







# UNIVERSITÉ PARIS 13 dite UNIVERSITÉ SORBONNE PARIS NORD INSTITUT GALILÉE

## Thèse

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## Docteur de l'Université Sorbonne Paris Nord

Mention « Sciences de l'Ingénieur » Discipline « Génie des Procédés » Spécialité « Chimie des Matériaux »

Nitrures cubiques de structure spinelle des éléments IV-A ( $\gamma$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, M=Si, Ge ou Sn) : synthèse et caractérisation des propriétés mécaniques

&

Élaboration de polymères ultrapurs sous haute pression

Présentée par :

## Siham Sodki

### et soutenue le 11 octobre 2024

devant le jury composé de : Souad Ammar Mireille Richard Mourad Cherif Khaled Hassouni Yves Roussigné Dominique Vrel

Professeur, Université Paris Cité Directrice de Recherche CNRS Professeur, Université Sorbonne Paris Nord Professeur, Université Sorbonne Paris Nord Maître de Conférences, Université Sorbonne Paris Nord Directeur de Recherches CNRS Rapportrice Rapportrice Examinateur Examinateur Examinateur Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux LSPM – CNRS, UPR3407, Villetaneuse

## **REMERCIEMENTS**

Si je suis arrivée à l'étape de rédiger des remerciements, cela veut dire que le plus dur est enfin derrière moi! Et si j'ai pu aller jusqu'au bout, c'est grâce à mon directeur de thèse M. Dominique Vrel. Une personne humainement exceptionnelle que nous ne croiserons qu'une seule fois dans la vie si nous avons de la chance. Je ressens une fierté extraordinaire d'avoir achevé cette thèse sous sa direction. S'il y a quelque chose qui va me manquer dans ce parcours, c'est surtout travailler avec lui, il a su me redonner cette confiance en moi totalement brisée sans la moindre intimidation. De plus, il est ultra compétent, son implication et son intelligence m'ont énormément impressionnée. Même si j'écris un chapitre de remerciement, je ne vais jamais le remercier assez. Grand Merci Dominique!

Je remercie mes deux rapportrices d'avoir accepté d'évaluer mon manuscrit de thèse : Mme Ammar et Mme Richard, votre bienveillance et votre expertise m'ont particulièrement touchée. Vos remarques pertinentes m'ont permis de bien parachever mon mémoire.

Mes remerciements les plus chaleureux vont au président du jury : M. Mourad Chérif, tu as été durant toute cette aventure un mentor, un vrai soutien et toujours de bons conseils.

Je remercie mes examinateurs M. Khaled Hassouni, et M. Yves Roussigne d'avoir accepté d'honorer mon jury. Nos échanges enrichissants m'ont toujours permis de consolider mes connaissances.

Je remercie M. Geeth Manthilake pour son accueil au Laboratoire Magma et Volcans de l'Université Clermont-Auvergne, ainsi que pour toutes ses directives lors des synthèses sous hautes pressions. Je remercie également M. Nikolay Chigarev de m'avoir aidée pour toutes les mesures des vitesses de son effectuées au Laboratoire d'Acoustique de l'Université du Mans. Sa disponibilité m'a énormément marquée.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à Patrick Langlois et à Akbar pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée. Votre expertise, votre rigueur et vos conseils avisés m'ont été d'un grand soutien. Une mention spéciale à Farida, ta générosité et ton investissement m'ont permis de surmonter les défis et d'avancer avec toute sérénité. Je mesure pleinement la chance que j'ai d'avoir pu compter sur toi.

Je remercie mes collègues du LSPM pour toute aide apportée durant ce cursus et pour la bonne ambiance, je pense à Wafaa, Ibtissem, Amal, Djoudi, Salma, Mamadou, Philippe, Imane, Nassim, Nathalie Lidgi, Wisline, Dame Assane, Juliette, Laura, Cristiano, Francesco, Maya, Rihem, Maria, Chaimaa, Midrel, Massi ainsi que Moussa, que son âme repose en paix.

À mes amies qui ne se sont jamais lassées de me rappeler à quel point elles croyaient en moi, vous m'avez toujours soutenue, et avez toujours utilisé exactement les mots que je voulais entendre. J'ai à l'esprit : Assya, Asmaa, Ameni, Annika, Marwa, Christine, Nidale, Amina, Siham, Meriem, Thérèse, Tamara, Sarah, Ibtissam (Betsy) et Fatima.

Une pensée spéciale à Daniel Beguin pour toute son affection et son bon cœur. Que son âme repose en paix.

Une pensée chaleureuse à Mme Naima Moutchou Députée de la 4ème circonscription et Vice-Présidente de l'assemblée nationale. Je n'ai pas les mots pour vous exprimer mon éternelle reconnaissance! Je vous remercie de tout cœur de votre disponibilité et de votre bienveillance.

Je remercie ma sœur Loubna, mon frère Anass, mon oncle Rachid, ma belle-mère Mina ainsi que mon beau-frère Hicham, pour tout le soutien et l'encouragement qu'ils m'ont toujours accordée. Et pour n'oublier personne, je dédie ce travail aux familles : SODKI, OU-HOUKA et NOSKI.

A mes parents, ce titre c'est vous qui le méritez! Merci d'exister! Aucun autre mot ne peut décrire la chance que j'ai d'avoir un papa aussi extraordinaire et une maman si formidable!

Et puis il y a mon époux, mon homme, le papa de mon enfant! Cet homme, pour ceux qui ne le savent pas, a fait ce que personne n'aurait fait : il a quitté sa zone de confort, a quitté son pays, son travail, sa famille, ses amis afin de rejoindre sa femme pour qu'elle puisse aller jusqu'au bout de ses ambitions et finir sa thèse! Et quelle thèse! Cela a été pour moi la plus noble des preuves d'Amour! Je ne te le dis pas très souvent, mais j'aimerais que tu saches que mon amour pour toi est infaillible et inconditionnel... Je suis très heureuse d'avoir réussi à construire à 3 notre petit nid et d'avoir surmonté toutes ces épreuves que la vie a mise sur notre chemin, cela a montré à quel point notre union est résiliente et soudée.

Mon Sami! Je pense que tu es le seul qui connaît le sujet de thèse mieux que tout le monde, puisque tu étais bien au chaud dans mon ventre durant les préparations ardues de mes échantillons... Lorsque tu seras grand, tu vas probablement lire ces quelques lignes, j'en profite pour te dire que sans toi, je n'aurais jamais réussi à relever ce défi. Certes, j'ai pris un retard énorme pour arriver jusque-là, mais j'aimerais juste te rassurer que tu n'en as jamais été la cause, bien au contraire, ta venue a illuminé ma vie et c'est grâce à toi que j'ai pu vivre la plus belle expérience au monde : devenir maman! Je t'aime.

