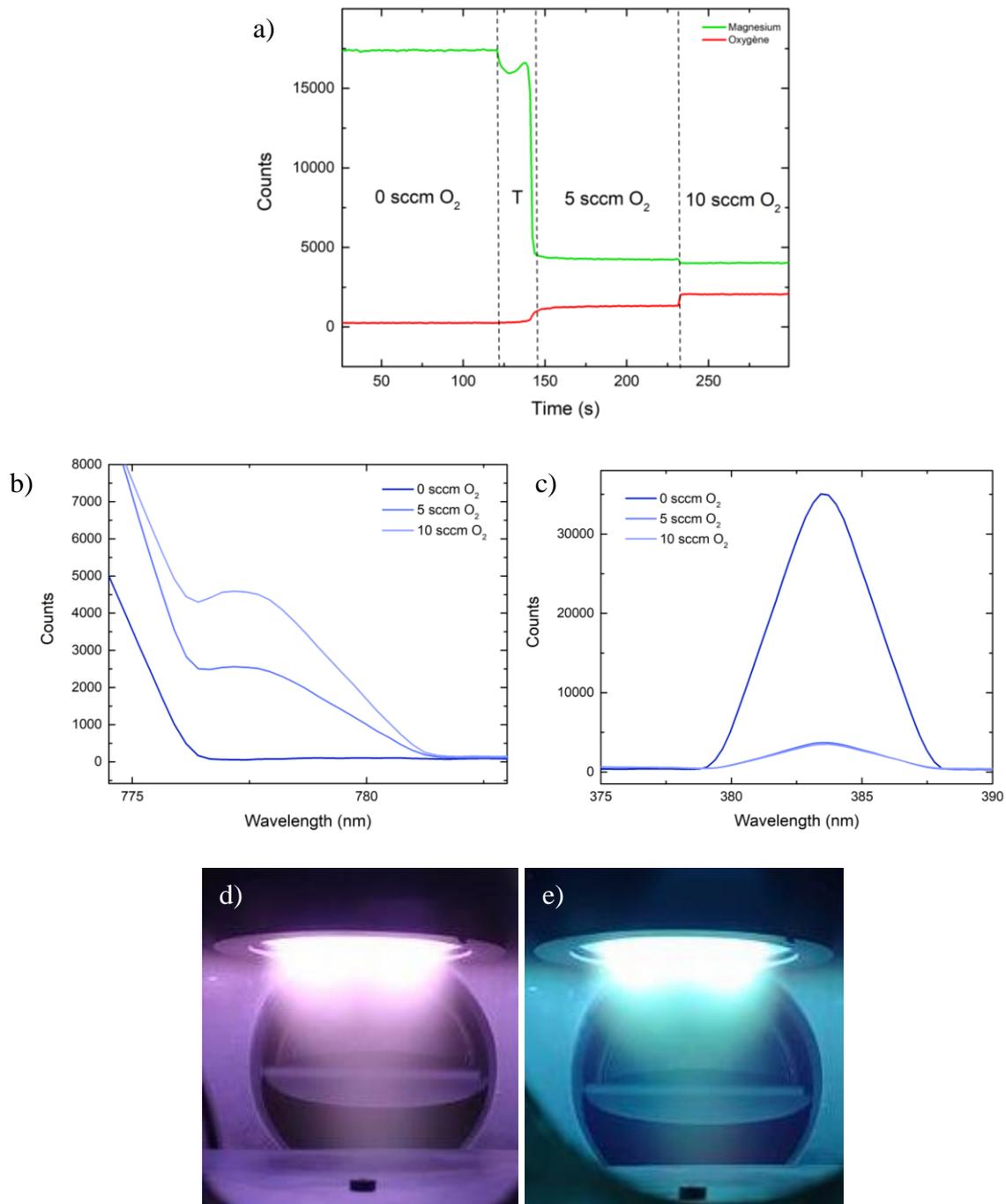


Figure 4.23 : a) Mesure d'intégration des pics d'émissions à 200W du magnésium à 518 nm en vert et de l'oxygène à 777 nm en rouge en fonction du taux d'oxygène injecté dans la chambre. b) Evolution du pic de l'oxygène en fonction du taux d'oxygène à 200W. c) Evolution du pic du magnésium en fonction du taux d'oxygène à 200W. d) Photo du plasma Ar/O<sub>2</sub> lors d'un dépôt de MgO. e) Photo du plasma Ar lors d'un dépôt de Mg pur.

Ce changement de couleur (cf. photo 4.23 d) et e) est accompagné par une augmentation soudaine de l'intensité (environ 1 ampère) ce qui, une nouvelle fois, indique la formation d'une couche isolante en surface de la cible précédemment conductrice. Seulement après un certain

temps, l'intensité se déstabilise et diminue graduellement jusqu'à revenir à la valeur initiale du dépôt de magnésium pur. Nous pensons que la température croissante au niveau de la cible influe sur l'oxydation de cette dernière au cours du temps. L'oxygène doit donc être injectée en quantité suffisamment élevée pour maintenir l'empoisonnement de la cible et assurer la stabilité de la stoechiométrie sur une durée suffisante.

L'oxyde de magnésium déposé présente un caractère cristallin, comme on peut le voir sur la figure de diffraction 4.24 avec une structure cubique  $Fm3m$ . La largeur des pics démontre une taille de cristallite extrêmement petite (de l'ordre du nanomètre) qui peut s'expliquer par un temps de dépôt très long (4,5 nm/min – 400W– sans rotation) et donc un arrangement des cristallites au niveau du substrat.

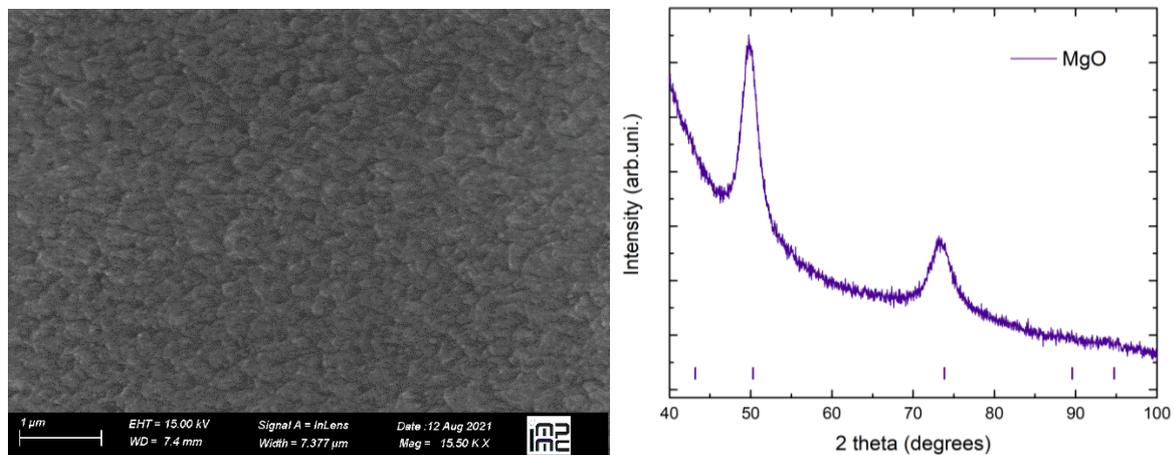


Figure 4.24 : A gauche : image MEB de la surface d'un échantillon de MgO déposé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : figure de diffraction du MgO.

### 4.5.3 Fe-O

Concernant les dépôts d'oxydes de fer et à l'instar des dépôts de silicium, nous n'avons pas rencontré les mêmes problèmes qu'avec le magnésium mais nous avons cependant été confronté à la pluri-oxydation du fer. En effet, selon la quantité d'oxygène injectée dans la chambre il est possible de synthétiser des couches minces cristallisées de wüstite ( $FeO$ ), de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) ou d'hématite ( $Fe_2O_3$ ). Comme on peut le voir sur les images MEB prises de la surface des différents dépôts de Fe-O, nous pouvons facilement distinguer les structures de [Thornton \(1974\)](#) correspondant aux zones T, 2 ou 3 selon les clichés :

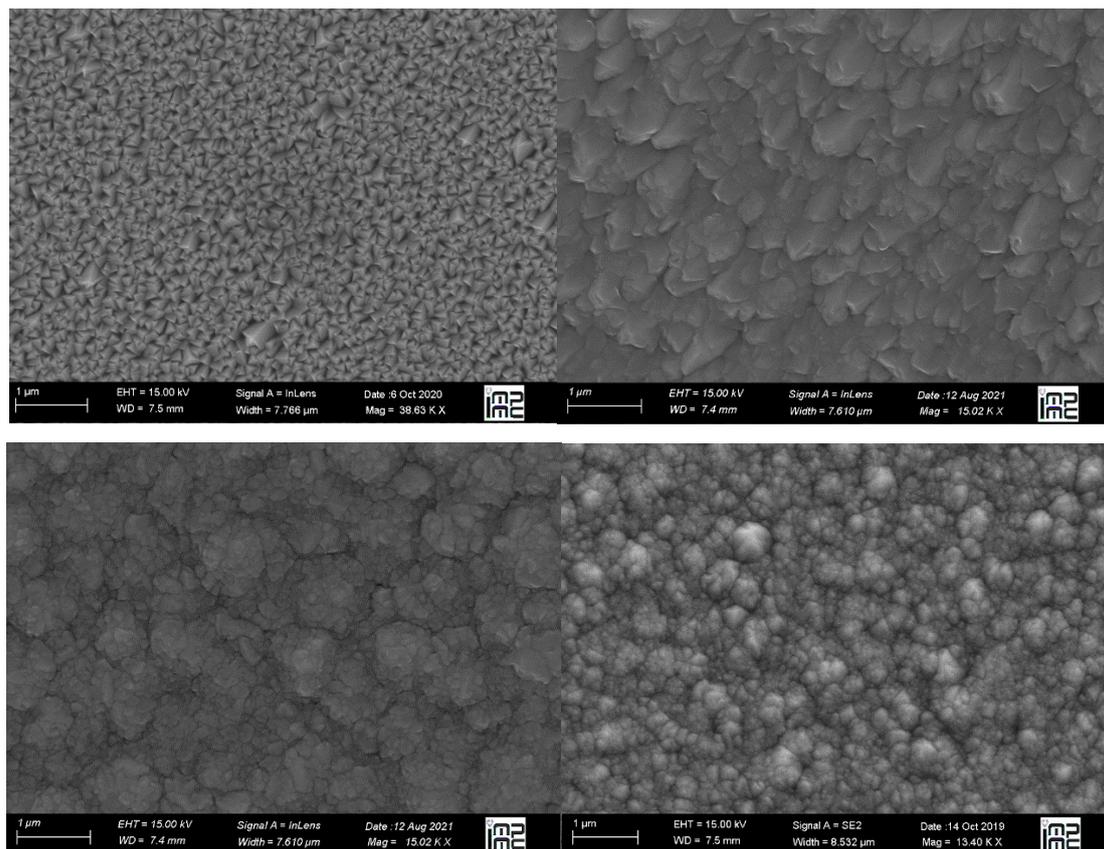


Figure 4.25 : Images MEB de la surface des dépôts de Fe (haut gauche), FeO (haut droit), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (bas gauche) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bas droite).

Les dépôts de fer et d'oxydes de fer présentent une grande cristallinité (figure 4.25) avec une taille de grain qui apparaît plus grande que dans le cas du MgO. Nous avons identifié les structures connues du fer (cubique  $Im3m$ ), de la wüstite (cubique  $Fm3m$ ), de la magnétite (cubique  $Fd3m$ ) et de l'hématite (trigonal  $R3c$ ).

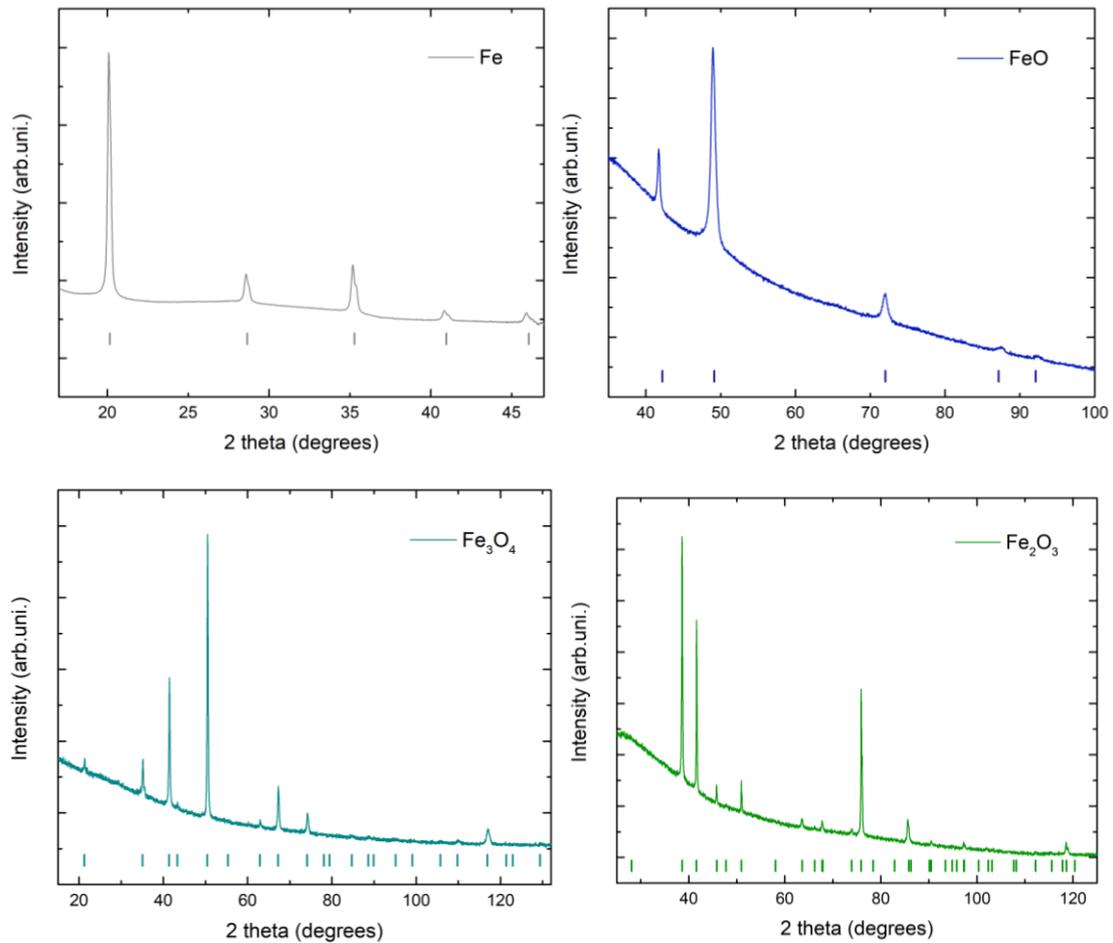


Figure 4.26 : Figures de diffraction des dépôts de Fe (haut gauche), FeO (haut droit), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (bas gauche) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bas droite).

Nous avons également étudié l'impact de la puissance et du nombre de magnétons sur la quantité d'oxygène trouvée dans la couche déposée. Premièrement, nous avons vu que la vitesse de dépôt dépend directement du flux d'oxygène injecté dans l'enceinte. Tant que la cible n'est pas suffisamment oxydée, nous gardons une vitesse de dépôt raisonnable comme nous pouvons le voir sur la figure 4.27. On remarque que pour trois magnétons à 400W, on observe une chute de la vitesse de dépôt à 14 sccm d'oxygène tandis que cette chute intervient à 18 sccm lorsque trois magnétons fonctionnent à 550W.

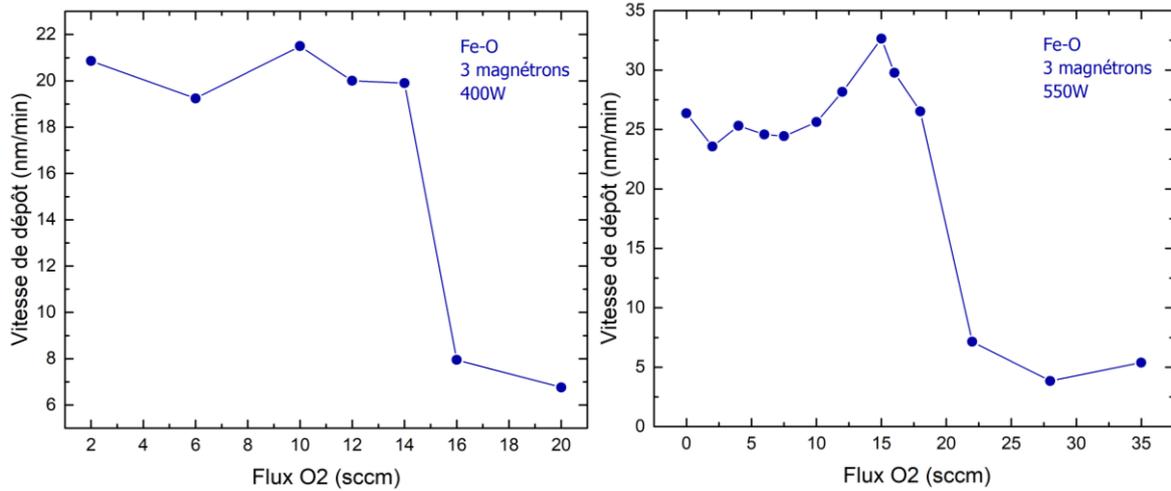


Figure 4.27 : Vitesse de dépôt en fonction du flux d'O<sub>2</sub> injecté dans l'enceinte de la PVD.