Bonne lecture! Siham SODKI ép. NOSKI

## L'important c'est d'arriver, Peu importe la durée du voyage...

Nicolas Vanier



Ce travail est dédié à mes parents, A mon époux, à mon petit Sami, Et à tous mes enseignants...

# **TABLE DES MATIÈRES**

Re	emerc	ciements	iii
Та	ble d	es matières	vi
Та	ble d	es figures	ix
Li	ste de	es tableaux	xii
In	<b>trodu</b> Bibl	Iction générale X	<b>diii</b> XV
Ι	Les tio	s hautes pressions : techniques de mise en œuvre et caractérisa- n des matériaux élaborés	1
1	Les	hautes pressions – Techniques de mise en œuvre.	3
	1.1	La pression	3
	1.2	Dispositifs classiques de type piston-cylindre	5
	1.3	Presses Multi Enclumes	8
		1.3.1 Déroulement de la synthèse Haute pression - Haute température	11
	1.4	La cellule à enclume de diamant (CED)	12
		1.4.1 Les propriétés du diamant utilisé	15
		1.4.2 Préparation du joint d'étanchéité et de la chambre du monomère	16
		1.4.3 Mesure de la pression par l'approche de la fluorescence du rubis	17
	1.5	Bibliographie	19
2	Tecl	hniques de caractérisation.	21
	2.1	Caractérisations structurales	21
		2.1.1 Diffraction des Rayons X	21
		2.1.2 Spectroscopie Raman	23
		2.1.3 Microscopie électronique à Balayage	26
	2.2	Caractérisations mécaniques	27
		2.2.1 Nanoindentation	27
		2.2.2 Laser Ultrason (LU)	29
		2.2.3 Diffusion Brillouin (BLS)	32

	2.3	2.2.4Fonctionnelle de Densité (DFT)Bibliographie	33 35
II	Nitr M=S niqu	rures cubiques de structure spinelle des éléments IV-A ( $\gamma$ -M <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Si, Ge, Sn) : Synthèse et caractérisation des propriétés méca- ues	37
3	Intro	oduction et état de l'art.	41
	3.1	Contexte de l'étude	43
		3.1.1 Le réacteur de fusion DEMO	43
	3.2	Les matériaux durs obtenus à Hautes Pressions	44
	3.3	Les nitrures binaires de type spinelle	45
		3.3.1 La structure spinelle	47
		3.3.2 Les Nitrures spinelles	48
		3.3.2.1 Le $\gamma$ -SI <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	48
	3 /	$5.5.2.2$ Le $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	49 52
	J. <del>4</del>		52
4	Résu	ultats et discussion	57
	4.1	Synthèse de $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	57
		4.1.1 Analyses structurales	57
		4.1.1.1 Diffraction des Rayons X	57
		4.1.1.2 Spectroscopie Raman	57
		4.1.1.3 Microscopie électronique à Balayage	58
		4.1.1.4 Etude de la porosité	58
		4.1.2 Caractérisations mécaniques	60
		4.1.2.1 Laser ultrason (LU) $\ldots$	60
		4.1.2.2 Modules élastiques	61
		4.1.2.3 Mesures BLS et calculs DFT	62
		4.1.2.4 Nanoindentation	b/ 70
	4.2	4.1.5 Conclusion do <i>x</i> Si N	70
	4.2	4.2.1 Nanoindentation	71 71
		4.2.1 National Annual Annua	72
		4.2.3 Diffraction des rayons X	74
		4.2.4 Microscopie électronique	74
		4.2.5 Propriétés mécaniques	75
		4.2.6 Irradiation	77
		4.2.6.1 Spectrocopie Raman	77
		4.2.6.2 Mesures BLS	77
	4.3	Synthèse de $\gamma$ -Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	81
	4.4	Synthèse de $\gamma$ -(Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	86
	4.5	Bibliographie	88

5	Con	clusions	91
	5.1	Sur le $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	91
	5.2	Sur le $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	92
	5.3	Sur le $\gamma$ -Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	92
	5.4	Sur le $\gamma$ -(Si <sub>0,5</sub> Ge <sub>0,5</sub> ) <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	93
	5.5	Bibliographie	93
II	I Éla	boration des polymères ultra-purs sous Haute Pression	95
6	Gén	éralités et Notions	99
	6.1	La chimie des polymères	99
		6.1.1 Polymérisation radicalaire	100
		6.1.2 Les méthacrylates	101
		6.1.2.1 Le Poly (2-hydroxyethyle méthacrylate)	101
		6.1.2.2 Le Poly (éthyle méthacrylate) p-EMA	103
	6.2	Les systèmes chimiques sous Hautes Pressions	104
		6.2.1 Introduction	104
		6.2.2 Effet de la pression sur les systèmes moléculaires	105
	6.3	Bibliographie	107
7	Poly	Polymérisation de l'Éthyl MéthAcrylate par un procédé à rampe haute pression	
	7.1	Procédé à Rampe Haute Pression (HPR)	109
	7.2	Spectre Raman de l'EMA	110
	7.3	Mesure du taux de conversion de la polymérisation	112
	7.4	Compression simple du EMA	114
	7.5	Polymérisation de l'EMA induite par le procédé HPR	116
		7.5.1 Cellule à enclumes de diamant	116
		7.5.2 Cellule de Bridgman	122
		7.5.2.1 Procédé HPR simple	122
	- 0	7.5.2.2 Procédé HPR combiné à la torsion sous pression	124
	7.6	Propriétés mécaniques du pEMA déterminées par BLS	127
	7.7	Bibliographie	129
8	Con	clusions	131
Co	onclu	sion générale.	133

# **TABLE DES FIGURES**

Diagramme d'Ashby représentant le module d'Young en fonction de la densité	
(source : The CES Edupack Resource Booklet 2)	xiv
Ordres de grandeur des pressions.	4
Différentes techniques de mise en œuvre des hautes pressions, comparées aux	
pressions géologiques.	5
Schéma du principe de fonctionnement de l'enclume de Bridgman	7
Photographies de la cellule de Bridgman ouverte et fermée	7
Photographies de la cellule de Bridgman positionnée sous la presse Instron	8
Une presse tétraédrique au LSPM	9
Montage « 6-8 » pour la synthèse de phases très haute pression	10
Profil de pression d'une expérience de synthèse HP-HT	12
Octaèdre de MgO ouvert, avec $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> à l'intérieur	13
L'échantillon poli.	13
Cellule à Enclume de Diamant (CED)	14
Cellule à Enclume de Diamant, fermée à gauche et ouverte à droite 1!	
Photo du joint métallique : après indentation, à gauche ; après perçage, à droite.	17
Lignes d'émission de fluorescence de Rubis à pression ambiante et leur décalage	
sous haute pression	18
Vue de l'échantillon collé sur la pointe du capillaire de la caméra de Gandolfi	
avec une graisse à vide.	22
Installation expérimentale permettant d'acquérir les diffractogrammes	24
Un modèle de base de données du logiciel PowderCell.	25
Schéma des transitions vibrationnelles mises en jeu lors de l'interaction d'un	
photon avec la matière.	25
Photographie et description du protocole Raman utilisé	26
Photographie du MEB et représentation schématique des interactions entre un	
faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	27
Montage d'une expérience de nanoindentation.	28
Schéma de principe montrant l'effet de la force harmonique sur la courbe ty-	
pique de mesure de nanoindentation	28
Empreintes de nanoindentations effectuées sur le $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	29
Schéma du dispositif de laser ultrason, LU	30
	Diagramme d'Ashby représentant le module d'Young en fonction de la densité (source : <i>The CES Edupack Resource Booklet 2</i> )

#### TABLE DES FIGURES

2.11	Ablation de l'échantillon suite aux mesures LU.	31
3.1 3.2	Le réacteur DEMO $\dots$ Structure spinelle $\gamma$ -M <sub>3</sub> N <sub>4</sub> avec mise en évidence d'un site tétraédrique et d'un	43
	site octaédrique.	47
4.1	Spectre Raman de l'échantillon synthétisé.	58
4.2	Spectre Raman du $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	59
4.3	Images MEB de l'échantillon de $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	59
4.4	Etude de la surface par un logiciel d'analyse d'image, les pores sont représentés	
	par des pixels noirs.	60
4.5	Mesures des vitesse des ondes acoustiques par laser ultrason	61
4.6	Spectres de diffusion Brillouin (BLS) mesurés pour le $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	62
4.7	Bandes de phonons du $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> calculées à l'aide d'une supercellule 3×3×3 et	
	de la méthode des déplacements finis.	63
4.8	Modèles calculés des profils de pic RW	66
4.9	Dépendances en fonction de la longueur d'onde de (a) l'indice de réfraction,	07
	$n(\lambda)$ , et (b) du coefficient d'absorption, $\kappa(\lambda)$ , de $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	67
4.10	Empreinte de nanoindentation sur le $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	68
4.11	Essais de nanoindentation sur le $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	68
4.12	Module d'Young et durété tirés des essais de nanoindentation sur le $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .	69
4.13	Empreinte de nanoindentation du $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> avant (a) et après gravure de la sur-	70
4.1.4	face de l'échantilion aux ions Ar <sup>+</sup> (b).	70
4.14	Mésure du module d'Young au cours de l'un des essais de nanoindentation de	70
4 15	l'echantinon la du $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	12
4.13	tillons 1a et 1b du x-SigN.	73
1 16	Spectres Raman de l'échantillon 1h en fonction de la position sur le diamètre	73
4.17	Evolution de la quantité de phase $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en fonction de la position sur le dia-	75
	mètre	74
4.18	Affinement de Rietveld permettant l'estimation de la quantité de $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dans	
	le $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	75
4.19	Estimation de la porosité par microscopie électronique à balayage et analyse	
	d'image dans les échantillons de $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	76
4.20	Empreinte de nanoindentation du $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> avant (a) et après gravure de la sur-	=0
	face de l'echantillon aux ions Ar' (b).	76
4.21	Spectres Raman du $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> obtenus avec trois longueurs d'ondes différentes.	78
4.22	Photographies des échantillons de $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> et zones d'analyse Brillouin	79
4.23	Caracterisation Raman et DRX de l'échantillon de $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> de référence	79
4.24	Caracterisation BLS de l'echantillon de $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> de référence.	80
4.25	Caractérisation BLS de l'échantillon de $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> irradié	81
4.26	Section horizontale (a) et verticale (b) de l'échantillon récupéré après la tenta-	
	tive de synthèse de $\gamma$ -Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dans une capsule de ter	82

4.27	Spectre Raman de l'échantillon récupéré après la tentative de synthèse de $\gamma$ -	
	$Sn_3N_4$ dans une capsule de rhénium	83
4.28	Analyse chimique sur la section horizontale de l'échantillon récupéré après la	
	tentative de synthèse de $\gamma$ -Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dans une capsule de rhénium	83
4.29	Diffractogramme de l'échantillon de Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	84
4.30	Variation des volumes unitaires du $Sn_3N_4$ en fonction de la pression $\ldots \ldots$	84
4.31	Comparaison du diffractogramme obtenu sur notre échantillon avec les résul-	
	tats de Niwa <i>et al.</i>	85
4.32	Spectres Raman obtenus sur l'échantillon synthétisé	86
4.33	Analyse Raman de l'échantillon synthétisé	87
4.34	Analyse EDX de l'échantillon analysé.	87
6.1	Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère	
	d'acide acrylique et méthacrylique	100
6.2	Représentation schématique de la polymérisation du pHEMA.	101
6.3	Lentille de contact.	102
6.4	Représentation schématique de la polymérisation du PEMA.	103
6.5	Évolution de la plus courte séparation intermoléculaire H···H avec la pression	
	dans une structure hypothétique pour $SiH_4$ .	105
7.1	Cycle de pression du procédé HPR	110
7.2	Spectre Raman du monomère EMA liquide à la pression ambiante.	111
7.3	Spectres Raman du HEMA liquide à pression ambiante et HEMA polymérisé	
	entre 1350 and 1800 cm <sup><math>-1</math></sup>	113
7.4	Exemple de mesure des aires sous les pics des spectres Raman.	113
7.5	Spectres Raman du HEMA liquide à pression ambiante et HEMA polymérisé	
	entre 1350 and 1800 cm <sup><math>-1</math></sup>	115
7.6	Spectres Raman du EMA soumis au procédé HPR en faisant varier la pression $P_1$	
	et en fixant la pression $P_2 \approx 0.5$ GPa.	117
7.7	Spectres Raman de l'EMA soumis au procédé HPR en fixant la pression $P_1$ à 9	
-	GPa et en variant la pression $P_2$ .	119
7.8	Photographies de l'échantillon de p-EMA recupere de la cellule a enclume de	100
7.0	diamant.	120
7.9	Representation graphique de la fonction polynomiale de CY (%) en fonction de	101
7 10	$P_1 \text{ el } P_2 \text{ (GPa)}$ .	121
7.10	Spectres Demon de l'EMA courris au procédé HDD cous enclume de Bridgman	122
7 1 2	Principa de la torsion sous prossion	123
7 1 2	Snectres Raman de l'EMA soumis au procédé HPR sous enclume de Bridgman	144
1.13	combiné à la torsion sous pression	125
7 14	Spectre Brillouin du nMMA utilisé comme référence	127
7 15	Spectre Brillouin du pFMA obtenu en enclume de Bridgman	128
	opecte Britsuni du print obtenu en enclunic de Bridghun,	120