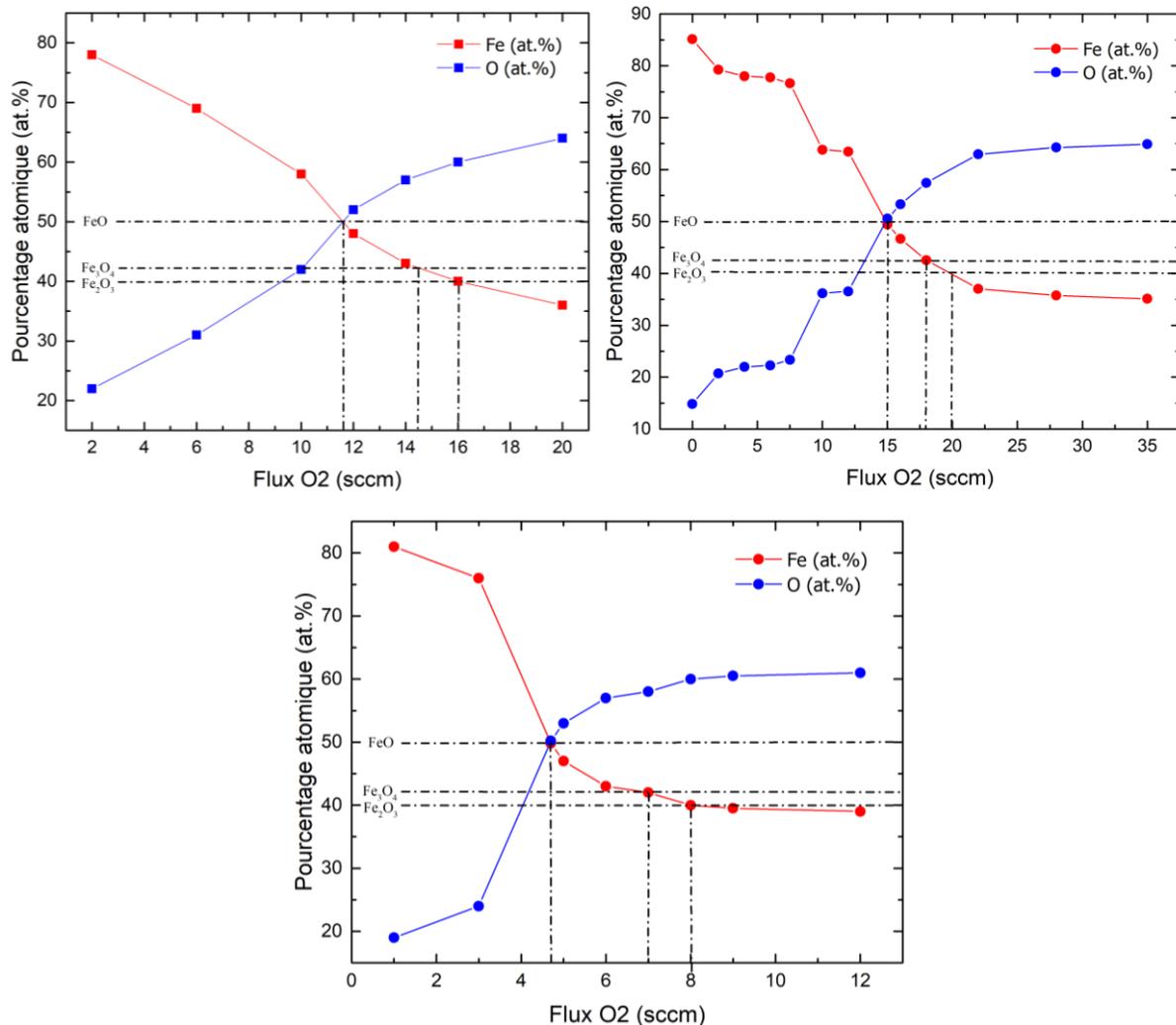


Figure 4.28 : Analyse élémentaire des dépôts Fe-O en fonction du flux d'oxygène dans l'enceinte de la PVD à 400W (à gauche) et à 550W (à droite) pour trois magnétons et à 550W et un magnétron (en bas)

A plus forte puissance il faut une quantité supérieure d'oxygène pour atteindre une stoechiométrie précise. Pour synthétiser de la wüstite à 400W et trois magnétons il faut injecter 11,8 sccm d'oxygène tandis qu'à 550W, il faut injecter 15 sccm (figure 4.28). Il faut donc adapter le taux d'oxygène proportionnellement avec la puissance appliquée sur un ou plusieurs magnétons. Avec un seul magnétron d'allumé, il suffit de 4,8 sccm d'oxygène pour former la wüstite.

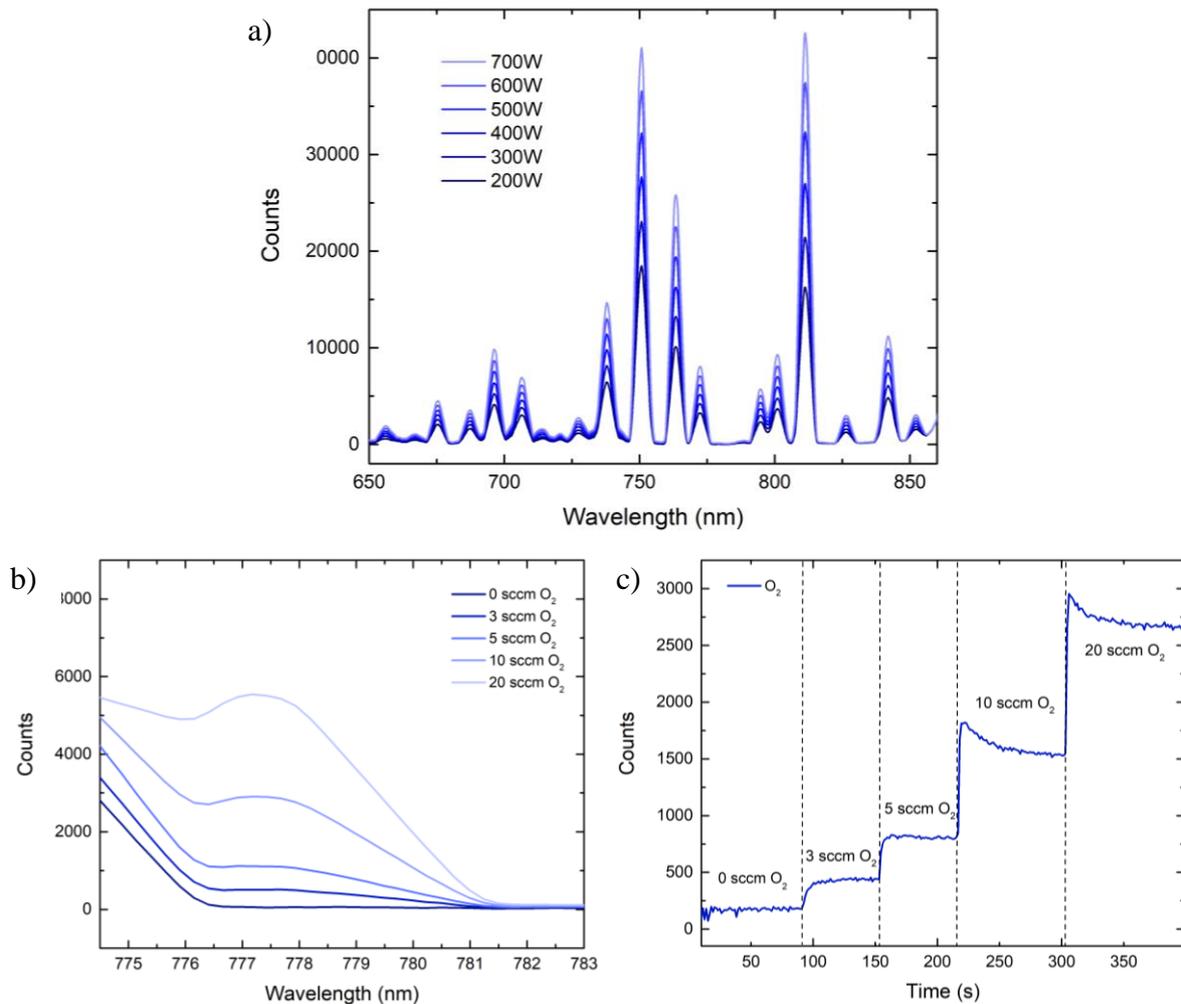


Figure 4.29 : a) Spectre d'émission du plasma  $\text{Ar}^+$  sur cible de fer à différentes puissances ; b) évolution du pic d'émission le plus intense de l'oxygène à 777,194 nm à 300W en fonction du taux d' $\text{O}_2$  injecté c) avec sa mesure d'intégration.

Nous avons également réalisé des mesures de spectroscopie d'émission *in-situ* sur une cible de fer. A l'instar du silicium, le fer ne possède pas de raies d'émission suffisamment intenses dans le spectre du visible et donc, il nous est impossible d'évaluer le taux de fer ionisé dans le plasma comme pour le magnésium. Le spectre 4.29 a) représente l'évolution du spectre d'émission d'un plasma d'argon mesuré pendant un dépôt de fer pur à différentes puissances.

Il en ressort une plus forte intensité des pics proportionnelle à la puissance délivrée au niveau de la cible. La figure 4.29 b) montre l'évolution de la raie d'émission de l'oxygène en fonction du taux d'oxygène injecté dans la chambre et la figure 4.29 c) représente l'intégration de l'aire de cette raie d'émission. On remarque cependant un léger épaulement avant stabilisation au niveau du nombre de coups enregistrés à chaque changement du taux d'oxygène. Pour 3 et 5 sccm, l'oxygène peine à s'ioniser tandis que pour 10 et 20 sccm nous observons l'inverse. Il est possible que pour les faibles taux d'oxygène, ce dernier est premièrement absorbé par les parois de la chambre. Pour les forts taux, l'excès d'oxygène est prioritairement ionisé avant de s'homogénéiser avec le reste du plasma d'argon. Quoiqu'il en soit, ces transitions ne font l'objet que de quelques secondes avant la stabilisation du spectre d'émission (cf. 4.29.c).

#### 4.5.4 Mg-Si-O

Après avoir étudié la plupart des oxydes simples dont nous avons besoin nous avons pu commencer les dépôts plus complexes. Un des objectifs était notamment d'arriver à déposer un échantillon suffisamment épais de  $\text{MgSiO}_3$  stœchiométrique pour réaliser une expérience de compression statique en cellule à enclume de diamant. Après plusieurs essais il s'est avéré que la méthode la plus simple, malgré un temps de dépôt très long, était d'injecter de l'oxygène en excès lors du dépôt pour atteindre la composition de  $\text{MgSiO}_3$ .

En effet, nous nous sommes rendu compte que le taux d'oxygène injecté dans l'enceinte devait être suffisamment élevé pour maintenir cette couche de  $\text{MgO}$  tout au long du processus de pulvérisation. Pour un dépôt de  $\text{MgO}$  simple, selon le débit d' $\text{O}_2$  injecté dans la chambre nous déposons systématiquement du magnésium pur après un certain temps de dépôt, d'où l'importance de déposer avec un excès important d'oxygène pour rester en régime d'empoisonnement. Au contraire, le silicium maintient sa couche d'oxydation de façon relativement stable et ce, même pendant une longue période de dépôt.

En atmosphère réactive d'oxygène, l'état maximal d'oxydation du magnésium est  $\text{MgO}$  tandis que pour le silicium il s'agit de  $\text{SiO}_2$ . C'est-à-dire qu'en excès d' $\text{O}_2$  nous nous retrouvons forcément à déposer du  $\text{MgO}$  ainsi que du  $\text{SiO}_2$ . Une fois cette configuration atteinte, il nous a fallu trouver une puissance adaptée sur chaque cible afin d'obtenir le bon ratio  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  afin d'obtenir un échantillon de  $\text{MgSiO}_3$  stœchiométrique. Un récapitulatif de l'ensemble des tests réalisés pour obtenir la bonne stœchiométrie est présenté page suivante :

N °	Mg (W)	Si (W)	O (sccm)	Ar (sccm)	Fréquence (kHz)	Temps dépôt (min)	épaisseur (µm)	Vitesse dépôt (nm/min)	Mg (% at)	Si (% at)	O (% at)	Mg (% wt)	Si (% wt)	O (% wt)
1	200	350	7	93	100	256	1,83	7,15	3,31	31,85	64,28	3,97	44,15	50,76
2	200	350	6	94	100	287	2,1	7,32	2,91	33,03	64,06	3,49	45,85	50,66
3	300	350	6	94	100	271	1,92	7,08	5,17	30,99	63,84	6,23	43,15	50,62
4	300	350	5	95	100	230	5,62	24,43	74,26	14,72	11,02	75,37	17,27	7,39
5	400	250	10+	100	150/200	360	1	2,78	23,76	15,75	60,48	29,06	22,26	48,68
6	400	300	100	20	200	360	1,2	3,33	20,1	19,04	60,86	24,46	26,78	48,76
7	400	300	100	20	200	2400	7	2,92	19,64	20,17	60,19	23,79	28,23	47,98

Table 4.30 : Tableau récapitulatif des essais effectués pour obtenir un dépôt de  $\text{MgSiO}_3$  stœchiométrique par pulvérisation cathodique magnétron

Nous avons alors réalisé la recette suivante pour notre futur échantillon de cellule à enclume de diamants :

Argon (sccm)	Oxygène (sccm)	Magnésium (W)	Silicium (W)	Durée (h)	Epaisseur (µm)	Rotation (tr/min)
100	20	400	300	40	7	6

Avec comme composition finale :

Élément	% atomique (norm.)	% massique (norm.)
Magnésium	19,64	23,79
Silicium	20,17	28,23
Oxygène	60,19	47,98

Nous avons donc réussi à obtenir un échantillon stœchiométrique de  $MgSiO_3$ . Comme vous pouvez le voir, la vitesse de dépôt est extrêmement lente avec 175 nm/heure soit environ 3 nm/min.

Cette recette donne un échantillon complètement amorphe. Comme présenté sur la figure de diffraction (figure 4.31). Cette amorphisation est certainement due au  $SiO_2$  qui est déposé en alternance avec le  $MgO$  et empêche donc ce dernier de former une structure cristalline.

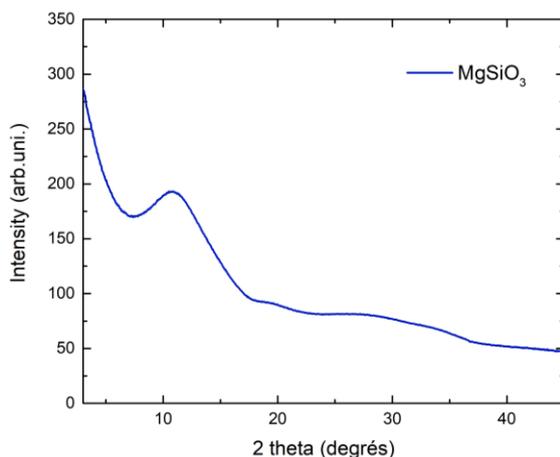


Figure 4.31 : A gauche : Figure de diffraction d'un dépôt de  $MgSiO_3$  réalisé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : Signal de diffraction obtenu d'un dépôt de  $MgSiO_3$  réalisé par pulvérisation cathodique magnétron analysé au MET.

Nous avons également étudié un échantillon de  $\text{MgSiO}_3$  à l'aide d'un microscope électronique à transmission (Figure 4.32).

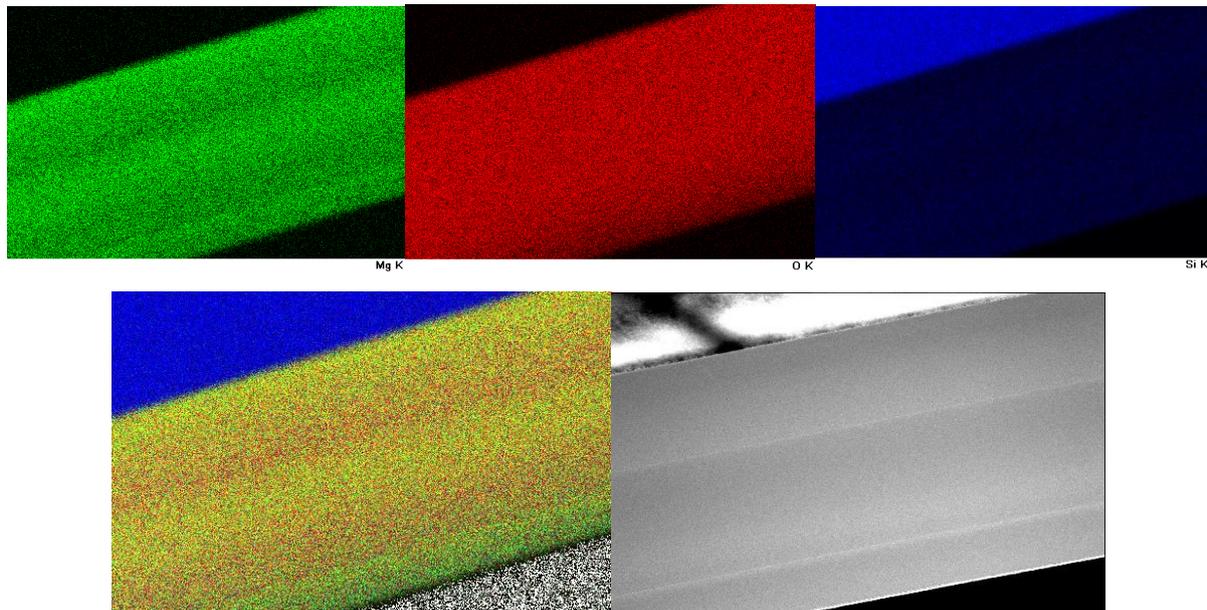


Figure 4.32 : Analyse élémentaire qualitative d'un échantillon de  $\text{MgSiO}_3$  déposé sur un wafer de silicium. En vert, le signal du magnésium, en rouge, le signal de l'oxygène, en bleu, le signal du silicium.

Comme on peut le voir sur la figure précédente, le wafer de silicium se trouve dans l'angle supérieur gauche tandis que le dépôt se situe en dessous. Cet échantillon provient d'un essai de dépôt stœchiométrique de  $\text{MgSiO}_3$  et comporte trois bandes distinctes séparées par une fine ligne plus claire. Cette séparation vient du fait que le dépôt a été réalisé en trois dépositions successives. Comme on peut le voir dans la figure 4.32, le signal du magnésium diminue légèrement au cours de ces dépositions. Ce phénomène doit être lié à la baisse d'intensité au niveau de la cible de magnésium au cours du dépôt. Nous ne savons pas exactement pourquoi la quantité de magnésium déposé a diminuée au cours du temps mis à part que ce problème a été réglé lorsque nous avons réalisé ce type de dépôt avec une plus grande quantité d'oxygène.

Par la suite, nous avons réalisé une expérience de compression statique par cellule à enclumes de diamants. Le but était d'amener l'échantillon dans des conditions de pressions et de températures proches de celles du manteau inférieur terrestre afin de synthétiser la phase pérovskite  $\text{MgSiO}_3$  *Pbnm*. Nous avons utilisé des diamants de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, un joint en rhénium dans lequel nous avons percé un trou de 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Nous avons utilisé deux disques de KCl de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur chacun comme milieu transmetteur de pression. Nous avons placé plusieurs morceaux les uns sur les autres d'un échantillon de  $\text{MgSiO}_3$  de 7  $\mu\text{m}$

d'épaisseur afin d'augmenter l'épaisseur totale d'échantillon. Enfin, une sphère de rubis a été placée sur le bord de la chambre expérimentale afin de mesurer la pression à l'intérieur de cette dernière puis nous avons refermé la cellule.

Pour favoriser l'apparition de la structure pérovskite *Pbnm* nous avons chauffé la cellule à l'aide d'un laser CO<sub>2</sub>. La mesure de pression avant et après chauffage par fluorescence du rubis nous a donné respectivement 26,55 GPa et 31,68 GPa.

Nous avons analysé la cellule par diffraction des rayons X en transmission à l'IMPMC, seulement, nous n'avons pu obtenir aucuns résultats concluant quant à une quelconque apparition de pérovskite. Il est possible que le chauffage du matériau soit trop localisé et donc que la quantité de matière véritablement cristallisé sous forme de pérovskite soit trop faible pour diffracter un signal suffisant. Nous avons alors utilisé la spectroscopie Raman pour cibler les points de chauffe de l'échantillon.

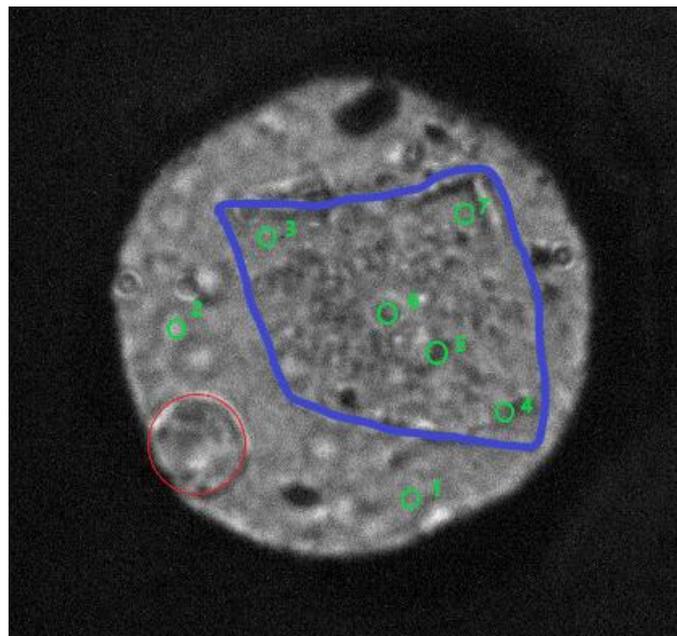


Figure 4.33 : Photo prise avec la caméra du système de spectroscopie Raman. En bleu, l'échantillon de MgSiO<sub>3</sub> ; en rouge la sphère de rubis ; en vert, les différents points d'analyses Raman.

Sur la figure 4.33, on peut observer en vert l'ensemble des points analysés par spectroscopie Raman. L'échantillon a été chauffé pendant plusieurs minutes et à différents endroits. Nous avons cependant été en mesure de ne relever qu'un seul signal de la pérovskite au point n°4 parmi tous les points analysés.

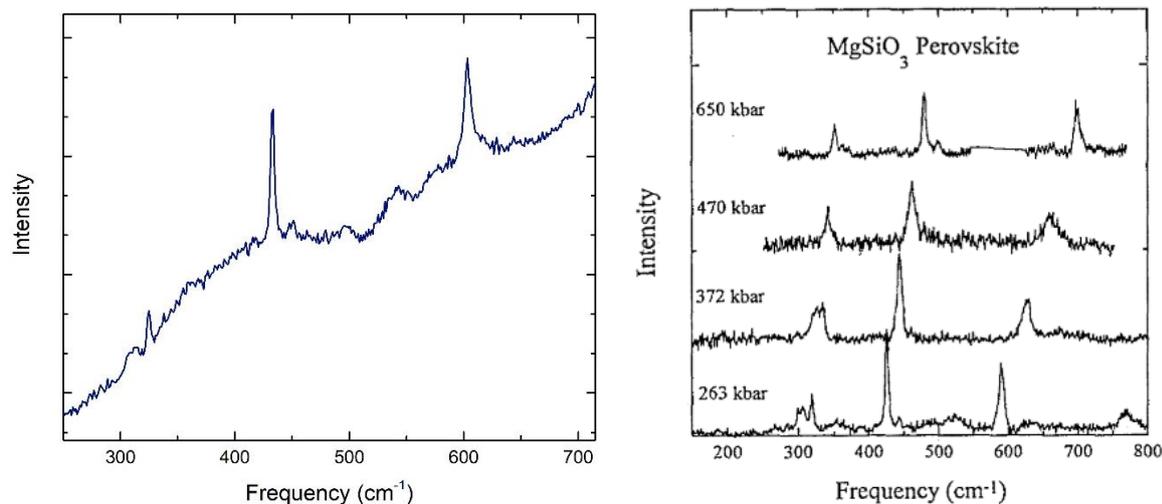


Figure 4.34 : A gauche, signal Raman de notre échantillon de  $\text{MgSiO}_3$  sous pression correspondant à la structure pérovskite  $Pbnm$ . A droite, figure tirée de [Chopelas \(1996\)](#) montrant un signal de la pérovskite  $\text{MgSiO}_3$  sous pression.

Sur la figure 4.34, on remarque que notre signal Raman correspond exactement au signal mesuré par [Chopelas \(1996\)](#) aux alentours de 263 kbar. On note un léger décalage de notre signal vers de plus haute fréquence, résultant donc d'une pression légèrement supérieure à 263 kbar.

Ce résultat confirme donc la possibilité de synthétiser des matériaux de compositions géophysique sous forme de couches minces et de reconstituer les structures observées aux conditions thermodynamiques du manteau terrestre (dans notre cas). Ce résultat ouvre la porte à une grande marge de manœuvre quant à la synthèse d'échantillons d'intérêt géophysique à des fins d'expériences de compression statique et dynamique.

#### 4.5.5 Fe-Mg-Si-O

Après avoir correctement synthétisé un dépôt de  $\text{MgSiO}_3$  stœchiométrique et prouvé la faisabilité de former la phase pérovskite sous haute pression et haute température, nous avons décidé d'ajouter du fer afin de nous rapprocher encore plus de la composition réelle du manteau inférieur terrestre, c'est-à-dire  $\sim\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{SiO}_3$ . Cette synthèse demande l'utilisation de trois magnétrons possédants respectivement une cible de fer, de magnésium et de silicium. Contrairement au dépôt de  $\text{MgSiO}_3$  dans lequel l'oxygène était injecté en large excès, il faut ici concourir avec la synthèse des polymorphes de  $\text{FeO}$ . En effet, l'excès d'oxygène sur une cible de fer amène à des compositions plus proches de  $\text{FeO}_2$  que de  $\text{FeO}$  (figure 4.28). Ensuite, les

oxydes de fer se déposent en général plus facilement que l'oxyde de magnésium ou les oxydes de silicium. Le temps de dépôt est donc dicté par la quantité de MgO désirée.

Aujourd'hui nous avons testé plusieurs recettes en modifiant simultanément les puissances délivrées sur chaque magnétron (Mg, Fe, Si) ainsi que le taux d'oxygène dans l'enceinte (cf. page suivante). Nous avons réussi à synthétiser plusieurs échantillons de composition  $Mg_xFe_{1-x}SiO_3$  sans réussir toutefois à obtenir la composition terrestre de  $Mg_{0,9}Fe_{0,1}SiO_3$ . Le maximum de concentration en magnésium que nous avons obtenu est de 37% par rapport au fer, soit  $Mg_{0,37}Fe_{0,63}SiO_3$  avec les caractéristiques de dépôt suivantes :

<b>Puissance Fe (W)</b>	118
<b>Puissance Fe (W)</b>	245
<b>Puissance Fe (W)</b>	215
<b>Quantité O<sub>2</sub> (sccm)</b>	4,9
<b>Quantité Ar (sccm)</b>	100
<b>Epaisseur (µm)</b>	2,253
<b>Vitesse de dépôt (nm/min)</b>	7,77
<b>Pourcentage atomique Fe (at.%)</b>	12,8
<b>Pourcentage atomique Mg (at.%)</b>	4,73
<b>Pourcentage atomique Si (at.%)</b>	19,64
<b>Pourcentage atomique O (at.%)</b>	62,83
<b>Pourcentage massique Fe (wt.%)</b>	29,95
<b>Pourcentage massique Mg (wt.%)</b>	4,81
<b>Pourcentage massique Si (wt.%)</b>	23,12
<b>Pourcentage massique O (wt.%)</b>	42,12

Tableau 4.35 : Caractéristique du dépôt de stœchiométrie  $(Mg_{0,37}Fe_{0,63})SiO_3$  réalisé par pulvérisation cathodique magnétron.

L'échantillon obtenu est totalement amorphe. Nous avons vu que les oxydes de fer et de magnésium cristallisaient lorsqu'ils étaient déposés seul mais à l'instar de  $MgSiO_3$ , nous pensons que le  $SiO_2$  présent dans l'échantillon suffit à empêcher toute cristallisation.

N°	Fe (W)	Mg (W)	Si (W)	O (sccm)	Ar (sccm)	Temp. (°C)	Temps dépôt	épaisseur (µm)	Vitesse (nm/min)	Fe (%at)	Mg (%at)	Si (%at)	O (%at)	Fe (%wt)	Mg (%wt)	Si (%wt)	O (%wt)
1	150	100	200	7	100	25°C	216	0,55	2,55	5,49	2,5	37,21	54,8	13,39	2,66	45,65	38,3
2	150	100	400	5	100	25°C	253	2,392	9,45	15,64	1,17	25,43	57,76	34,39	1,12	28,11	36,38
3	130	80	375	6	100	25°C	294	2,808	9,55	10,77	0,9	24,4	63,93	25,8	0,93	29,39	43,87
4	120	120	350	5,5	100	25°C	282	2,59	9,18	10,01	1,18	24,28	64,64	24,28	1,25	29,62	44,86
5	120	120	350	5,5	100	600°C	279	2,337	8,38	10,12	1,29	25,97	62,62	24,29	1,35	31,33	43,04
6	120	180	310	5,2	100	25°C	265	2,158	8,14	11,52	2,14	23	63,34	27,32	2,21	27,44	43,03
7	100	260	280	5	100	25°C	194	1,43	7,37	8,77	2,83	23,99	64,4	21,65	3,04	29,78	45,53
8	117	300	260	4	100	25°C	346	6,915	19,99	14,39	48,85	15,19	24,56	29,36	48,85	15,59	24,56
9	115	340	220	4,5	100	25°C	162	1,739	10,73	12,82	43,45	14,94	28,79	26,99	39,82	15,82	17,37
10	118	245	215	4,9	100	25°C	292	2,253	7,72	12,8	4,73	19,64	62,83	29,95	4,81	23,12	42,12
11	119	225	205	4,8	100	25°C	186	1,324	7,12	12,79	3,48	22,19	61,54	29,68	3,52	25,9	40,91
12	120	200	200	4,7	100	25°C	242	1,61	6,65	14,69	3,52	18,53	63,25	33,65	3,51	21,34	41,5
13	120	200	200	4,6	100	25°C	257	1,773	6,90	15,15	3,25	19	62,6	34,39	3,21	21,69	40,71
14	120	200	200	4,9	100	25°C	190	1,127	5,93	12,46	3,05	22,99	61,5	29	3,08	26,91	41,01
15	120	200	200	4,8	100	25°C	235	1,428	6,08	14,07	3,27	19,7	62,96	32,39	3,27	22,81	41,52
16	100	200	200	24	100	25°C	332	0,78	2,35	3,21	11,43	28,83	56,53	8,25	12,8	37,29	41,66
17	200	150	200	20	100	25°C	592	1,5	2,53	10,02	12	13,93	64,04	24,68	12,86	17,25	45,21
18	100	300	150	24	100	25°C	600	1,61	2,68	4,14	25,04	12,49	58,53	10,89	28,65	16,52	43,94

Tableau 4.36 : Tableau récapitulatif des essais effectués pour obtenir un dépôt de  $Mg_{0,9}Fe_{0,1}SiO_3$  stœchiométrique par pulvérisation cathodique magnétron.

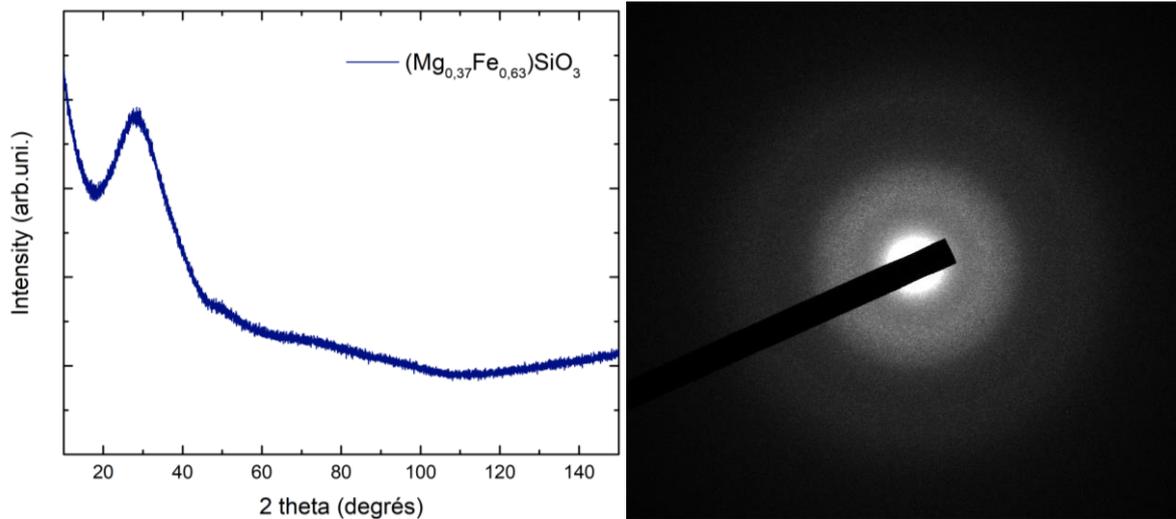


Figure 4.37 : A gauche : Figure de diffraction d'un dépôt de  $Mg_{0,37}Fe_{0,63}SiO_3$  réalisé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : Signal de diffraction obtenu d'un dépôt de  $Mg_{0,37}Fe_{0,63}SiO_3$  réalisé par pulvérisation cathodique magnétron analysé au MET.

Nous avons étudié sa morphologie au microscope électronique en transmission. Une lame microscope de quelques dizaines de nanomètres été préparé par faisceau d'ions focalisé (FIB au gallium).