# **LISTE DES TABLEAUX**

1.1	Caractéristiques des diamants utilisés dans la CED.	16
3.1	Valeurs de la dureté de Vickers et stabilité thermique dans l'air de différents ma- tériaux polycristallins et denses	46
3.2	$B_0$ expérimental et G <sub>0</sub> du γ-Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub> polycristallin et son paramètre de maille cu- bique, a <sub>0</sub> . LU : mesure par laser Ultrasonique, NIT : nano-indentation, et EOS : l'équation d'état expérimentale PTM : milieu de transmission de pression	51
33	Modules élastiques monocristallins $C_{ii}$ : Bo Go et ao du $\gamma$ -GeoN <sub>4</sub> prédits par la	51
0.0	DFT. $\dots \dots \dots$	51
4.1	Modules élastiques monocristallins C $_{ij}$ , B $_0$ , G $_0$ de notre échantillon de $\gamma$ -Ge $_3$ N $_4$	
	et $a_0$ prédits par la DFT	64
4.2	Modules élastiques obtenus par LU du $\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	65
4.3	Résultats obtenus par BLS sur l'échantillon de $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> de référence.	81
4.4	Résultats obtenus par BLS sur l'échantillon de $\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> irradié	81
6.1	Propriétés générales du HEMA et EMA	104
7.1	Décalage Raman des différents modes de vibration.	111
7.2	Taux de polymérisation mesuré en fixant P2 $\approx$ 0,5 GPa et en faisant varier P1	118
7.3	Taux de polymérisation mesuré en fixant $P_1 = 9$ GPa et en faisant varier $P_2$	118
7.4	Valeurs des paramètres optimisés de l'équation 7.2.	120
7.5	Taux de polymérisation obtenu en cellule de Bridgman en fixant $L_2 = 3,5$ kN et	104
7.6	ell laisailt vallet $L_1$ .	124
0.1	sous pression.	126

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Avec tous les matériaux déjà existants, nous avons peut-être tendance à penser que les progrès en science des matériaux sont limités. Réfutant cette vision pessimiste, chez les physiciens, c'est notamment vers le domaine des hautes pressions que les chercheurs se sont tournés. On sait depuis longtemps que la pression est une variable thermodynamique fondamentale pour la synthèse des matériaux, mais sa mise en œuvre est relativement récente par rapport à celle de la température (fin du XIX<sup>ème</sup> siècle). Ainsi depuis un siècle, grâce aux développements technologiques permettant la réalisation d'équipements capables de générer des pressions de plus en plus élevées, des progrès industriels ont pu être réalisés : synthèse de l'ammoniac, du méthanol, procédé d'élaboration du diamant, élaboration de monocristaux de matériaux fonctionnels (SiO<sub>2</sub>- $\alpha$ , GaN, ZnO, ...), etc. Depuis la fin des années 50, de nouveaux instruments ont permis de dépasser les limites de pression auxquelles les chercheurs pouvaient réaliser leurs expériences : (i) les Géosciences avec les cellules à enclumes de diamant associées au chauffage laser, (ii) la Chimie des Matériaux avec les équipements de synthèse en phase solide (belt, multi-enclumes...) [Hall, 1958] permettant la synthèse de nouvelles phases (matériaux à base d'éléments légers, oxydes renfermant des éléments de transition à un degré d'oxydation inusuel, nouveaux nitrures ou nouvelles structures denses de nitrures connus...), (iii) les Biosciences avec l'accès à des volumes importants (V < 500 l) pour le domaine de pressions moyennes (P < 500 MPa) ouvrant la voie à des développements industriels dans le secteur de l'agro-alimentaire et des biotechnologies, e.g. pascalisation [Demazeau and Rivalain, 2011].

Dans cette thèse, les techniques de Très Hautes Pressions (THP) seront utilisées pour effectuer la synthèse de deux grandes familles de matériaux :

- Les nitrures cubiques ultradurs des éléments du groupe 14 de la table périodique, ayant une structure spinelle  $\gamma$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : M=Si, Ge ou Sn, obtenus en effectuant la transition de phase  $\alpha$ ,  $\beta \rightarrow \gamma$  sous très hautes pressions.
- Les polymères ultra-purs à base d'Éthyle-méthacrylate pour des applications biomédicales, obtenus par amorçage de la polymérisation sous très hautes pressions.

Ces deux familles de matériaux sont de fait très différentes, et situées aux deux extrêmes des natures pouvant être étudiées sous hautes pressions. A titre d'exemple, la Figure 1 présente le module d'Young des différentes familles de matériaux en fonction de la densité. Si l'on exclut les mousses, qu'il serait illusoire d'étudier par haute pression, leur intérêt reposant précisément sur la présence d'une porosité considérable, et les élastomères, dont



FIGURE 1 – Diagramme d'Ashby représentant le module d'Young en fonction de la densité (source : *The CES Edupack Resource Booklet 2*).

l'intérêt repose sur leur capacité à subir de très fortes déformations élastiques sans plasticité ni changement de phase, la famille des polymères que nous étudierons dans un second temps présente les plus faibles densités et les plus bas modules d'Young du diagramme. A l'opposé, les céramiques, que nous étudierons dans un premier temps, font partie des matériaux présentant les modules d'Young les plus élevés, et se retrouvent donc à l'opposé de ce diagramme (bien que les nitrures étudiés restent parmi les plus légères des céramiques). Signalons de plus que les modules d'Young indiqués sur cette figure sont ceux des phases « standard », et dans le cas du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, il s'agit donc de la phase  $\alpha$ , et non de la phase  $\gamma$  qui, comme nous le verrons, possède un module d'Young encore supérieur.

Une part importante de notre travail consistera en l'optimisation des cycles P-T pour augmenter le rendement de ces transformations et minimiser les conditions P, T de synthèse, la pression P étant notamment difficile à appliquer sur des gros volumes.

L'ensemble des caractérisations effectuées sur nos échantillons nous permettra d'ouvrir de nouveaux champs d'application pour ces deux familles de matériaux et d'établir des perspectives de développement ultérieures.

Dans une première partie, nous présenterons l'ensemble des techniques expérimentales, dont beaucoup sont communes aux deux familles de matériaux étudiées, en présentant tout d'abord les techniques de génération des hautes pressions, puis les techniques de caractérisation des matériaux élaborés.

Une deuxième partie sera spécifiquement consacrée à l'élaboration de nitrures cubiques à structure spinelle, et une troisième partie à la synthèse de polymères ultrapurs, sans adjonction d'amorceur, notamment pour des applications biomédicales.

Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale et quelques perspectives prometteuses.

### Bibliographie

- [Demazeau and Rivalain, 2011] Demazeau, G. and Rivalain, N. (2011). The development of high hydrostatic pressure processes as an alternative to other pathogen reduction methods. *Journal of applied microbiology*, 110(6) :1359–1369. xiii
- [Hall, 1958] Hall, H. T. (1958). Some high-pressure, high-temperature apparatus design considerations : Equipment for use at 100 000 atmospheres and 3000 c. *Review of Scientific Instruments*, 29(4) :267–275. xiii

# Première partie

# Les hautes pressions : techniques de mise en œuvre et caractérisation des matériaux élaborés

CHAPITRE

# LES HAUTES PRESSIONS. TECHNIQUES DE MISE EN ŒUVRE.

### 1.1 La pression

La pression est, par définition, l'exercice d'une certaine force sur une certaine surface, P = F/S. L'unité de la pression est le Pascal (Pa), représentant une force de 1 N exercée sur une surface de 1 m<sup>2</sup>. C'est une unité très petite, et on préfère généralement utiliser l'un de ses multiples (MPa, GPa), ou, dans la vie quotidienne, le bar ou l'un de ses multiples, avec 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa, voire l'atmosphère (atm), avec 1 atm=101 325 Pa, valeur moyenne de la pression atmosphérique sur terre.

Ainsi, plus la force sera grande, ou plus la surface sera petite, et plus la pression sera importante. Mais même sans connaître cette définition, la pression est un paramètre que nous expérimentons dans notre vie quotidienne.

Tout d'abord, nous l'expérimentons de part la pression atmosphérique, la masse de l'atmosphère présente au dessus de nos têtes exerçant une pression de l'ordre de 101 325 Pa, et dépendante des conditions météorologiques. Comme l'indique la figure 1.1, cette pression serait très différente si nous habitions sur une autre planète. Mais en restant sur terre, les architectes doivent également tenir compte de la pression exercée par le vent, pouvant induire des déformations sur les bâtiments. Ainsi, même une structure aussi rigide et aussi dentelée que la tour Eiffel subit classiquement à son sommet des oscillations de 4 à 8 cm, avec un record à 13 cm.

L'eau ayant une densité nettement plus importante, on considère que la pression augmente d'environ autant tous les 10 m, ce dont se rendent compte naturellement tous les



FIGURE 1.1 – Ordres de grandeur des pressions.

plongeurs, même au sein d'une piscine. Au plus profond des océans, dans la fosse des Mariannes, la pression peut atteindre 10 kbar.

Dans la vie courante, nous expérimentons également l'utilisation de la pression, que ce soit pour gonfler les pneus de voiture (de 2 à 2,5 bar), de vélo (jusqu'à plus de 10 bar), ou même simplement dans une bouteille de boisson gazéifiée. De manière un peu plus anecdotique, un talon aiguille peut exercer sur le sol une pression dépassant la centaine de bar, ce dont on se rend compte en essayant de marcher sur un terrain meuble.

Dans les études qui nous intéressent dans ce manuscrit, nous allons naturellement travailler avec des pressions significativement plus importantes, afin de pouvoir induire des transformations physiques de la matière, telles que des changements de phases dans les nitrures, ou des transformations chimiques de la matière, telles que l'ouverture d'une double liaison chimique, permettant la polymérisation de molécules. Pour ce faire, des appareils spécifiquement conçus pour générer des hautes pressions doivent être utilisés.

Afin d'avoir une meilleure vision des pressions atteintes par les différents dispositifs, la figure 1.2 compare les différentes techniques, que nous développerons dans ce premier chapitre, avec les pressions géologiques. Les autoclaves, permettant de travailler en hautes pressions fluides, peuvent ainsi atteindre des pressions allant jusqu'à 30 Kbar; au delà, les systèmes de type piston-cylindre permettent d'atteindre des pressions correspondant au milieu du manteau supérieur, avec un volume de l'ordre de quelques cm<sup>3</sup>. Viennent ensuite les systèmes multi-enclumes, que nous utiliserons lors de la synthèse des nitrures. Ces systèmes sont limités à des pressions de 25 GPa si des enclumes de carbure de tungs-tène sont utilisées (du fait d'une plasticité du carbure au delà) ou à 30 GPa si des enclumes



FIGURE 1.2 – Différentes techniques de mise en œuvre des hautes pressions, comparées aux pressions géologiques.

en diamant fritté sont utilisées. De part leur géométrie, ces systèmes ont un volume utile beaucoup plus limité, de l'ordre de quelques mm<sup>3</sup>.

Pour atteindre des pressions encore plus importantes, il est nécessaire de diminuer encore le volume utile, et nous avons alors la possibilité d'utiliser comme matériau exerçant la pression des monocristaux de diamant. Le volume utile est alors de quelques centaines de  $\mu$ m<sup>3</sup>, mais la pression peut dépasser la centaine de GPa, le record étant de l'ordre de 350 GPa, en 2022 à l'ESRF. Au delà de ces pressions, seules les ondes de chocs peuvent être utilisées, mais elles ont l'inconvénient de ne pouvoir être appliquées que pendant des temps très courts, et sont systématiquement accompagnées par une élévation importante de la température du matériau.

Nous présenterons ci-dessous les trois systèmes de génération de pression utilisés au cours de cette thèse, en partant du plus gros volume, avec la cellule de Bridgman, puis avec la presse multi-enclume, pour terminer par la cellule à enclumes de diamant. Le premier et le troisième systèmes seront utilisés pour la synthèse des polymères, le second étant réservé à l'étude des nitrures à structure spinelle.

### 1.2 Dispositifs classiques de type piston-cylindre

Les systèmes les plus simples sont constitués de deux pistons traversant une matrice cylindrique, où la force est donc exercée dans une seule direction.

Ces systèmes sont cependant doublement limités : Il y a tout d'abord un problème de résistance mécanique au niveau du moule : lorsqu'une pression est appliquée axialement sur l'échantillon, celui-ci transmet cette pression radialement sur le moule, engendrant une dilatation de la circonférence interne du moule, au moins tant que la pression est appliquée. Si cette pression est trop importante, la déformation de la matrice cesse d'être élastique et donc réversible, générant une déformation plastique permanente sur le moule... dans le meilleur des cas. En effet, pour des raisons évidentes, les matrices sont toujours construites dans des matériaux, généralement des aciers, les plus durs possibles, et donc peu ductiles. Un dépassement de la pression limite conduira donc souvent à une rupture de la matrice. Quant aux pistons, qui travaillent essentiellement en compression, ils sont moins susceptibles d'être endommagés, pourvu qu'ils restent bien dans l'axe de la matrice. Il existe cependant des moyens de dépasser ces limites, notamment par l'utilisation de moules frettés. Dans ce cas, une matrice très dure, mais supportant mal les efforts de traction qu'engendreraient la compression d'un échantillon est insérée en force dans une matrice un peu moins dure, la deuxième exerçant une force de compression sur la première. On peut répéter cette opération par un deuxième, voire un troisième étage, jusqu'à obtenir une matrice interne fortement précontrainte, en compression. L'application de la pression sur la matrice l'échantillon peut alors être significativement augmentée, et la limite de fonctionnement de ce système sera alors atteinte lorsque cette pression compensera exactement la précontrainte de la matrice.