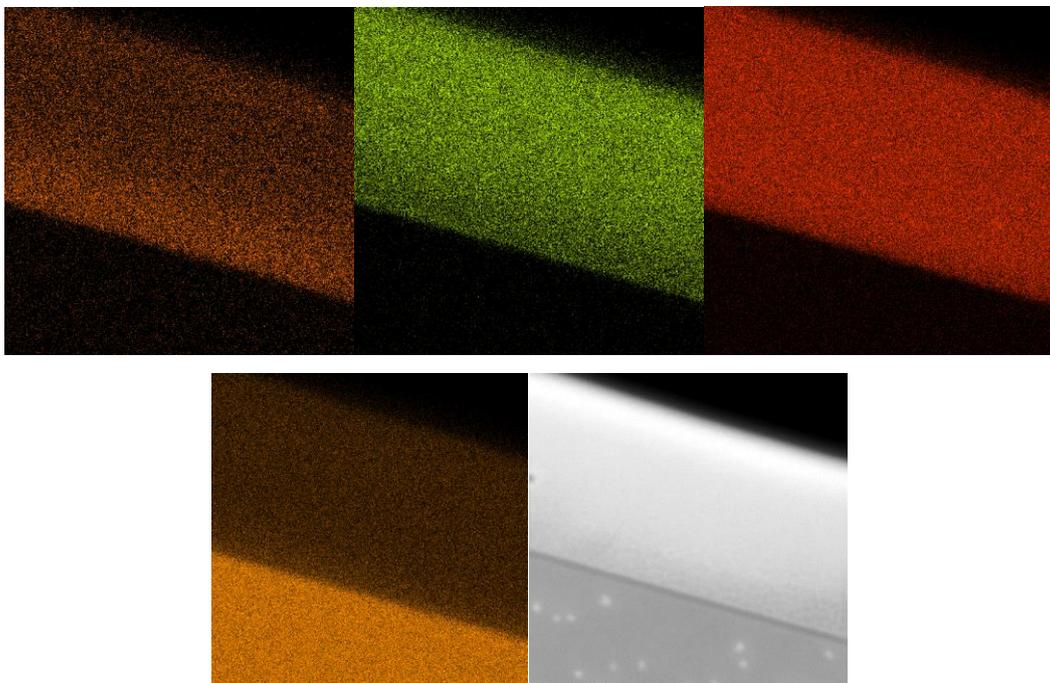


Figure 4.38 : Analyse élémentaire de l'échantillon de  $Mg_{0,37}Fe_{0,63}SiO_3$  par microscopie électronique en transmission. Dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas : magnésium, fer, oxygène, silicium, cliché TEM.

Sur le cliché de la figure 4.39, on distingue notre échantillon qui forme la bande centrale plus claire sur un wafer de silicium pur en bas de l'image. La répartition des éléments Mg-Fe-Si-O est relativement homogène ; on remarque toutefois un gradient de concentration en Mg et Fe au début du cycle de déposition (figure 4.39)

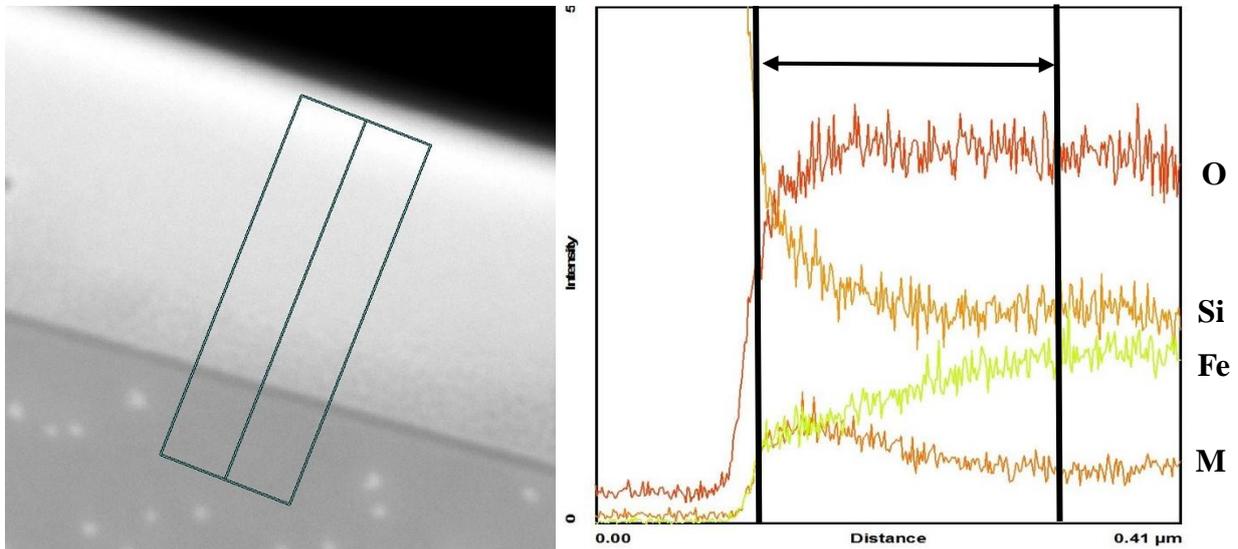


Figure 4.39 : Profil de concentration de fer, magnésium, silicium oxygène dans l'échantillon de  $Mg_{0,37}Fe_{0,63}SiO_3$

Ce gradient de concentration en fer et en magnésium est possiblement dû à la phase de stabilisation de la couche d'oxyde en surface des cibles. A chaque début de cycle de déposition, l'empoisonnement de la cible s'adapte entre le débit d'oxygène et la pulvérisation jusqu'à atteindre un équilibre de dépôt. Sur le profil de concentration, on remarque que cet équilibre n'est atteint qu'au bout d'environ 200 nm de dépôt (flèche noire sur le profil) qui peut s'expliquer par le faible taux d'oxygène injecté (4,9 sccm). Nous avons vu plus haut que le magnésium était moins stable que les autres matériaux déposés, spécialement lorsque la quantité d'oxygène n'était pas suffisante. Ce gradient de concentration n'est donc qu'un effet cinétique de l'oxydation de la cible de magnésium.

## 4.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre nous avons développé la technique de pulvérisation cathodique magnétron appliquée aux composés d'intérêts géophysique. Nous avons étudié le dépôt en film mince d'oxydes simples tels que  $SiO_x$ ,  $MgO_x$  et  $Fe_xO_y$ . Nous avons démontré la faisabilité de synthèse de la pérovskite  $MgSiO_3$  *Pbnm* stoechiométrique sous haute pression et haute température par compression statique à partir d'un dépôt de couche mince. Nous avons également été en mesure

de synthétiser des films minces complexes dans le quaternaire Mg-Fe-Si-O avec une étude sur un échantillon de  $\text{Mg}_{0,37}\text{Fe}_{0,63}\text{SiO}_3$ .

Ce type de synthèse ouvre la voie aux études de très hautes pressions par compression dynamique par choc laser qui nécessite une architecture de plus en plus complexe. Nous avons aujourd'hui la capacité de déposer des composés binaires, ternaires et même quaternaires avec une stœchiométrie complexe et précise.

A l'avenir, l'installation d'un quatrième générateur sur l'enceinte de dépôt permettrait l'incorporation d'aluminium au sein de la matrice de  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ . De cette façon il sera possible de réaliser des dépôts de composition encore plus proche de la composition réelle du manteau. L'installation d'un générateur RF sur un magnétron permettrait également la possibilité de déposer des matériaux isolants tels que CaO afin d'étudier le système  $\text{CaSiO}_3$  sous hautes pression et hautes températures.

Au-delà de l'aspect synthèse, la mise en place d'une véritable campagne de compression dynamique par choc laser sur des échantillons de  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  est évidemment l'étape suivante concernant l'étude des matériaux du manteau de super-Terres.

## Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce doctorat, nous avons tenté d'apporter des précisions sur de potentielles nouvelles transitions se produisant au sein du manteau d'exoplanètes de type super-Terre à travers l'étude sous hautes pressions et hautes températures du minéral archétype de la pérovskite, le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ . Pour cela, nous avons mené une campagne de compression statique par cellule à enclumes de diamants couplée par chauffage laser grâce à laquelle nous avons mesuré l'équation d'état thermique de la phase pérovskite  $Pbnm$  de  $\text{CaTiO}_3$ . Nous avons également étendu le diagramme de phase de  $\text{CaTiO}_3$  jusqu'à 170 GPa et 4500 K et avons été en mesure d'observer la dissociation de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ . Contrairement à ce qui avait été prédit par le calcul (Xu et al. 2015), la pérovskite ne se transforme pas en post-pérovskite ( $Cmcm$ ) mais se dissocie en une combinaison d'oxyde de calcium  $\text{CaO}$  dans sa phase  $B2$  et de  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  de structure monoclinique  $P2/m$ . Cette transition est graduelle sur une quarantaine de gigapascals de 60 GPa à 100 GPa ; la structure  $Pbnm$  se dissocie progressivement avec l'apparition de certains signaux de diffraction assimilables à des défauts plans cristallins (Tschauner et al. 2008), à mesure que la pression augmente jusqu'à dissociation complète vers 100 GPa. Nous avons également noté un blocage de la structure  $Pbnm$  à température ambiante jusqu'à au moins 107 GPa avec d'importantes distorsions structurales. A haute température, l'énergie d'activation apportée par le chauffage permet à la pérovskite de se dissocier, alors qu'à basse température la structure  $Pbnm$  est conservée même à très haute pression mais avec une forte distorsion structurale.

La dissociation de  $\text{CaTiO}_3$  en  $\text{CaO}$   $B2$  et  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$   $P2/m$  est probablement favorisée par la transition de l'oxyde de calcium de sa phase  $B1$  à sa phase  $B2$  aux alentours de 60 GPa (Richet et al. 1988 ; Yamanaka et al. 2002) car c'est précisément à cette pression que  $\text{CaTiO}_3$  commence à se dissocier. Même si aucune dissociation de ce type n'est observée dans la pérovskite  $\text{CaSiO}_3$  (Komabayashi et al. 2008), l'impact potentiel des transitions d'oxydes simples (ici  $\text{CaO-}B1 \rightarrow \text{CaO-}B2$ ) sur des structures plus complexes est un point extrêmement important sur les pressions de transitions, notamment dans le système  $\text{MgO/SiO}_2$  avec  $\text{MgSiO}_3$  (Tsuchiya & Tsuchiya 2011, Bouchet et al. 2019), composé pour lequel le calcul prédit des phénomènes de dissociation à des pressions de l'ordre du terapascal (Umemoto et al. 2011).

Nous n'avons malheureusement pas été en mesure d'affiner une structure précise pour  $\text{CaTi}_2\text{O}_5$  du fait de la résolution insuffisante de la diffraction X sous très haute pression. Pour confirmer la stoechiométrie que nous proposons pour cette dissociation, une des perspectives

principales par rapport à cette étude serait de mener une nouvelle expérience à haute pression et haute température sur  $\text{CaTiO}_3$  afin de récupérer un échantillon dans l'état dissocié et d'en analyser la composition chimique par EDX en microscopie électronique en transmission.

Nous avons également mesuré la courbe de fusion de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  jusqu'à 60 GPa par compression statique en cellule à enclume de diamant et chauffage laser au  $\text{CO}_2$ . Cette étude constitue, à notre connaissance, la première étude de fusion sous pression de ce composé. Il serait intéressant de mener d'autres études de fusion sur des systèmes tels que  $\text{BaTiO}_3$  ou  $\text{SrTiO}_3$  afin de mieux comprendre les facteurs qui déterminent la courbe de fusion de  $\text{CaTiO}_3$ .

Avec l'objectif de comprendre le diagramme de phases de  $\text{CaTiO}_3$  en conditions de compression dynamique, nous avons réalisé une campagne de chocs laser en avril 2018 au Laboratoire pour l'Utilisation des Lasers Intenses (LULI). Cette campagne était destinée à mesurer la courbe d'Hugoniot de la pérovskite  $\text{CaTiO}_3$  jusqu'à des pressions pouvant atteindre les quelques mégabars, d'une part pour comparer avec les résultats obtenus durant la campagne de compression statique, et d'autre part afin d'étendre le domaine de pression par rapport aux expériences statiques. Le dispositif était également couplé avec un système permettant d'étudier la matière choquée par diffraction des rayons X. Les données de diffraction exploitables correspondent à la phase pérovskite  $Pbnm$  de  $\text{CaTiO}_3$  jusqu'à 60 GPa. Pour des chocs à plus forte puissance, le rapport signal sur bruit n'a pas permis d'acquérir de données de diffractions exploitables. Une telle extension pourra être envisagée dans le futur grâce aux récentes améliorations de la plateforme du LULI et surtout sur les nouvelles installations couplant synchrotron ou XFEL et laser de puissance.

Nous avons également obtenu des données préliminaires de l'Hugoniot de  $\text{CaTiO}_3$ . Nous disposons d'une dizaine de chocs exploitables jusqu'à 100 GPa mais des tirs supplémentaires seront nécessaires avant d'obtenir une équation d'état utilisable. En particulier, deux tirs à très haute pression (300 GPa et 600 GPa) suggérant un comportement anormal qui pourrait être lié à la dissociation progressive de  $\text{CaTiO}_3$  en  $\text{CaO} + \text{CaTi}_2\text{O}_5$  ce qu'il faudra confirmer par de nouvelles expériences.

Enfin, à propos du développement de la pulvérisation cathodique magnétron appliqué aux matériaux d'intérêt géophysique, nous avons démontré la faisabilité des dépôts de couches minces dans le quaternaire Fe-Mg-Si-O dans des proportions pertinentes pour les études planétologiques. Nous avons étudié le dépôt d'oxydes simples et complexes par différentes techniques (diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et en transmission,

profilométrie, spectroscopie Raman, spectroscopie optique d'émission *in-situ*) avec une métrologie adaptée pour la fabrication d'échantillons destinés aux expériences de compression dynamique par choc laser. De tels échantillons microstructurés pourraient être utilisés aussi dans des expériences en compression statique. Nous avons à titre de preuve de concept démontré la synthèse de la pérovskite en compression statique par cellule à enclumes de diamant et chauffage laser, à partir d'un échantillon amorphe de  $\text{MgSiO}_3$  stœchiométrique déposé par pulvérisation cathodique magnétron.

Le développement de cette technique de pulvérisation pour synthétiser des matériaux d'intérêts géophysique offre aujourd'hui une possibilité de fabriquer des matériaux de départ structurés avec une grande précision, aussi bien d'un point de vue microstructural que compositionnel. En termes de perspectives sur le développement de cette machine (PVD), il serait intéressant tout d'abord d'élaborer la recette exacte du manteau inférieur terrestre ( $\sim\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{SiO}_3$ ) dans la continuité des dépôts que nous avons réalisés mais également étudier l'insertion d'oxyde d'aluminium dans la composition. L'ajout d'un quatrième générateur pour alimenter le magnétron de la cible d'aluminium serait alors nécessaire.

Également, il serait intéressant de tester les dépôts directement à partir des oxydes correspondant ou d'autres cibles plus complexes telles que  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ou encore  $\text{CaTiO}_3$  (<https://www.neyco.fr/>). Évidemment, toutes ces cibles sont isolantes mais en remplaçant les générateurs DC pulsé par des générateurs RF, il est alors tout à fait possible de déposer ce type de cibles. Cela permettrait alors de travailler en atmosphère inerte, sans se préoccuper de l'instabilité potentielle, causé en grande partie par l'oxygène, des conditions de dépôt tout au long de la synthèse. Il serait alors possible de jouer sur la stœchiométrie en variant uniquement la puissance délivrée sur chaque cible.

Au-delà du développement de cette technique, il aurait été intéressant d'étudier ces dépôts en conditions réelles par une campagne de compression dynamique par choc laser sur des échantillons de type  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_3$  afin d'étudier leur équation d'état et leur structure dans les conditions de pressions et températures des manteaux inférieurs de super-Terres.

## Annexes

Pressure (GPa)	V <sub>meas</sub> (Å)	V <sub>calc</sub> (Å)	Volume difference (%)
35,52	50,44	54,32	-7,69
35,82	50,35	54,26	-7,77
35,81	50,31	54,26	-7,86
36,00	50,31	54,22	-7,78
36,04	50,31	54,21	-7,76
36,11	50,27	54,19	-7,80
36,18	50,35	54,18	-7,61
36,29	50,12	54,16	-8,06
36,68	50,12	54,07	-7,90
36,92	50,04	54,02	-7,96
37,89	49,78	53,82	-8,13
38,82	49,87	53,63	-7,54

**Table S1:**  $\Delta V$  between the measured volume of the cubic phase and the volume calculated with our thermal equation of state in the same conditions.