La pression exercée est, dans ces cas, toujours uniaxiale, et dans des matériaux solides, c'est donc un abus de langage de parler de pression, car les forces exercées dans les différentes directions sur le matériau ne sont pas identiques. Outre des contraintes de compression qui peuvent varier localement en intensité, des contraintes de cisaillement peuvent être présentes. Il en résulte que le comportement du matériau peut être grandement modifié de ce fait. Le cas particulier des cellules à enclumes de diamant (CED), détaillé plus loin, cherche à contourner cet obstacle par l'insertion du matériau dans un liquide, mais ceci n'est véritablement efficace que tant que la pression ne provoque pas la solidification du liquide choisi. A l'inverse, on peut volontairement choisir d'augmenter les contraintes de cisaillement, comme nous le verrons pour la synthèse des polymères, par l'application d'une torsion sous pression.

Pour synthétiser les échantillons de plus gros volume, notre choix s'est porté sur l'enclume de Bridgman permettant de produire des échantillons d'environ 1mm de diamètre. Ce dispositif sera utilisé lors de la synthèse des polymères. Ce type d'enclume, introduit par Bridgman [Bridgman, 1935], est le plus simple et le plus communément utilisé pour la haute pression, où l'échantillon est compressé par des enclumes plates en carbure de tungstène fritté (carbure de tungstène et 12% de cobalt), le carbure étant fretté, et donc en compression. Selon le type de mesures, le joint d'étanchéité peut être composé de différents matériaux comme des oxydes ou des métaux. Le schéma représentant le principe de fonctionnement de l'enclume de Bridgman est présenté sur la figure 1.3.



FIGURE 1.3 – Schéma du principe de fonctionnement de l'enclume de Bridgman [Evlyukhin, 2015].



FIGURE 1.4 – Photographies de la cellule de Bridgman ouverte et fermée.

La figure 1.4 présente les photographies de l'enclume (démontée et montée) utilisée dans cette thèse.

Dans les presses de Bridgman, une pression modérée est appliquée sur la base d'un cône tronqué et, du fait de la grande différence de diamètre entre la base et le sommet tronqué de ce cône, de hautes pressions peuvent être atteintes. Elle est communément utilisée pour produire des pressions entre 0 et 25 GPa. Typiquement, dans notre cas, l'échantillon est chargé dans un trou de diamètre 1mm percé dans un joint d'étanchéité en acier inoxydable de  $250\mu$ m d'épaisseur; le joint d'étanchéité est fixé à un support en cuivre qui empêche le joint de bouger, les forces que nous utilisons sont de l'ordre de 30 kN.





Des précautions (similaires à celles déployées pour les CED, détaillées ci-après) sont naturellement nécessaires lors de la préparation du joint et le remplissage de la cellule, mais ce montage reste cependant d'une préparation plus simple, notamment car les volumes étant plus importants, la précision requise pour le montage est plus faible. Une fois le système assemblé, l'ensemble est mis sous pression par une presse de type Screw-driven, modèle Instron-1195, qui peut atteindre 100 kN (Figure 1.5). Ces cellules étant aveugles, les études des échantillons synthétisés ne peuvent se faire que post-mortem.

### 1.3 Presses Multi Enclumes

Pour atteindre des pressions plus élevées tout en gardant un volume observable à l'œil nu, des systèmes agissant sur plusieurs enclumes, et portant donc le nom de multienclumes, ont été développés. Les premiers systèmes construits sont constitués de 4 ou de 6 enclumes avançant à une vitesse égale vers le centre de l'échantillon, de forme tétraédrique ou cubique, respectivement. Une telle presse tétraédrique est toujours présente, pour son intérêt historique, dans le hall du bâtiment L1 du LSPM (Figure 1.6).



FIGURE 1.6 – Une presse tétraédrique au LSPM.

Pour obtenir des pressions encore plus élevées, et pour se rapprocher des conditions hydrostatiques, des systèmes à deux étages ont également été développés, et c'est ce type d'appareillage qui a été utilisé au cours de cette thèse. Le système octaédrique conçu à l'origine par Kawai et Endo est l'un des systèmes de synthèse les plus pratiques et les plus répandus et utilisés dans le monde [Chervin and Peyronneau, 2005]. Il en existe un au laboratoire, mais celui qui a été utilisé pour la synthèse de nos échantillons se situe au Laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand (CNRS URA 10) (Figure 1.7).

Les pressions maximales qui peuvent être utilisées sur ces systèmes sont de 25 GPa si les enclumes du deuxième étage sont en carbure de tungstène, ce matériau devenant ductile et se déformant plastiquement au-delà de cette pression. Des pressions de 30 GPa peuvent être atteintes avec des enclumes en diamant fritté, mais celles-ci sont très sensibles à toute forme de contrainte de cisaillement, et l'appareillage global prend alors une forme différente. Ce dispositif repose sur une géométrie dite « 6-8 » : 6 pour la partie cubique, 8 pour la partie octaédrique. La charge uniaxiale de la presse est transférée dans le volume de l'échantillon en deux étapes. Une presse uniaxiale applique une charge sur deux enclumes, chacune d'entre elles possède la forme d'un sommet et de 3 faces d'un cube. Elles sont orientées et alignées de telle manière qu'elles adaptent un objet cubique avec une haute



FIGURE 1.7 – Montage « 6-8 » pour la synthèse de phases très haute pression.

a- Ensemble des pièces du montage octaédrique : O1 : corps en MgO; O2 : anneaux en MgO; O3 : tube en  $ZrO_2$ ; O4 : anneau en Mo; O5 : partie supérieure du four, où le thermocouple sera inséré; O6 : partie centrale du four, où la capsule contenant l'échantillon sera insérée; O7 : partie inférieure du four (F1, F3 : LaCrO<sub>3</sub>; F2, F4, F5 : MgO); O8 : plaque de Mo; P1 : bouchon de pyrophyllite. Pour l'échelle, l'octaèdre O1 possède une arrête de 7 mm b- Schéma représentant le montage de ces différentes pièces.

c- Échelle de la taille des capsules : Graphite, Fer ou Rhénium. diamètre 0,5mm, longueur 1mm. Pièce de 1 centime.