Kraut-Kennedy fit (fit on Tm):

<b>Experimental</b>	<b>Predicted</b>	<b>residual</b>	<b>% residual</b>
2750	2873,49931	-123,49931	-4,490884
3000	3068,34656	-68,34656	-2,278219
3300	3314,62139	-14,62139	-0,443072
3425	3548,27308	-123,27308	-3,599214
3750	3681,35224	68,64776	1,830607
4000	3864,95143	135,04857	3,376214

Simon's fit (fit on Pm):

<b>Experimental</b>	<b>Predicted</b>	<b>residual</b>	<b>% residual</b>
16,24004	15,76276	0,47729	2,938909
22,09011	23,19577	-1,10566	-5,005226
30,45987	32,26651	-1,80665	-5,931214
39,55017	36,08438	3,46579	8,763022
45,30013	46,0971	-0,79696	-1,759311
53,99978	53,87195	0,12783	0,236723

**Table S2:** Simon's and Kraut-Kennedy's fit with the experimental, predicted values and the residuals.

## Bibliographie

- Akaogi, M., Abe, K., Yusa, H., Ishii, T., Tajima, T., Kojitani, H., ... Inaguma, Y. (2016). High-pressure high-temperature phase relations in FeTiO<sub>3</sub> up to 35 GPa and 1600 °C. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44(1), 63–73. doi:10.1007/s00269-016-0836-3
- Akaogi, M., Abe, K., Yusa, H., Kojitani, H., Mori, D., & Inaguma, Y. (2015). High-pressure phase behaviors of ZnTiO<sub>3</sub>: ilmenite–perovskite transition, decomposition of perovskite into constituent oxides, and perovskite–lithium niobate transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(6), 421–429. doi:10.1007/s00269-015-0733-1
- Andraut, D., & Poirier, J. (1991). Evolution of the distortion of perovskites under pressure: An EXAFS study of BaZrO<sub>3</sub>, SrZrO<sub>3</sub> and CaGeO<sub>3</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 18(2), 91–105. doi:10.1007/bf00216602
- Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., & Guignot, N. (2001). Equation of state of lower mantle (al,Fe)-MgSiO<sub>3</sub> Perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 193(3-4), 501–508. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(01\)00506-4](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(01)00506-4)
- Angel, R. J., Alvaro, M., & Gonzalez-Platas, J. (2014). EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 229(5). doi:10.1515/zkri-2013-1711
- Angel, R. J., Zhao, J., & Ross, N. L. (2005). General Rules for Predicting Phase Transitions in Perovskites due to Octahedral Tilting. *Physical Review Letters*, 95(2). doi:10.1103/physrevlett.95.025503
- Audisio, S., Caillet, M., Galerie, A., & Mazille, H. (1999). *Revêtements et traitements de surface: Fonctionnalités, durabilité, procédés*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Badro, J. (2014). Spin transitions in mantle minerals. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42(1), 231–248. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-042711-105304>
- Badro, J., Fiquet, G., Guyot François, Rueff, J.-P., Struzhkin, V. V., Vankó György, & Monaco, G. (2003). Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deep lower mantle discontinuity. *Science*, 300(5620), 789–791. <https://doi.org/10.1126/science.1081311>

- Banerdt, W. B., Smrekar, S. E., Banfield, D., Giardini, D., Golombek, M., Johnson, C. L., Lognonné, P., Spiga, A., Spohn, T., Perrin, C., Stähler, S. C., Antonangeli, D., Asmar, S., Beghein, C., Bowles, N., Bozdogan, E., Chi, P., Christensen, U., Clinton, J., ... Wieczorek, M. (2020). Initial results from the Insight Mission on Mars. *Nature Geoscience*, *13*(3), 183–189. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0544-y>
- Barker, L. M., & Schuler, K. W. (1974). Correction to the velocity-per-fringe relationship for the Visar Interferometer. *Journal of Applied Physics*, *45*(8), 3692–3693. <https://doi.org/10.1063/1.1663841>
- Basmajian, J. A., & Devries, R. C. (1957). Phase Equilibria in the System BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, *40*(11), 373–376. doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12556.x
- Behara, S., Poonawala, T., & Thomas, T. (2021). Crystal structure classification in ABO<sub>3</sub> Perovskites via Machine Learning. *Computational Materials Science*, *188*, 110191. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110191>
- Benuzzi, A. (1997). *Génération de hautes pressions par choc laser : Application à la mesure d'équations d'état*. Ecole Polytechnique. (thesis).
- Billard, A. & Perry, F. (2005). Pulvérisation cathodique magnétron. *Technique de l'ingénieur*, France.
- Boehler, R. (2000). Laser heating in the diamond cell: Techniques and applications. *Hyperfine Interactions*, *128*(1-3), 307–321. doi:10.1023/A:1012648019016
- Bok, B. J., & Reilly, E. F. (1947). Small dark nebulae. *The Astrophysical Journal*, *105*, 255. <https://doi.org/10.1086/144901>
- Bond, J. C., Tinney, C. G., Butler, R. P., Jones, H. R., Marcy, G. W., Penny, A. J., & Carter, B. D. (2006). The abundance distribution of stars with planets. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, *370*(1), 163–173. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2006.10459.x>
- Boujibar, A. (2016). *Etude des équilibres chimiques dans le contexte d'accrétion et de différenciation des planètes telluriques*. Université Blaise Pascal (thesis).
- Boujibar, A., Driscoll, P., & Fei, Y. (2020). Super-Earth internal structures and initial thermal states. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *125*(5). <https://doi.org/10.1029/2019je006124>

- Brunet, F., Andrault, D., & Chazot, G. (2007). Formation, composition et structure de la Terre: les notions de base. In *La Terre Interne: Roches et matériaux en conditions extrêmes*. essai, Société géologique de France.
- Brush, S. G. (1980). Discovery of the earth's core. *American Journal of Physics*, 48(9), 705–724. <https://doi.org/10.1119/1.12026>
- Campbell, A. J., Danielson, L., Richter, K., Seagle, C. T., Wang, Y., & Prakapenka, V. B. (2009). High pressure effects on the iron–iron oxide and nickel–nickel oxide oxygen fugacity buffers. *Earth and Planetary Science Letters*, 286(3-4), 556–564. doi:10.1016/j.epsl.2009.07.022
- Catalli, K., Shim, S.-H., Prakapenka, V. B., Zhao, J., Sturhahn, W., Chow, P., Xiao, Y., Liu, H., Cynn, H., & Evans, W. J. (2010). Spin State of Ferric Iron in mgsio<sub>3</sub> perovskite and its effect on elastic properties. *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1-2), 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.10.029>
- Chiang, E., & Youdin, A. N. (2010). Forming planetesimals in solar and extrasolar nebulae. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 38(1), 493–522. <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040809-152513>
- Chopelas, A. (1996). Thermal expansivity of lower mantle phases MgO and MgSiO<sub>3</sub> perovskite at high pressure derived from vibrational spectroscopy. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 98(1-2), 3–15. [https://doi.org/10.1016/s0031-9201\(96\)03175-5](https://doi.org/10.1016/s0031-9201(96)03175-5)
- Chu, P. K., & Lu, X. P. (2020). *Low temperature plasma technology: methods and applications*. CRC Press, Taylor and Francis Group.
- Coppiari, F., Smith, R. F., Eggert, J. H., Wang, J., Rygg, J. R., Lazicki, A., Hawreliak, J. A., Collins, G. W., & Duffy, T. S. (2013). Experimental evidence for a phase transition in magnesium oxide at exoplanet pressures. *Nature Geoscience*, 6(11), 926–929. <https://doi.org/10.1038/ngeo1948>
- Coughanour, L., Roth, R., & Deprosse, V. (1954). Phase equilibrium relations in the systems Lime-Titania and Zirconia-Titania. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 52(1), 37. doi:10.6028/jres.052.007
- Daněk, V. & Nerád, I. (2002) Phase Diagram and Structure of Melts of the System CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Chemical Paper* 56(4), 241–246.

- Davis, A. M., & Richter, F. M. (2007). Condensation and evaporation of solar system materials. *Treatise on Geochemistry*, 1–31. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043751-6/01067-7>
- DeMeo, F. E., & Carry, B. (2014). Solar system evolution from compositional mapping of the Asteroid Belt. *Nature*, 505(7485), 629–634. <https://doi.org/10.1038/nature12908>
- Denoeud, A. (2014). *Etude de la matière dense et tiède à l'aide de diagnostics X - Applications aux intérieurs planétaires*. Ecole Polytechnique. (thesis).
- Devries, R. C., Roy, R., & Osborn, E. F. (1954). Phase Equilibria in the System CaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(12), 1069–1073. doi:10.1021/j150522a005
- Dewaele Agnès, & Sanloup Chrystèle. (2005). *L'intérieur de la terre et des planètes*. Belin.
- Dewaele, A., Belonoshko, A. B., Garbarino, G., Occelli, F., Bouvier, P., Hanfland, M., & Mezouar, M. (2012). High-pressure–high-temperature equation of state of KCl and KBr. *Physical Review B*, 85(21). doi:10.1103/physrevb.85.214105
- Dobretsov, N. L. (2008). Geological implications of the thermochemical plume model. *Russian Geology and Geophysics*, 49(7), 441–454. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.06.002>
- Dorfman, S. M., Meng, Y., Prakapenka, V. B., & Duffy, T. S. (2013). Effects of Fe-enrichment on the equation of state and stability of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 361, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.10.033>
- Dorogokupets, P. I., & Dewaele, A. (2007). Equations of state of MgO, Au, Pt, NaCl-B1, and NaCl-B2: Internally consistent high-temperature pressure scales. *High Pressure Research*, 27(4), 431–446. doi:10.1080/08957950701659700
- Dorogokupets, P. I., & Oganov, A. R. (2007). Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semi empirical description of shock-wave, ultrasonic, x-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures. *Physical Review B*, 75(2). doi:10.1103/physrevb.75.024115
- Dotson R., Seager, S., Lovis, C., & Fischer, D. A. (2011). Radial velocity techniques for exoplanets. In *Exoplanets* (pp. 27–53). essay, University of Arizona Press.
- Drażkowska, J., Windmark\*, F., & Dullemond, C. P. (2014). Modeling dust growth in protoplanetary disks: The breakthrough case. *Astronomy & Astrophysics*, 567. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201423708>

- Dutta, R., Greenberg, E., Prakapenka, V. B., & Duffy, T. S. (2019). Phase transitions beyond post-perovskite in NaMgF<sub>3</sub> to 160 GPa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *116*(39), 19324–19329. doi:10.1073/pnas.1909446116
- Dutta, R., Tracy, S. J., Stan, C. V., Prakapenka, V. B., Cava, R. J., & Duffy, T. S. (2017). Phase stability of iron germanate, FeGeO<sub>3</sub>, to 127 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, *45*(4), 367–379. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0927-9>
- Dziewonski, A. M., & Anderson, D. L. (1981). Preliminary reference earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, *25*(4), 297–356. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(81\)90046-7](https://doi.org/10.1016/0031-9201(81)90046-7)
- Edon, V. (2007). *Dépôt d'oxydes de grille par pulvérisation cathodique magnétron : Corrélation entre Les propriétés du plasma et celles des films déposés*. Université Paris-Sud (thesis).
- Fei, Y., Ricolleau, A., Frank, M., Mibe, K., Shen, G., & Prakapenka, V. (2007). Toward an internally consistent pressure scale. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *104*(22), 9182–9186. doi:10.1073/pnas.0609013104
- Fei, Y., Seagle, C. T., Townsend, J. P., McCoy, C. A., Boujibar, A., Driscoll, P., Shulenburger, L., & Furnish, M. D. (2021). Melting and density of MgSiO<sub>3</sub> determined by shock compression of bridgmanite to 1254 GPa. *Nature Communications*, *12*(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21170-y>
- Finkelstein, G. J., Dera, P. K., Jahn, S., Oganov, A. R., Holl, C. M., Meng, Y., & Duffy, T. S. (2014). *Phase transitions and equation of state of forsterite to 90 GPa from single-crystal X-ray diffraction and molecular modeling*, *99*(1), 35–43. doi:10.2138/am.2014.4526
- Fischer, D. A., & Valenti, J. (2004). The planet-metallicity correlation. *The Astrophysical Journal*, *622*(2), 1102–1117. <https://doi.org/10.1086/428383>
- Fischer, G., Wang, Z., & Karato, S.-I. (1993). Elasticity of CaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> perovskites up to 3.0 Gpa: the effect of crystallographic structure. *Physics and Chemistry of Minerals*, *20*(2), 97–103. doi:10.1007/bf00207202
- Freund, L. B., & Suresh, S. (2004). *Thin film materials: Stress, defect formation and surface evolution*. Cambridge University Press.
- Frost, D. J. (2008). The upper mantle and Transition Zone. *Elements*, *4*(3), 171–176. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.3.171>

- Fujino, K., Nishio-Hamane, D., Suzuki, K., Izumi, H., Seto, Y., & Nagai, T. (2009). Stability of the perovskite structure and possibility of the transition to the Post-perovskite structure in CaSiO<sub>3</sub>, FeSiO<sub>3</sub>, MnSiO<sub>3</sub> and CoSiO<sub>3</sub>. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 177(3-4), 147–151. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.08.009>
- Garban-Labaune, C., Fabre, E., David, F., Maignan, J., & Michard, A. (1980). Resonance absorption in CO<sub>2</sub> laser-plane targets interaction experiments. *Journal De Physique Lettres*, 41(19), 463–467. <https://doi.org/10.1051/jphyslet:019800041019046300>
- Garban-Labaune, C., Fabre, E., Max, C. E., Fabbro, R., Amiranoff, F., Virmont, J., Weinfeld, M., & Michard, A. (1982). Effect of laser wavelength and pulse duration on laser-light absorption and back reflection. *Physical Review Letters*, 48(15), 1018–1021. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.48.1018>
- Garnero, E. J., & McNamara, A. K. (2008). Structure and dynamics of Earth's lower mantle. *Science*, 320(5876), 626–628. <https://doi.org/10.1126/science.1148028>
- Geballe, Z. M., & Jeanloz, R. (2012). Origin of temperature plateaus in laser-heated diamond anvil cell experiments. *Journal of Applied Physics*, 111(12), 123518. doi:10.1063/1.4729905
- Gialampouki, M. A., Xu, S., & Morgan, D. (2018). Iron valence and partitioning between post-perovskite and ferropericlasite in the Earth's lowermost mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 282, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2018.06.005>
- Glazer, A. M. (1972). The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 28(11), 3384–3392. doi:10.1107/s0567740872007976
- Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., & Morbidelli, A. (2005). Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment Period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041), 466–469. <https://doi.org/10.1038/nature03676>
- Gonzalez-Platas, J., Alvaro, M., Nestola, F., & Angel, R. (2016). EosFit7-GUI: A new graphical user interface for equation of state calculations, analyses and teaching. *Journal of Applied Crystallography*, 49(4), 1377–1382. doi:10.1107/s1600576716008050
- Guarguaglini, M. (2020). *Compression de mélanges liquides et silice par chocs générés par laser jusqu'à des conditions thermodynamiques extrêmes d'intérêt pour les modèles des intérieurs planétaires*. Ecole Polytechnique. (thesis).

- Guennou, M., Bouvier, P., Kreisel, J., & Machon, D. (2010). Pressure-temperature phase diagram of SrTiO<sub>3</sub> up to 53 GPa. *Physical Review B*, *81*(5). doi:10.1103/physrevb.81.054115
- Guennou, M., Bouvier, P., Krikler, B., Kreisel, J., Haumont, R., & Garbarino, G. (2010). High-pressure investigation of CaTiO<sub>3</sub> up to 60 GPa using x-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Physical Review B*, *82*(13). doi:10.1103/physrevb.82.134101
- Gutenberg, B., & Richter, C. F. (1938). Seismic waves in the core of the Earth. *Nature*, *141*(3565), 371–371. <https://doi.org/10.1038/141371a0>
- Guyot, F., Morard, G., Fiquet, G., Koenig, M., Benuzzi-Mounaix, A., Brambrink, E., Vinci, T., Mazevet, S., & Resseguier, T.D. (2010). L'étude des intérieurs planétaires : un enjeu pour les lasers intenses.
- Guyot, F., Richet, P., Courtial, P., & Gillet, P. (1993). High-temperature heat capacity and phase transitions of CaTiO<sub>3</sub> perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, *20*(3), 141–146. doi:10.1007/bf00200116
- Hinkel, N. R., & Unterborn, C. T. (2018). The star–planet connection. I. using stellar composition to observationally constrain planetary mineralogy for the 10 closest stars. *The Astrophysical Journal*, *853*(1), 83. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/aaa5b4>
- Hirose, K. (2005). Clapeyron slope of the post-perovskite phase transition in CaIrO<sub>3</sub>. *Geophysical Research Letters*, *32*(13). doi:10.1029/2005gl023219
- Hirose, K., Kawamura, K., Ohishi, Y., Tateno, S., & Sata, N. (2005). Stability and equation of state of MgGeO<sub>3</sub> post-perovskite phase. *American Mineralogist*, *90*(1), 262–265. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1702>
- Hirose, K., Sinmyo, R., & Hernlund, J. (2017). Perovskite in Earth's deep interior. *Science*, *358*(6364), 734–738. doi:10.1126/science.aam8561
- Howard, C. J., & Stokes, H. T. (1998). Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, *54*(6), 782–789. <https://doi.org/10.1107/s0108768198004200>
- Hunt, S. A., Lindsay-Scott, A., Wood, I. G., Ammann, M. W., & Taniguchi, T. (2012). The P–V–T equation of state of CaPtO<sub>3</sub> post-perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, *40*(1), 73–80. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0548-2>

- Huser, G. (2004). *Equation d'état du fer comprimé par choc laser*. Ecole Polytechnique. (thesis).
- Ishihara, T. (2009). *Perovskite oxide for solid oxide fuel cells*. Springer.
- Ito, E., & Matsui, Y. (1979). High-pressure transformations in silicates, germanates, and titanates with ABO<sub>3</sub> stoichiometry. *Physics and Chemistry of Minerals*, 4(3), 265–273. <https://doi.org/10.1007/bf00307950>
- James Webb Spatial Telescope*. JWST. (2021, October 13). Retrieved October 20, 2021, from <https://www.jwst.fr/>.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., & Jaupart, C. (2010). The chemical composition of the Earth: Enstatite Chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3-4), 259–268. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.02.033>
- Jeong, H. (2017). *Programmable chiral nanocolloids*. Ecole Polytechnique fédérale de Lausanne. (thesis).
- Jin, C. (2011). *Dépôts de TaNx par pulvérisation cathodique magnétron à fort taux d'ionisation de la vapeur pulvérisée*. Université Paris-Sud. (thesis).
- Johnston, F. K. B., Turchyn, A. V., & Edmonds, M. (2011). Decarbonation efficiency in subduction zones: Implications for warm cretaceous climates. *Earth and Planetary Science Letters*, 303(1-2), 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.12.049>
- Jongejan, A., & Wilkins, A. (1970). A re-examination of the system CaO-TiO<sub>2</sub> at liquidus temperatures. *Journal of the Less Common Metals*, 20(4), 273-279. doi:10.1016/0022-5088(70)90001-9
- Kallemeyn, G. W., & Wasson, J. T. (1981). The compositional classification of chondrites—I. the carbonaceous chondrite groups. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 45(7), 1217–1230. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90145-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90145-9)
- Kellogg, L. H., Hager, B. H., & van der Hilst, R. D. (1999). Compositional stratification in the deep mantle. *Science*, 283(5409), 1881–1884. <https://doi.org/10.1126/science.283.5409.1881>
- Khan, A., Ceylan, S., van Driel, M., Giardini, D., Lognonné, P., Samuel, H., Schmerr, N. C., Stähler, S. C., Duran, A. C., Huang, Q., Kim, D., Broquet, A., Charalambous, C., Clinton, J. F., Davis, P. M., Drilleau, M., Karakostas, F., Lekic, V., McLennan, S. M., ... Banerdt, W. B. (2021). Upper