- d-Positionnement de l'octaèdre dans les 4 premiers cubes de CW.
- e-Positionnement de l'octaèdre dans le grand cube.
- f- Collage des plaques d'époxy. Un contact électrique peut être aperçu en face avant.
- g- Positionnement du grand cube dans la presse uniaxiale.
- h- Positionnement du grand cube par rapport à l'ensemble de la presse uniaxiale.
- i- Application de la pression.

précision (Figure 1.7). Par ce biais, une charge uniaxiale passe alors à travers les 6 faces des deux enclumes de la presse dans l'assemblage cubique situé entre elles. Celui-ci est composé de 8 cubes de carbure de tungstène fritté (WC-Co) avant chacun un coin tronqué. Au centre, un octaèdre régulier (possédant donc 8 faces triangulaires), en MgO, est installé, chacune de ses faces touchant la partie tronquée de l'un des cubes. Des joints de pyrophyllite sont installés sur les arêtes de l'octaèdre. Ils permettent ainsi d'une part d'éviter, ou tout au moins de limiter l'extrusion de la matière constituant l'octaèdre, ce qui limiterait considérablement la pression maximale atteinte, et d'autre part de remplir l'espace entre les cubes pendant l'application de la charge sur l'assemblage, ce qui isole électriquement chaque cube par rapport à son voisin. A l'extérieur du grand cube, on vient fixer 6 plaques d'époxy qui l'isolent électriquement des enclumes de la presse. Cependant, le chauffage de l'échantillon, tel qu'il est décrit ci-après, nécessite le passage d'un courant au travers de l'échantillon. Sur deux des plaques d'époxy, on installe donc des électrodes en cuivre, l'une à l'opposé de l'autre. Le courant électrique peut alors circuler d'une électrode de cuivre à l'autre permettant une bonne circulation du courant électrique dans le four en chromite de lanthane de (LaCrO<sub>3</sub>). Les cubes en carbure de tungstène transfèrent la charge sur les 8 faces de l'octaèdre de MgO (longueur des arêtes 10 mm) contenant l'échantillon cylindrique. Globalement, le fonctionnement de ce système comporte donc deux étages. Sur le premier étage, la force est d'abord unidirectionnelle et est transmise sur les 6 surfaces des enclumes de la presse. Sur le deuxième étage, cette pression est transmise par l'assemblage contenant les 8 cubes sur l'octaèdre de manière quasi-isostatique. L'avantage de cette géométrie 6-8 est donc de fournir une compression uniforme sur notre échantillon de taille macroscopique. De plus, cette géométrie est bien plus stable, même quand l'échantillon est chauffé à 3000 K, et permet de générer des conditions P-T reproductibles dans nos expériences, tant que tous les éléments pour construire l'assemblage gardent les mêmes dimensions.

#### 1.3.1 Déroulement de la synthèse Haute pression - Haute température

Pour synthétiser le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polycristallin, nous avons suivi la procédure développée en 1999 par K. Leinenweber [Leinenweber et al., 1999]. Toutes les expériences de synthèse ont été effectuées au Laboratoire Magma et Volcans à Clermont Ferrand sous la direction de M. Geeth Manthilake. Comme matériau de départ, nous avons utilisé la poudre de  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, préparée en faisant réagir GeO<sub>2</sub> avec de l'ammoniac en circulation chauffé dans un four tubulaire à 880°C pendant 12 heures. La poudre obtenue a été recuite dans les mêmes conditions afin d'en améliorer la pureté, et la composition de phase a été identifiée par diffraction des rayons X (DRX) comme étant du  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pur. La poudre de  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, compactée dans une capsule en graphite, a été placée dans la presse multi-enclume, comprimée à environ 13 GPa et chauffée à 1200 °C pendant 20 minutes.

La figure 1.8 montre le profil de pression appliqué par le vérin pendant l'expérience. Après avoir maintenu le chauffage pendant 20 min, l'échantillon est tout d'abord maintenu à haute pression le temps de son refroidissement, puis nous commençons la décompression qui se fait durant toute la nuit. En 12 heures, l'échantillon est ramené à la pression



FIGURE 1.8 – Profil de pression d'une expérience de synthèse HP-HT, le trait rouge montre la durée où l'échantillon a été maintenu chauffé.

ambiante. Ce temps est nécessaire pour que les contraintes dans les cubes de carbure de tungstène se relaxent lentement et éviter leur rupture. L'échantillon est donc récupéré le lendemain matin pour une analyse complète.

L'échantillon monolithique récupéré est un cylindre d'environ 0,5 mm de diamètre et 1 mm de hauteur, Figure 1.9. L'échantillon synthétisé, d'éclat opaque, a été intégré dans un disque époxy et poli par étapes avec des abrasifs diamantés avec des granulométries allant de 30  $\mu$ m à 0,25  $\mu$ m afin d'obtenir une surface plane de qualité miroir.

Après le polissage, Figure 1.10 l'échantillon est nettoyé en 3 étapes dans un bain ultrason : d'abord avec de l'acétone, ensuite avec de l'alcool et enfin avec de l'eau distillée. Une fois l'échantillon bien nettoyé, nous pourrons entamer les différentes caractérisations structurales et mécaniques.

#### **1.4** La cellule à enclume de diamant (CED)

La technique de la cellule à enclumes de diamant a été inventée en 1959 par des scientifiques du Bureau National des Standards (États-Unis) dans le but initial d'étudier les spectres infrarouges des solides à des pressions élevées allant jusqu'à 3 GPa [Weir et al., 1959, Lippincott et al., 1961]. Un appareil similaire pour l'analyse de diffraction des rayons X des solides à des pressions allant jusqu'à 3,5 GPa a été présenté la même année par des scientifiques de l'Université de Chicago [Jamieson et al., 1959]. Ces inventions ont fortement influencé les progrès de la recherche sous haute pression. Tout d'abord, cela a conduit à une extension significative de la plage de pression où les comportements phy-



FIGURE 1.9 – Octaèdre de MgO ouvert, avec  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à l'intérieur.



FIGURE 1.10 – L'échantillon poli.