- Mantle Structure of Mars from Insight Seismic Data. *Science*, 373(6553), 434–438. <https://doi.org/10.1126/science.abf2966>
- Knight, K. S. (2011). Structural and thermoelastic properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite between 7K and 400K. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(22), 6337–6345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.014>
- Kojitani, H., Kido, M., & Akaogi, M. (2005). Rietveld analysis of a new high-pressure strontium silicate SrSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(4), 290-294. doi:10.1007/s00269-005-0467-6
- Komabayashi, T., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., & Dubrovinsky, L. S. (2007). Phase transition in CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(3-4), 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.015>
- Komabayashi, T., Hirose, K., Sata, N., Ohishi, Y., & Dubrovinsky, L. S. (2007). Phase transition in CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 260(3-4), 564–569. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.015>
- Kondo, T., Yagi, T., Syono, Y., Noguchi, Y., Atou, T., Kikegawa, T., & Shimomura, O. (2000). Phase transitions of MnO to 137 GPa. *Journal of Applied Physics*, 87(9), 4153-4159. doi:10.1063/1.373045
- Kozlovskij, E. A., & Andrianov, N. I. (1987). *The superdeep well of the Kola Peninsula*. Springer.
- Kraut, E. A., & Kennedy, G. C. (1966). New Melting Law at High Pressures. *Physical Review Letters*, 16(14), 608-609. doi:10.1103/physrevlett.16.608
- Kung, J., & Rigden, S. (1999). Oxide perovskites: Pressure derivatives of the bulk and shear moduli. *Physics and Chemistry of Minerals*, 26(3), 234-241. doi:10.1007/s002690050182
- Kurashina, T., Hirose, K., Ono, S., Sata, N., & Ohishi, Y. (2004). Phase transition in Al-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite: Implications for seismic discontinuities in the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 145(1-4), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2004.02.005>
- Kurashina, T., Hirose, K., Ono, S., Sata, N., & Ohishi, Y. (2004). Phase transition in Al-bearing CaSiO<sub>3</sub> perovskite: Implications for Seismic discontinuities in the lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 145(1-4), 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2004.02.005>

- Lammer, H., Bredehöft, J. H., Coustenis, A., Khodachenko, M. L., Kaltenecker, L., Grasset, O., Prieur, D., Raulin, F., Ehrenfreund, P., Yamauchi, M., Wahlund, J.-E., Grießmeier, J.-M., Stangl, G., Cockell, C. S., Kulikov, Y. N., Grenfell, J. L., & Rauer, H. (2009). What makes a planet habitable? *The Astronomy and Astrophysics Review*, *17*(2), 181–249. <https://doi.org/10.1007/s00159-009-0019-z>
- Larson, R. B. (2003). The Physics of Star Formation. *Reports on Progress in Physics*, *66*(10), 1651–1697. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/66/10/r03>
- Lelièvre, J. (2017). *Nouveaux matériaux sans plomb à base de bismuth : vers des composés de type (A,A')(B)O3 et (A,A')(Bb')O3* (thesis).
- Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (2005). *Principles of plasma discharges and materials processing* (Second Edition). Wiley-Interscience.
- Lissauer, J. J., & Pater, D. I. (2019). *Fundamental Planetary Sciences: Physics, Chemistry and Habitability*. Cambridge University Press.
- Litasov, K. D., & Shatskiy, A. F. (2016). Composition of the earth's core: A Review. *Russian Geology and Geophysics*, *57*(1), 22–46. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2016.01.003>
- Liu, H.-Z., Chen, J., Hu, J., Martin, C. D., Weidner, D. J., Häusermann, D., & Mao, H.-K. (2005). Octahedral tilting evolution and phase transition in orthorhombic NaMgF<sub>3</sub> perovskite under pressure. *Geophysical Research Letters*, *32*(4). <https://doi.org/10.1029/2004gl022068>
- Liu, Z., Yan, J., Duan, S., Sun, X., Zhang, C., & Guo, Y. (2010). The melting curve of perovskite under lower mantle pressures. *Solid State Communications*, *150*(13-14), 590-593. [doi:10.1016/j.ssc.2009.12.038](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.12.038)
- Lodders, K. (2003). Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, *591*(2), 1220–1247. <https://doi.org/10.1086/375492>
- Lognonné, P., Banerdt, W. B., Pike, W. T., Giardini, D., Christensen, U., Garcia, R. F., Kawamura, T., Kedar, S., Knapmeyer-Endrun, B., Margerin, L., Nimmo, F., Panning, M., Tauzin, B., Scholz, J.-R., Antonangeli, D., Barkaoui, S., Beucler, E., Bissig, F., Brinkman, N., ... Zweifel, P. (2020). Constraints on the shallow elastic and anelastic structure of Mars from Insight Seismic Data. *Nature Geoscience*, *13*(3), 213–220. <https://doi.org/10.1038/s41561-020-0536-y>

- Louër, D., & Boultif, A. (2006). Indexing with the successive dichotomy method, DICVOL04. *Ninth European Powder Diffraction Conference*, 23, 225-230. doi:10.1524/9783486992526-039
- Marcy, G. W., Weiss, L. M., Petigura, E. A., Isaacson, H., Howard, A. W., & Buchhave, L. A. (2014). Occurrence and core-envelope structure of 1-4x Earth-size planets around Sun-like stars. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(35), 12655–12660. doi:10.1073/pnas.1304197111
- Materials*. Neyco. (n.d.). Retrieved October 2, 2021, from <https://www.neyco.fr/en/our-products/materials/targets/sputtering-targets>.
- Matsui, M., Ito, E., Katsura, T., Yamazaki, D., Yoshino, T., Yokoyama, A., & Funakoshi, K. (2009). The temperature-pressure-volume equation of state of platinum. *Journal of Applied Physics*, 105(1), 013505. doi:10.1063/1.3054331
- Mayor, M., & Queloz, D. (1995). A Jupiter-mass companion to a solar-type star. *Nature*, 378(6555), 355-359. doi:10.1038/378355a0
- McDaniel, E. W. (1964). *Collision phenomena in ionized gases*. John Wiley.
- McDonough, W. F. (2016). The composition of the lower mantle and core. In *Deep earth: Physics and chemistry of the lower mantle and Core*. essay, AGU, American Geophysical Union.
- Merkel Sébastien, Kubo, A., Miyagi, L., Speziale, S., Duffy, T. S., Mao, Ho-kwang, M. & Wenk, H.-R. (2006). Plastic deformation of MgGeO<sub>3</sub> post-perovskite at lower mantle pressures. *Science*, 311(5761), 644–646. <https://doi.org/10.1126/science.1121808>
- Mezouar, M., Crichton, W. A., Bauchau, S., Thurel, F., Witsch, H., Torrecillas, F., . . . Borel, C. (2005). Development of a new state-of-the-art beamline optimized for monochromatic single-crystal and powder X-ray diffraction under extreme conditions at the ESRF. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(5), 659-664. doi:10.1107/s0909049505023216
- Mezouar, M., Giampaoli, R., Garbarino, G., Kantor, I., Dewaele, A., Weck, G., . . . Bauchau, S. (2017). Methodology for in situ synchrotron X-ray studies in the laser-heated diamond anvil cell. *High Pressure Research*, 37(2), 170-180. doi:10.1080/08957959.2017.1306626
- Miozzi Ferrini, F. (2019). *Experimental study of the Fe-Si-C system and application to carbon rich exoplanets* (thesis).

- Mission and telescope*. HubbleSite.org. (n.d.). Retrieved October 5, 2021, from <https://hubblesite.org/mission-and-telescope>.
- Morard, G., Bouchet, J., Valencia, D., Mazevet, S., & Guyot, F. (2011). The melting curve of iron at extreme pressures: Implications for planetary cores. *High Energy Density Physics*, 7(3), 141-144. doi:10.1016/j.hedp.2011.02.001
- Morbidelli, A., Levison, H. F., Tsiganis, K., & Gomes, R. (2005). Chaotic capture of Jupiter's trojan asteroids in the early solar system. *Nature*, 435(7041), 462-465. <https://doi.org/10.1038/nature03540>
- Muir, J. M. R., & Brodholt, J. P. (2020). Ferric iron in bridgmanite and implications for ULVZs. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 306, 106505. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2020.106505>
- Murakami, M. (2005). Post-perovskite phase transition and mineral chemistry in the pyrolytic lowermost mantle. *Geophysical Research Letters*, 32(3). <https://doi.org/10.1029/2004gl021956>
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N., & Ohishi, Y. (2004). Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO<sub>3</sub>. *Science*, 304(5672), 855-858. doi:10.1126/science.1095932
- Murakami, M., Ohishi, Y., Hirao, N., & Hirose, K. (2012). A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature*, 485(7396), 90-94. <https://doi.org/10.1038/nature11004>
- NASA exoplanet archive*. NASA Exoplanet Archive. (n.d.). Retrieved October 5, 2021, from <https://exoplanetarchive.ipac.caltech.edu/>.
- NASA. (2015, December 17). *Exoplanet exploration: Planets beyond our solar system*. NASA. Retrieved October 21, 2021, from <https://exoplanets.nasa.gov/>.
- Naylor, B. F., & Cook, O. A. (1946). High-Temperature Heat Contents of the Metatitanates of Calcium, Iron and Magnesium. *Journal of the American Chemical Society*, 68(6), 1003-1005. doi:10.1021/ja01210a030
- Nellis, W. J. (2008). Systematics of compression of hard materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 121(6). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/121/6/062005>
- Niu, H., Oganov, A. R., Chen, X., & Li, D. (2015). Prediction of novel stable compounds in the Mg-Si-O system under exoplanet pressures. *Scientific Reports*, 5(1). doi:10.1038/srep18347

- Oganov, A. R., & Ono, S. (2004). Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of  $\text{MgSiO}_3$  in Earth's D" layer. *Nature*, 430(6998), 445-448. doi:10.1038/nature02701
- Okada, T., Yagi, T., & Nishio-Hamane, D. (2010). High-pressure phase behavior of  $\text{MnTiO}_3$ : Decomposition of perovskite into  $\text{MnO}$  and  $\text{MnTi}_2\text{O}_5$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 38(4), 251-258. doi:10.1007/s00269-010-0400-5
- Ono, S., Brodholt, J. P., & Price, G. D. (2011). Elastic, thermal and structural properties of platinum. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72(3), 169-175. doi:10.1016/j.jpcs.2010.12.004
- Opel, M., & Venturini, F. (2002). Raman scattering in solids. *European Pharmaceutical Review*, 7(3), 76-82.
- Paola, C. D., & Brodholt, J. P. (2016). Modeling the melting of multicomponent systems: the case of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite under lower mantle conditions. *Scientific Reports*, 6(1). doi:10.1038/srep29830
- Pointu, A. M., Perrin, J., & Jolly, J. (1997). Plasmas froids de décharge : Applications et diagnostic. *Technique de l'ingénieur*, France.
- Potma, E. O., & Mukamel, S. (2012). Chapter 1. In *Coherent Raman scattering microscopy*. Cheng, J.-X., Xie, X. S., essay, CRC Press, an imprint of Taylor and Francis.
- Pradhan, G. K., Fiquet, G., Siebert, J., Auzende, A., Morard, G., Antonangeli, D., & Garbarino, G. (2015). Melting of MORB at core-mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 431, 247-255. doi:10.1016/j.epsl.2015.09.034
- Prencipe, I., Fuchs, J., Pascarelli, S., Schumacher, D. W., Stephens, R. B., Alexander, N. B., Briggs, R., Büscher, M., Cernaianu, M. O., Choukourov, A., De Marco, M., Erbe, A., Fassbender, J., Fiquet, G., Fitzsimmons, P., Gheorghiu, C., Hund, J., Huang, L. G., Harmand, M., ... Cowan, T. E. (2017). Targets for high repetition rate laser facilities: Needs, challenges and perspectives. *High Power Laser Science and Engineering*, 5. <https://doi.org/10.1017/hpl.2017.18>
- Prescher, C., & Prakapenka, V. B. (2015). DIOPTAS: A program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Pressure Research*, 35(3), 223-230. doi:10.1080/08957959.2015.1059835
- Price, D. G. (2007). Mineral Physics Volume 2. In *Treatise on geophysics*. essay, Elsevier.

- Pruzan, P., Gourdain, D., Chervin, J., Canny, B., Couzinet, B., & Hanfland, M. (2002). Equation of state of BaTiO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub> at room temperature up to 30GPa. *Solid State Communications*, 123(1-2), 21-26. doi:10.1016/s0038-1098(02)00201-6
- Ragan, C. E. (1984). Shock-wave experiments at threefold compression. *Physical Review A*, 29(3), 1391–1402. <https://doi.org/10.1103/physreva.29.1391>
- Raizer Y. P., Shneider, M. N., & Yatsenko, N. A. (1995). *Radio-frequency capacitive discharges*. CRC Press.
- Redfern, S. A. (1996). High-temperature structural phase transitions in perovskite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(43), 8267-8275. doi:10.1088/0953-8984/8/43/019
- Richet, P., Mao, H., & Bell, P. M. (1988). Static compression and equation of state of CaO to 1.35 Mbar. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93(B12), 15279-15288. doi:10.1029/jb093ib12p15279
- Robie, R. A., Hemigway, B. S. & Fisher, J. R. (1979). Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geological Survey*, 253–254. doi:10.3133/b2131
- Rodríguez-Carvajal, J. (2001). Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter* 26, 12-19 (2001).
- Roth, J. R. (1995). *Industrial Plasma Engineering, volume 1: Principles*. Institute of Physics Pub.
- Roth, R. (1958). Revision of the phase equilibrium diagram of the binary system calcia-titania, showing the compound Ca<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 61(5), 437-440. doi:10.6028/jres.061.037
- Schultz, E., Mezouar, M., Crichton, W., Bauchau, S., Blattmann, G., Andrault, D., . . . Loubeyre, P. (2005). Double-sided laser heating system for in situ high pressure–high temperature monochromatic x-ray diffraction at the esrf. *High Pressure Research*, 25(1), 71-83. doi:10.1080/08957950500076031
- Sciences pour les exoplanètes et les systèmes planétaires. (n.d.). Retrieved October 21, 2021, from [http://sesp.esep.pro/fr/pages\\_site-sesp/index.html](http://sesp.esep.pro/fr/pages_site-sesp/index.html).
- Seager, S. (2013). Exoplanet habitability. *Science*, 340 (6132), 577–581. <https://doi.org/10.1126/science.1232226>

- Sears, D. W. G., & Dodd, R. T. (1988). Overview and classification of meteorites. In *Meteorites and the early solar system*. essay, University of Arizona Press.
- Sesame database*. Los Alamos National Laboratory. (n.d.). Retrieved September 5, 2021, from <https://www.lanl.gov/org/ddste/aldsc/theoretical/physics-chemistry-materials/sesame-database.php>.
- Shahar, A., Driscoll, P., Weinberger, A., & Cody, G. (2019). What makes a planet habitable? *Science*, *364*(6439), 434–435. <https://doi.org/10.1126/science.aaw4326>
- Shahnas, M. H., & Pysklywec, R. N. (2021). Focused penetrative plumes: A possible consequence of the dissociation transition of post-perovskite at ~0.9 TPA in massive rocky super-earths. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *22*(8). <https://doi.org/10.1029/2021gc009910>
- Shahnas, M. H., Pysklywec, R. N., & Yuen, D. A. (2018). Penetrative convection in Super-Earth planets: Consequences of MgSiO<sub>3</sub> postperovskite dissociation transition and implications for Super-Earth GJ 876 d. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *123*(8), 2162–2177. <https://doi.org/10.1029/2018je005633>
- Shirako, Y., Kojitani, H., Oganov, A. R., Fujino, K., Miura, H., Mori, D., Inaguma, Y., Yamaura, K., & Akaogi, M. (2012). Crystal structure of CaRhO<sub>3</sub> polymorph: High-pressure intermediate phase between perovskite and post-perovskite. *American Mineralogist*, *97*(1), 159–163. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3856>
- Shkarofsky, I. P., Johnston, T. W., Bachynski, M. P., & Hirshfield, J. L. (1967). The particle kinetics of Plasmas. *American Journal of Physics*, *35*(6), 551–552. <https://doi.org/10.1119/1.1974182>
- Shukla, G., Sarkar, K., & Wentzcovitch, R. M. (2019). Thermoelasticity of iron- and aluminum-bearing MgSiO<sub>3</sub> postperovskite. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *124*(3), 2417–2427. <https://doi.org/10.1029/2018jb016379>
- Sigmund, P. (1981). Sputtering by Ion Bombardment Theoretical Concepts. *Topics in Applied Physics*, 9–71. [https://doi.org/10.1007/3540105212\\_7](https://doi.org/10.1007/3540105212_7)
- Simon, F. (1937). On the range of stability of the fluid state. *Transactions of the Faraday Society*, *33*, 65-73. doi:10.1039/tf9373300065

- Smith, D., Smith, J. S., Childs, C., Rod, E., Hrubiak, R., Shen, G., & Salamat, A. (2018). A CO<sub>2</sub> laser heating system for in situ high pressure-temperature experiments at HPCAT. *Review of Scientific Instruments*, 89(8), 083901. <https://doi.org/10.1063/1.5040508>
- Sree Harsha, K. S. (2006). *Principles of physical vapor deposition of thin films*. Elsevier.
- Stixrude, L. (2014). Melting in super-earths. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2014), 20130076. doi:10.1098/rsta.2013.0076
- Streak camera Hamamatsu*. (n.d.). Retrieved August 5, 2021, from [https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/SHSS0016E\\_C10910s.pdf](https://www.hamamatsu.com/resources/pdf/sys/SHSS0016E_C10910s.pdf).
- Sun, N., Wei, W., Han, S., Song, J., Li, X., Duan, Y., Prakapenka, V. B., & Mao, Z. (2018). Phase transition and thermal equations of state of (Fe,al)-bridgmanite and post-perovskite: Implication for the chemical heterogeneity at the lowermost mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 490, 161–169. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.03.004>
- Sun, T., Umemoto, K., Wu, Z., Zheng, J., & Wentzcovitch, R. M. (2008). Lattice dynamics and thermal equation of state of platinum. *Physical Review B*, 78(2), 024304. doi:10.1103/physrevb.78.024304
- Takemura, K., & Dewaele, A. (2008). Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium. *Physical Review B*, 78(10), 104119. doi:10.1103/physrevb.78.104119
- Tange, Y., Takahashi, E., Nishihara, Y., Funakoshi, K. -ichi, & Sata, N. (2009). Phase relations in the system MgO-FeO-SiO<sub>2</sub> to 50 GPa and 2000°C : An application of experimental techniques using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. *Journal of Geophysical Research*, 114(B2). <https://doi.org/10.1029/2008jb005891>
- Tateno, S., Hirose, K., Ohishi, Y., & Tatsumi, Y. (2010). The structure of iron in Earth's inner core. *Science*, 330(6002), 359–361. <https://doi.org/10.1126/science.1194662>
- Tateno, S., Hirose, K., Sata, N., & Ohishi, Y. (2005). High-pressure behavior of MnGeO<sub>3</sub> and CdGeO<sub>3</sub> perovskites and the post-perovskite phase transition. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(10), 721–725. <https://doi.org/10.1007/s00269-005-0049-7>

- Tateno, S., Hirose, K., Sata, N., & Ohishi, Y. (2009). Determination of post-perovskite phase transition boundary up to 4400 K and implications for thermal structure in D'' layer. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1-2), 130–136. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.004>
- Taylor, F. W. (2011). Comparative planetology, climatology and biology of venus, Earth and Mars. *Planetary and Space Science*, 59(10), 889–899. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2010.11.009>
- Terasaki, H., Fischer, R. A., & Redfern, S. A. T. (2016). Using Mineral Analogs to Understand the Deep Earth. In *Deep earth: Physics and chemistry of the lower mantle and Core*. essay, AGU, American Geophysical Union.
- Terasaki, H., Fischer, R. A., Frost, D. J., & Myhill, R. (2016). Chemistry of the Lower Mantle. In *Deep earth: Physics and chemistry of the lower mantle and Core* (pp. 225–240). essay, AGU, American Geophysical Union.
- Terasaki, H., Fischer, R. A., Merkel, S., & Cordier, P. (2016). Deformation of Core and Lower Mantle Materials. In *Deep earth: Physics and chemistry of the lower mantle and Core*. essay, AGU, American Geophysical Union.
- Terasaki, H., Fischer, R. A., Righter, K. (2016). Metal-Silicate Partitioning of Siderophile Elements and Core-Mantle Segregation. In *Deep earth: Physics and chemistry of the lower mantle and Core* (pp. 161–178). essay, AGU, American Geophysical Union.
- Terasaki, H., Fischer, R. A., Wicks, J. K., & Duffy, T. S. (2016). Crystal Structures of Minerals in the Lower Mantle. In *Deep earth: Physics and chemistry of the lower mantle and Core*. essay, AGU, American Geophysical Union.
- Teske, J. K., Thorngren, D., Fortney, J. J., Hinkel, N., & Brewer, J. M. (2019). Do metal-rich stars make metal-rich planets? new insights on giant planet formation from host star abundances. *The Astronomical Journal*, 158(6), 239. <https://doi.org/10.3847/1538-3881/ab4f79>
- TESS Science Support Center. NASA Available at: <https://tess.gsfc.nasa.gov/>.
- The extrasolar planets encyclopaedia*. The Extrasolar Planets Encyclopaedia - Diagrams. (n.d.). Retrieved October 5, 2021, from <http://exoplanet.eu/diagrams/> and <http://exoplanet.eu/>.
- Thiabaud, A., Marboeuf, U., Alibert, Y., Leya, I., & Mezger, K. (2015). Elemental ratios in stars vs planets. *Astronomy & Astrophysics*, 580. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201525963>

- Thomson, A. R., Crichton, W. A., Brodholt, J. P., Wood, I. G., Siersch, N. C., Muir, J. M., Dobson, D. P., & Hunt, S. A. (2019). Seismic velocities of CASIO<sub>3</sub> perovskite can explain llsvps in Earth's lower mantle. *Nature*, *572*(7771), 643–647. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1483-x>
- Thomson, A. R., Crichton, W. A., Brodholt, J. P., Wood, I. G., Siersch, N. C., Muir, J. M., Dobson, D. P., & Hunt, S. A. (2019). Seismic velocities of casio<sub>3</sub> perovskite can explain LLSVPs In Earth's lower mantle. *Nature*, *572*(7771), 643–647. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1483-x>
- Thornton, J. A. (1974). Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, *11*(4), 666–670. <https://doi.org/10.1116/1.1312732>
- Trunin, R. F. (1994). Shock compressibility of condensed materials in strong shock waves generated by underground nuclear explosions. *Physics-Uspeski*, *37*(11), 1123–1145. <https://doi.org/10.1070/pu1994v037n11abeh000055>
- Trunin, R. F. (1971). *Izv. Acad. Sci. USSR Phys. Solid. Earth* 18.
- Tschauner, O., Huang, S., Yang, S., Humayun, M., Liu, W., Gilbert Corder, S. N., Bechtel, H. A., Tischler, J., & Rossman, G. R. (2021). Discovery of davemaoite, casio<sub>3</sub>-perovskite, as a mineral from the lower mantle. *Science*, *374* (6569), 891–894. <https://doi.org/10.1126/science.abl8568>
- Tschauner, O., Kiefer, B., Liu, H., Sinogeikin, S., Somayazulu, M., & Luo, S. (2008). Possible structural polymorphism in Al-bearing magnesiumsilicate post-perovskite. *American Mineralogist*, *93*(4), 533-539. doi:10.2138/am.2008.2372
- Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, A., & Levison, H. F. (2005). Origin of the orbital architecture of the giant planets of the solar system. *Nature*, *435*(7041), 459–461. <https://doi.org/10.1038/nature03539>
- Tsuchiya, T., & Kawamura, K. (2002). First-principles electronic thermal pressure of metal Au and Pt. *Physical Review B*, *66*(9), 094115. doi:10.1103/physrevb.66.094115
- Tsuchiya, T., & Tsuchiya, J. (2011). Prediction of a hexagonal SiO<sub>2</sub> phase affecting stabilities of MgSiO<sub>3</sub> and CaSiO<sub>3</sub> at multimegabar pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *108*(4), 1252–1255. <https://doi.org/10.1073/pnas.1013594108>

- Tsuchiya, T., Tsuchiya, J., Umemoto, K., & Wentzcovitch, R. M. (2004). Phase transition in MgSiO<sub>3</sub> perovskite in the earth's lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 224(3-4), 241-248. doi:10.1016/j.epsl.2004.05.017
- Umemoto, K., & Wentzcovitch, R. M. (2011). Two-stage dissociation in MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 311(3-4), 225-229. doi:10.1016/j.epsl.2011.09.032
- Umemoto, K., & Wentzcovitch, R. M. (2019). Ab initio exploration of post-pPv transitions in low-pressure analogs of MgSiO<sub>3</sub>. *Physical Review Materials*, 3(12), 123601. doi:10.1103/physrevmaterials.3.123601
- Umemoto, K., Wentzcovitch, R. M., Wu, S., Ji, M., Wang, C., & Ho, K. (2017). Phase transitions in MgSiO<sub>3</sub> post-perovskite in super-Earth mantles. *Earth and Planetary Science Letters*, 478, 40-45. doi:10.1016/j.epsl.2017.08.032
- Unterborn, C. T., & Panero, W. R. (2019). The Pressure and Temperature Limits of Likely Rocky Exoplanets. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 124(7), 1704–1716. doi:10.1029/2018je005844
- Unterborn, C. T., Dismukes, E. E., & Panero, W. R. (2016). Scaling the Earth: A sensitivity analysis of terrestrial exoplanetary interior models. *The Astrophysical Journal*, 819(1), 32. <https://doi.org/10.3847/0004-637x/819/1/32>
- Valencia, D., O'connell, R. J., & Sasselov, D. (2006). Internal structure of massive terrestrial planets. *Icarus*, 181(2), 545-554. doi:10.1016/j.icarus.2005.11.021
- Valencia, D., Sasselov, D. D., & O'connell, R. J. (2007). Radius and Structure Models of the First Super-Earth Planet. *The Astrophysical Journal*, 656(1), 545-551. doi:10.1086/509800
- Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P., & Mandell, A. M. (2011). A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, 475(7355), 206–209. <https://doi.org/10.1038/nature10201>
- Walter, M. J., & Trønnes, R. G. (2004). Early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(3-4), 253–269. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.07.008>

- Wang, D., & Angel, R. J. (2011). Octahedral tilts, symmetry-adapted displacive modes and polyhedral volume ratios in perovskite structures. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 67(4), 302–314. <https://doi.org/10.1107/s0108768111018313>
- Webb, S., Jackson, I., & Gerald, J. F. (1999). Viscoelasticity of the titanate perovskites  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  at high temperature. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 115(3-4), 259-291. doi:10.1016/s0031-9201(99)00081-3
- Westwood, W. D. (1978). Calculation of deposition rates in diode sputtering systems. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 15(1), 1–9. <https://doi.org/10.1116/1.569429>
- Wicks, J. K., Jackson, J. M., & Sturhahn, W. (2010). Very low sound velocities in iron-rich (Mg,Fe)O: Implications for the core-mantle boundary region. *Geophysical Research Letters*, 37(15). <https://doi.org/10.1029/2010gl043689>
- Widing, K. G., & Feldman, U. (1992). Elemental abundances and their variations in the upper solar atmosphere derived by spectroscopic means. *Solar Wind Seven*, 405–410. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-042049-3.50084-3>
- Williams, J. P., & Cieza, L. A. (2011). Protoplanetary disks and their evolution. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 49(1), 67–117. <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-081710-102548>
- Wolszczan, A., & Frail, D. A. (1992). A planetary system around the millisecond pulsar PSR1257 + 12. *Nature*, 355(6356), 145-147. doi:10.1038/355145a0
- Woodward, P. M. (1997). Octahedral tilting in perovskites. II. structure stabilizing forces. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 53(1), 44–66. <https://doi.org/10.1107/s0108768196012050>
- Woolfson, M. M. (2000). *The origin and evolution of the solar system*. Institute of Physics Publishing.
- Wu, S. Q., Ji, M., Wang, C. Z., Nguyen, M. C., Zhao, X., Umemoto, K., . . . Ho, K. M. (2013). An adaptive genetic algorithm for crystal structure prediction. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(3), 035402. doi:10.1088/0953-8984/26/3/035402
- Wu, X., Steinle-Neumann, G., Narygina, O., Kantor, I., Mccammon, C., Prakapenka, V., . . . Dubrovinsky, L. (2009). High-Pressure Behavior of Perovskite:  $\text{FeTiO}_3$  Dissociation into

- $(\text{Fe}_{1-\delta}, \text{Ti}_\delta)\text{O}$  and  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Ti}_{2-\delta}\text{O}_5$ . *Physical Review Letters*, 103(6), 065503. doi:10.1103/physrevlett.103.065503
- Xu, C., Xu, B., Yang, Y., Dong, H., Oganov, A. R., Wang, S., . . . Bellaiche, L. (2015). Prediction of a stable post-post-perovskite structure from first principles. *Physical Review B*, 91(2), 020101. doi:10.1103/physrevb.91.020101
- Yamanaka, T., Kittaka, K., & Nagai, T. (2002). B1-B2 transition in CaO and possibility of  $\text{CaSiO}_3$ -perovskite decomposition under high pressure. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 97(4), 144-152. doi:10.2465/jmps.97.144
- Yariv, A. (1989). Chapter 10. In *Quantum Electronics*. essay, John Wiley.
- Yashima, M., & Ali, R. (2009). Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite  $\text{CaTiO}_3$ . *Solid State Ionics*, 180(2-3), 120-126. doi:10.1016/j.ssi.2008.11.019
- Yusa, H., Tsuchiya, T., Akaogi, M., Kojitani, H., Yamazaki, D., Hirao, N., . . . Kikegawa, T. (2014). Postperovskite Phase Transition of  $\text{ZnGeO}_3$ : Comparative Crystal Chemistry of Postperovskite Phase Transition from Germanate Perovskites. *Inorganic Chemistry*, 53(21), 11732–11739. <https://doi.org/10.1021/ic501958y>
- Zerr, A., & Boehier, R. (1993). Melting of  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -Perovskite to 625 Kilobars: Indication of a High Melting Temperature in the Lower Mantle. *Science*, 262(5133), 553-555. doi:10.1126/science.262.5133.553
- Zerr, A., Serghiou, G., & Boehler, R. (1997). Melting of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite to 430 kbar and first in-situ measurements of lower mantle eutectic temperatures. *Geophysical Research Letters*, 24(8), 909-912. doi:10.1029/97gl00829
- Zha, C., Mao, H., & Hemley, R. J. (2000). Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(25), 13494-13499. doi:10.1073/pnas.240466697
- Zhao, J., Ross, N. L., Wang, D., & Angel, R. J. (2011). High-pressure crystal structure of elastically isotropic  $\text{CaTiO}_3$  perovskite under hydrostatic and non-hydrostatic conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(45), 455401. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/45/455401>

## Table des figures

Figure 1.1 : Image composite de la nébuleuse d'Orion.....	18
Figure 1.2 : Schématisation des différentes étapes de formation du système solaire .....	19
Figure 1.3 : Deux exemples de formation planétaire .....	20
Figure 1.4 : A gauche : Comparaison entre la composition de la photosphère solaire et une chondrite carbonée (CI). A droite : Classification des éléments réfractaires et volatiles en fonction de leur température de condensation.....	22
Figure 1.5 : A gauche : séquence de condensation des éléments majeurs du système solaire pour une pression de $10^{-4}$ bars basée sur une composition photosphérique (Lodders 2003). A droite : séquence de condensation des éléments majeurs du système solaire basée sur une composition chondritique pour une pression de $10^{-3}$ bars (Davis & Richter 2003). .....	22
Figure 1.6 : Représentation de la dynamique de formation du système solaire permettant d'expliquer la répartition des planètes et astéroïdes (de DeMeo & Carry (2014) basé sur les modèles de Gomes et al. (2005), Morbidelli et al. (2005), Tsiganis et al. (2005) et Walsh et al. (2011)).....	24
Figure 1.7 : Schéma du parcours des ondes directes longitudinales (P) à travers la Terre qui a permis de mettre en évidence des discontinuités (Gutenberg & Richter, 1939).....	25
Figure 1.8 : A droite : Modèle Préliminaire de Référence Terrestre (PREM). A gauche : une version zoomée sur le manteau supérieur. $V_P$ et $V_S$ sont respectivement la vitesse des ondes primaires et secondaire en km/s, $\rho$ la densité en $g/cm^3$ . (Dziewonski & Anderson 1981) .....	26
Figure 1.9 : Détail de la composition du manteau terrestre (Brunet et al. 2007) .....	28
Figure 1.10 : Schéma de la dynamique interne du manteau (Kellogg et al. 1999) .....	29
Figure 1.11 : Schéma de la structure interne du noyau terrestre (Litasov & Shatskiy 2016) ..	30
Figure 1.12 : Schéma de la structure pérovskite cubique $Pm3m$ avec les octaèdres $BX_6$ représentés à gauche et une maille élémentaire à droite. A = bleu, B = orange, X = rouge. ...	32
Figure 1.13 : Diagramme montrant les relations de groupe - sous-groupe entre les différents groupes d'espaces possibles. Les liaisons en tirets indiquent une transition requise par la théorie de Landau au premier ordre (Howard & Stokes 1998) .....	33
Figure 1.14 : Pourcentage volumique des minéraux du manteau inférieur selon une composition pyrolitique (gauche) et basaltique (droite). Eléments principaux : Per : (ferro)périclase, Bdg : bridgmanite, CaPv : Calcium-silicate pérovskite, pPv : post-pérovskite. (Wicks & Duffy 2016 adapté de Hirose et al. 2005, Irifune et al. 2010 et Ricolleau et al. 2010) .....	35
Figure 1.15 : Structure orthorhombique $Pbnm$ de la bridgmanite $Al-(Mg,Fe)SiO_3$ . O en rouge ; (Si,Al) en bleu ; (Mg,Fe,Al) en vert.....	36
Figure 1.16 : Structure cubique $Fm3m$ de la ferropériclase. O en rouge ; (Mg,Fe) en vert.....	37
Figure 1.17 : Structure orthorhombique $Cmcm$ de la post-pérovskite $MgSiO_3$ . O en rouge ; Si en bleu ; Mg en vert.....	40
Figure 1.18 : Diagramme représentant une partie de la population d'exoplanètes découvertes à ce jour en fonction des paramètres de masse et rayon (basé sur la masse et le rayon de Jupiter comme référence) ( <a href="http://exoplanet.eu/diagrams/">http://exoplanet.eu/diagrams/</a> ) .....	41
Figure 1.19 : Profil de densité (gauche) et de pression (droite) d'exoplanètes de type super-Terre de 1 à 10 masses terrestres ( $M_E$ ) (Boujibar et al. 2020) .....	43
Figure 2.1 : Structure $Pbnm$ de la pérovskite $CaTiO_3$ . O en rouge ; Ti en bleu ; Ca en orange. ....	49
Figure 2.2 : Figure tirée de Nellis W. J. (2008), adapté de Trunin et al. (1971). Sont représentés les Hugoniots de : en pointillés, la pérovskite $CaTiO_3$ ; les triangles pleins et creux, le saphir $Al_2O_3$ ; les croix, le $Gd_3Ga_5O_{12}$ ; les cercles creux, le $CaF_2$ .....	51

Figure 2.3 : Représentation d'une cellule à enclumes de diamant à membranes. A droite un zoom des diamants et de la chambre d'échantillon comprimée entre deux disques de KCl. ...	53
Figure 2.4 : Schéma de diffraction des rayons X en transmission. ....	55
Figure 2.5 : Schéma d'un système de chauffage laser au CO <sub>2</sub> (Crédits : Roland Brierre).....	58
Figure 3.1 : Evolution temporelle d'une onde sonore résultant de la discontinuité des équations. (a) Profil de densité initial à t <sub>0</sub> (b) Raidissement de l'onde de propagation à t <sub>1</sub> >t <sub>0</sub> (c) Discontinuité du profil de densité au niveau du front de choc à t <sub>2</sub> >t <sub>1</sub> . Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014). ....	93
Figure 3.2 : Schéma de la propagation d'une onde de choc à travers un fluide initialement au repos. Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014). ....	94
Figure 3.3 : Profils de densité et de température caractéristiques d'un choc laser sur un matériau de numéro atomique $Z < 10$ . Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014). ....	98
Figure 3.4 : Schéma représentant la polaire de choc d'un matériau. La droite OM est appelée droite de Rayleigh, avec la pente de cette droite nous obtenons l'impédance du matériau. ..	101
Figure 3.6 : Méthode de désadaptation d'impédance dans le cas où a) $Z_A < Z_B$ et b) $Z_A > Z_B$ . Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014). ....	104
Figure 3.8 : Schéma du parcours du laser à travers l'étalon. L'indice de réfraction modifie la course du laser et impose donc un décalage du miroir sur une distance $\Delta l$ . Figure adaptée de la thèse de Marco Guarguaglini (2020). ....	106
Figure 3.9 : Schéma d'un dispositif à balayage de fente ( <a href="https://www.hamamatsu.com">https://www.hamamatsu.com</a> ). ....	108
Figure 3.10 : Schéma d'un système Streak-Optical-Pyrometer. A t <sub>0</sub> le choc entre dans le matériau transparent on observe donc une émission de photon jusqu'à la sortie du choc à t <sub>2</sub> . Figure adaptée de la thèse d'Adrien Denoeud (2014). ....	111
Figure 3.11 : Schéma en coupe transversale d'une cible destinée à la diffraction du CaTiO <sub>3</sub>	112
Figure 3.12 : Schéma en coupe transversale d'une cible destinée à l'élaboration de l'équation d'état du CaTiO <sub>3</sub> .....	113
Figure 3.13 – 1 : Morceau de CaTiO <sub>3</sub> polycristallin synthétique. 2 : morceau de CaTiO <sub>3</sub> après découpage et polissage. 3 : Surface CaTiO <sub>3</sub> après dépôt titane. 4 : Surface CaTiO <sub>3</sub> après dépôt aluminium. 5 : Exemple de mesure des épaisseurs par profilométrie. 6 : Echantillon de CaTiO <sub>3</sub> après dépôt de plastique. 7 : Echantillon sur cible finale face arrière avec une rondelle de tantale. 8 : Cible finale face avant. ....	115
Figure 3.14 : Schéma du dispositif de diffraction des rayons X lors d'un choc laser. ....	116
Figure 3.15 : Signal de diffraction d'une cible de cuivre sur l'ensemble des plaques images. De gauche à droite les plaques « top », « bottom », « right », « visar » et « left ». Les croix noires sur les images de gauche et du milieu sont les fils de tungstène faisant office de repères. ....	117
Figure 3.16 : Diffractogrammes des plaques images « top » et « bottom » obtenus à partir de la diffraction d'une cible de cuivre. On remarque trois pics intenses pour le cuivre et quatre autres petits pics provenant de la rondelle de tantale. ....	118
Figure 3.17 : A gauche : Figure de diffraction de référence d'un échantillon de CaTiO <sub>3</sub> non choqué. A droite : la plaque image « bottom » correspondant au diffractogramme. ....	118
Figure 3.18 : En haut, le diffractogramme du tir de référence avec le CaTiO <sub>3</sub> froid (bleu) et le diffractogramme du tir 97 avec les pics de CaTiO <sub>3</sub> froid et chaud (rouge). Les pics sont indexés par couleur, en bleu le CaTiO <sub>3</sub> froid, en rouge le CaTiO <sub>3</sub> chaud et en gris le tantale. En bas : le signal de diffraction de la plaque image « bottom ». ....	119
Figure 3.19 : Exemple de signal de diffraction reçu pour une puissance laser élevée. De gauche à droite les plaques « bottom », « right », « top » et « visar ». Les parties plus claires sont dues au scotch capton utilisé pour fixer les fils de tungstène. ....	120

Figure 3.22 : Désadaptation d'impédance entre le quartz et l'aluminium. La pression dans l'aluminium est déterminée par l'isentrope de détente de l'aluminium dans le quartz (courbe verte en tirets). .....	122
Figure 3.23 : Désadaptation d'impédance entre l'aluminium et le $\text{CaTiO}_3$ . La pression et la vitesse fluide dans le $\text{CaTiO}_3$ sont déterminées par l'intersection entre la Rayleigh et l'inverse de la polaire chaude de l'aluminium (tirets verts). .....	122
Figure 4.1 : Classification de différents plasmas selon leur température électronique et leur densité.....	127
Figure 4.2 : Comparaison de la température électronique ( $T_e$ ) et de la température du gaz ( $T_g$ ) en fonction de la pression.....	129
Figure 4.3 : Caractéristique tension-courant d'une décharge luminescente.....	132
Figure 4.4 : Profil de densité et de potentiel d'une gaine ionique en contact avec une paroi. 133	
Figure 4.6 : Schéma électrique du circuit générateur RF – boîte accord – réacteur .....	136
Figure 4.7 : Schéma des oscillations du potentiel total aux électrodes. (a) et (b) correspondent à la réponse instantanée des électrons aux variations de potentiel RF tandis que (c) représente le potentiel moyenné dans le temps.....	137
Figure 4.8 : schéma d'une cathode magnétron.....	138
Figure 4.9 : Schéma des différentes réactions suite à la collision ion-cible.....	139
Figure 4.10 : Rendement de pulvérisation de différents matériaux (Si en bleu, Fe en orange et Mg en vert) en fonction de l'énergie des ions argon et de l'angle d'incidence .....	141
Figure 4.11 : Schéma de la formation d'un film mince à la surface d'un substrat. VW : Volmer-Weber ; FM : Frank- Van de Merwe ; SK : Stranski-Krastanov. ....	142
Figure 4.12 : Représentation schématique de la croissance de film mince fonction de la température du substrat et de la pression relative .....	144
Figure 4.13 : Schéma d'une coupe transversale de croissance de film mince en fonction de la température du substrat .....	145
Figure 4.14 : Phénomène d'hystérésis observé entre (a) la pression partielle, (b) la tension et (c) la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif. ....	146
Figure 4.15 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage .....	148
Figure 4.16 : Schéma des trois diffusions Raman spontanées. ....	151
Figure 4.17 : Principe de fonctionnement d'un profilomètre par interférométrie. ....	151
Figure 4.18 : schéma simplifié du système de pulvérisation cathodique magnétron. 1 – Injection de gaz par débitmètres massiques. 2 – Système de pompage primaire et secondaire. 3 – Jauge de mesure de pression. 4 – Jauge de mesure de température. 5 – Hublot transparent. 6 – spectromètre relié par fibre optique jusqu'à la chambre. 7 – Résistance chauffante. 8 – Porte-substrat tournant. 9 – Magnétron. ....	152
Figure 4.19 : Image MEB de la surface d'un échantillon de silicium pur (à gauche), de SiO (au milieu) et de SiO <sub>2</sub> (à droite) .....	153
Figure 4.20 : Figure de diffraction d'un dépôt de silicium pur (à gauche), de SiO (au milieu) et de SiO <sub>2</sub> (à droite). ....	154
Figure 4.21 : a) Spectre d'émission du plasma Ar <sup>+</sup> sur cible de silicium à différentes puissances ; b) évolution du pic d'émission le plus intense de l'oxygène à 777,194 nm à 300W en fonction du taux d'O <sub>2</sub> injecté c) avec sa mesure d'intégration. ....	155
Figure 4.22 : A gauche : image MEB de la surface d'un échantillon de magnésium pur déposé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : Figure de diffraction du magnésium pur avec et sans chauffage pendant le dépôt. ....	156
Figure 4.23 : a) Mesure d'intégration des pics d'émissions à 200W du magnésium à 518 nm en vert et de l'oxygène à 777 nm en rouge en fonction du taux d'oxygène injecté dans la chambre. b) Evolution du pic de l'oxygène en fonction du taux d'oxygène à 200W. c)	

Evolution du pic du magnésium en fonction du taux d'oxygène à 200W. d) Photo du plasma Ar/O <sub>2</sub> lors d'un dépôt de MgO. e) Photo du plasma Ar lors d'un dépôt de Mg pur. ....	157
Figure 4.24 : A gauche : image MEB de la surface d'un échantillon de MgO déposé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : figure de diffraction du MgO. ....	158
Figure 4.25 : Images MEB de la surface des dépôts de Fe (haut gauche), FeO (haut droit), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (bas gauche) et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bas droite). ....	159
Figure 4.26 : Figures de diffraction des dépôts de Fe (haut gauche), FeO (haut droit), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (bas gauche) et Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (bas droite). ....	160
Figure 4.27 : Vitesse de dépôt en fonction du flux d'O <sub>2</sub> injecté dans l'enceinte de la PVD .	161
Figure 4.28 : Analyse élémentaire des dépôts Fe-O en fonction du flux d'oxygène dans l'enceinte de la PVD à 400W (à gauche) et à 550W (à droite) pour trois magnétrons et à 550W et un magnétron (en bas) ....	161
Figure 4.29 : a) Spectre d'émission du plasma Ar <sup>+</sup> sur cible de fer à différentes puissances ; b) évolution du pic d'émission le plus intense de l'oxygène à 777,194 nm à 300W en fonction du taux d'O <sub>2</sub> injecté c) avec sa mesure d'intégration. ....	162
Figure 4.31 : A gauche : Figure de diffraction d'un dépôt de MgSiO <sub>3</sub> réalisé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : Signal de diffraction obtenu d'un dépôt de MgSiO <sub>3</sub> réalisé par pulvérisation cathodique magnétron analysé au MET. ....	165
Figure 4.32 : Analyse élémentaire qualitative d'un échantillon de MgSiO <sub>3</sub> déposé sur un wafer de silicium. En vert, le signal du magnésium, en rouge, le signal de l'oxygène, en bleu, le signal du silicium. ....	166
Figure 4.33 : Photo prise avec la caméra du système de spectroscopie Raman. En bleu, l'échantillon de MgSiO <sub>3</sub> ; en rouge la sphère de rubis ; en vert, les différents points d'analyses Raman. ....	167
Figure 4.34 : A gauche, signal Raman de notre échantillon de MgSiO <sub>3</sub> sous pression correspondant à la structure pérovskite <i>Pbnm</i> . A droite, figure tirée de Chopelas (1996) montrant un signal de la pérovskite MgSiO <sub>3</sub> sous pression. ....	168
Figure 4.37 : A gauche : Figure de diffraction d'un dépôt de Mg <sub>0,37</sub> Fe <sub>0,63</sub> SiO <sub>3</sub> réalisé par pulvérisation cathodique magnétron. A droite : Signal de diffraction obtenu d'un dépôt de Mg <sub>0,37</sub> Fe <sub>0,63</sub> SiO <sub>3</sub> réalisé par pulvérisation cathodique magnétron analysé au MET. ....	171
Figure 4.38 : Analyse élémentaire de l'échantillon de Mg <sub>0,37</sub> Fe <sub>0,63</sub> SiO <sub>3</sub> par microscopie électronique en transmission. Dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas : magnésium, fer, oxygène, silicium, cliché TEM. ....	171
Figure 4.39 : Profil de concentration de fer, magnésium, silicium oxygène dans l'échantillon de Mg <sub>0,37</sub> Fe <sub>0,63</sub> SiO <sub>3</sub> . ....	172

## Table des tableaux

Table 3.21 : Résultats préliminaires de la campagne de choc sur $\text{CaTiO}_3$ .....	121
Tableau 3.24 : paramètres laser obtenu par simulation pour de prochains tirs. ....	123
Table 4.30 : Tableau récapitulatif des essais effectués pour obtenir un dépôt de $\text{MgSiO}_3$ stœchiométrique par pulvérisation cathodique magnétron.....	164
Tableau 4.35 : Caractéristique du dépôt de stœchiométrie $(\text{Mg}_{0,37}\text{Fe}_{0,63})\text{SiO}_3$ réalisé par pulvérisation cathodique magnétron. ....	169
Tableau 4.36 : Tableau récapitulatif des essais effectués pour obtenir un dépôt de $\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{SiO}_3$ stœchiométrique par pulvérisation cathodique magnétron. ....	170



Résumé :

Au cours de ce doctorat, nous avons étudié la pérovskite « vraie »  $\text{CaTiO}_3$ , qui n'est certes pas un constituant planétaire majeur mais qui est structuralement analogue au composé principal des manteaux des planètes telluriques de formule approchée  $\text{MgSiO}_3$ . Grâce au concept de pression chimique,  $\text{CaTiO}_3$  présente l'intérêt d'avoir un comportement analogue à celui de  $\text{MgSiO}_3$  mais à des pressions plus modérées. Après deux campagnes, une de compression statique par cellule à enclumes de diamants ainsi qu'une en compression dynamique par choc laser, nous avons mis en évidence la dissociation de la pérovskite de  $\text{CaTiO}_3$  en un assemblage  $\text{CaO} + \text{CaTi}_2\text{O}_5$ . Ce type de dissociation déjà proposé par l'étude théorique de  $\text{MgSiO}_3$  pourrait avoir un impact significatif sur la dynamique des manteaux silicatés de super-Terres et être mieux compris grâce au comportement de  $\text{CaTiO}_3$ .

Un second volet de la thèse repose sur la synthèse de matériaux par pulvérisation cathodique magnétron (PVD), élaborés sous forme de couches successives complexes afin d'ouvrir la voie vers des expériences dynamiques plus précises à ultra-haute pression sur les matériaux des manteaux planétaires. Les techniques de synthèses de matériaux multicouches sont aujourd'hui peu répandues dans le domaine de la géophysique et la planétologie. L'intérêt premier de développer cette méthode réside dans la possibilité de contrôler avec précision l'architecture et la métrologie des échantillons, produits de départ pour des expériences de compression tant statique que dynamique. Les dépôts ont été réalisés dans le quaternaire Mg-Fe-Si-O, c'est à dire les quatre éléments chimiques principaux des planètes telluriques. Nous avons été en mesure de synthétiser des couches minces de  $\text{MgSiO}_3$  stœchiométrique (jusqu'à 7  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et de  $\sim \text{Mg}_{0,37}\text{Fe}_{0,63}\text{SiO}_3$ , toutes deux caractérisées par une excellente homogénéité jusqu'à l'échelle nanométrique.

Mots clés : pérovskite,  $\text{CaTiO}_3$ , haute-pression, pulvérisation cathodique magnétron, planétologie.

« Synthesis and study of advanced precursor materials for experimental planetology »

Abstract:

During this PhD, we studied the "true" mineral perovskite  $\text{CaTiO}_3$ , which is certainly not a major planetary constituent but which is structurally analogous to the main compound of the mantles of telluric planets of approximate formula  $\text{MgSiO}_3$ . Thanks to the concept of chemical pressure,  $\text{CaTiO}_3$  presents the interest to have a behavior similar to that of  $\text{MgSiO}_3$  but at more moderate pressures. After two campaigns, one of static compression by diamond anvil cell and one of dynamic compression by laser shock, we have demonstrated the dissociation of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite into a  $\text{CaO} + \text{CaTi}_2\text{O}_5$  assembly. This type of dissociation, already proposed by a theoretical study of  $\text{MgSiO}_3$ , could have a significant impact on the dynamics of silicate mantles of super-Earths. Our discovery could help to better understand a possible  $\text{MgSi}_2\text{O}_5$  phase in planetary mantles.

A second part of the thesis is based on the synthesis of materials by magnetron sputtering (PVD), elaborated in the form of complex successive layers in order to open the way to more precise dynamic experiments at ultra-high pressure on the materials of planetary mantles. Multilayer materials are currently not widespread in the fields of geophysics and planetology. The main interest of developing this method lies in the possibility to control with precision the architecture and the metrology of the samples, which in a near future will be used as starting products for static and dynamic compression experiments. Deposits have been made in the quaternary Mg-Fe-Si-O, the four main chemical elements of rocky planets. We were able to synthesize thin films of stoichiometric  $\text{MgSiO}_3$  (up to 7  $\mu\text{m}$  thick) and of  $\sim \text{Mg}_{0,37}\text{Fe}_{0,63}\text{SiO}_3$  composition, both characterized by excellent homogeneity down to the nanoscale.

Keywords: perovskite,  $\text{CaTiO}_3$ , high-pressure, physical vapour deposition, planetology.