FIGURE 1.11 – Cellule à Enclume de Diamant (CED), d'après [Jayaraman, 1984].

siques et chimiques de la matière condensée peuvent être étudiés grâce à la compression statique. Aujourd'hui, des pressions supérieures à 500 GPa peuvent être atteintes à température ambiante grâce à la technique CED [Ruoff et al., 1992] et, avec des moyens techniques spéciaux, potentiellement au-dessus de cette valeur [Dubrovinskaia et al., 2016, Dewaele et al., 2018, O'Bannon et al., 2018]. Pour comparaison, la pression au centre de la Terre est estimée à environ 365 GPa [Stacey and Davis, 2008], ce qui fait que cette technique est très utilisée en géosciences. La génération de ces pressions élevées dans une CED est possible de par la propriété la plus remarquable du diamant, à savoir sa dureté extrême qui permet la transmission d'une force depuis une grande face plane d'une enclume en diamant (généralement entre 2 et 4,5 mm de diamètre) jusqu'à un petit plan plat (avec un diamètre entre 50  $\mu$ m et 0,7 mm) sans que l'enclume ne se rompe (Figure 1.11).

La technique de la CED présente l'avantage d'une multiplication des pressions modérées appliquées sur la face plane de l'enclume en diamant, grâce à une petite taille de la pointe de l'enclume. La pression étant le rapport de la force sur la surface, et la force appliquée sur les faces planes des diamants étant directement transmises sur les pointes. Ce facteur de multiplication est généralement important, se situant entre 200 et 1000. Les échantillons peuvent avoir un volume dont le diamètre est compris entre 50 et 250  $\mu$ m et l'épaisseur entre 10 et 80  $\mu$ m. Des photographies de la cellule à enclume de diamant utilisée lors de cette étude sont présentées sur la figure 1.12.

Un autre avantage de cette technique est la transparence du diamant à la lumière sur une large plage spectrale, allant de l'infrarouge lointain à l'ultraviolet proche, et même jusqu'aux rayonnements X pour des longueurs d'onde inférieures à 1 Å [Jayaraman, 1983]. Cette propriété permet d'effectuer des analyses in-situ d'échantillons comprimés en uti-



FIGURE 1.12 – Cellule à Enclume de Diamant, fermée à gauche et ouverte à droite.

lisant différentes techniques spectroscopiques, infrarouge, Brillouin, Raman ou la DRX, la spectroscopie Raman étant la technique spectroscopique la plus adaptée pour la détection de nouvelles phases cristallines ou de nouveaux composés, car on peut surveiller les changements structurels dans des zones d'échantillons de taille inférieure à 5  $\mu$ m. Tous les changements structurels ou l'apparition de nouveaux composés peuvent être détectés rapidement et de manière fiable avec cette technique, à condition que le matériau examiné soit actif en Raman.

Avant de présenter les différentes propriétés des diamants utilisés, je tiens à citer quelques inconvénients de cette technique. Les CED, bien que présentant de nombreux avantages, possèdent tout de même quelques inconvénients notamment pour leur coût élevé, la production et l'entretien des cellules à enclume de diamant étant extrêmement coûteux car elles sont fabriquées à partir de diamants synthétiques de haute qualité. Elles peuvent également présenter une certaine fragilité non négligeable, malgré la dureté du diamant, en particulier aux points de contact où la pression est concentrée. Les pressions élevées peuvent ainsi fissurer ou casser les enclumes de diamant, ce qui peut nécessiter un remplacement coûteux. Cela est malheureusement arrivé plusieurs fois pendant la synthèse de nos polymères.

#### 1.4.1 Les propriétés du diamant utilisé

Les mesures in-situ avec la spectroscopie Raman nécessitent des diamants à faible fluorescence, car sinon cette dernière perturberait considérablement le signal que l'on cherche à acquérir.

En effet, la fluorescence du diamant sous excitation visible (390-700 nm) aboutirait à de fortes bandes Raman de premier et second ordre respectivement à 1350 et 2500 cm<sup>-1</sup>. L'utilisation de diamants à faible teneur en impuretés permet donc de réduire ces bandes Raman indésirables. Comme la pression est une force appliquée sur une surface,  $P = \frac{F}{S}$ , il est évident que pour atteindre de hautes pressions, on peut donc augmenter la force appliquée et/ou diminuer la surface.

Type de diamant	Ia
Impuretés azotées	< 0,3% (3000 ppm)
face interne ou colette	$\phi$ = 400 $\mu$ m
face large	$\phi$ = 2,5 mm

TABLE 1.1 - Caractéristiques des diamants utilisés dans la CED.

La cellule à enclumes de diamant joue principalement sur ce second aspect, en réduisant la surface. Ainsi, une importante force est appliquée sur une petite surface, produisant de hautes pressions. Habituellement, le diamètre de la face (intérieure) de l'enclume de diamant est compris entre 50 et 600  $\mu$ m alors que le diamètre de la face supérieure (extérieure) est de 2,5 mm. Dans toutes les expériences présentées, nous avons utilisé des diamants avec une dimension de face interne de 400  $\mu$ m permettant d'atteindre des pressions allant jusqu'à 20 GPa. Entre les deux surfaces de diamants, la pression est multipliée par un facteur  $\approx 40$ .

Les paramètres caractéristiques des deux diamants utilisés dans cette thèse sont présentés dans le tableau 1.1.

#### 1.4.2 Préparation du joint d'étanchéité et de la chambre du monomère

Le joint métallique est un composant essentiel de la technologie des cellules à enclumes de diamant, car il contient l'échantillon dans un volume limité et protège la surface intérieure des diamants des dommages potentiels lorsque la pression est appliquée. Nous avons utilisé des joints circulaires en acier inoxydable dont la préparation se fait en deux étapes. La première étape est l'indentation du joint avec des diamants de l'enclume (Figure 1.13), et la deuxième étape consiste à percer le trou circulaire (chambre d'échantillon) au centre de l'indentation. Le trou a été foré à l'aide de la technique d'érosion par étincelles (*Spark erosion technique*). Généralement, les dimensions du trou sont comprises entre 5 et 300  $\mu$ m selon la pression maximale requise. Dans notre cas, pour les pressions n'excédant pas 15 GPa un diamètre des trous allant de 150 à 250  $\mu$ m peut être utilisé.

Le joint percé est placé dans la CED entre les deux diamants. Ensuite, l'échantillon et le capteur de pression (des petits grains de rubis) sont insérés dans le trou par une aiguille en acier, par un poil très fin, ou par une fibre du coton-tige, après avoir mis de la graisse autour de la paroi du trou pour permettre la fixation du rubis.

Afin d'assurer le bon déroulement de toutes ces étapes, un certain nombre de précautions doivent être prises. Dans l'étape d'indentation, la pression appliquée manuellement sur le joint doit être minutieusement calibrée afin d'avoir une épaisseur initiale entre les diamants comprise entre 40 et 60  $\mu$ m. Par ailleurs, la machine d'érosion utilisée pour percer le trou manquant de précision, un soin très particulier doit être apporté à cette étape, avec malheureusement un taux de rebut important. La fixation des grains de rubis sur la



FIGURE 1.13 – Photo du joint métallique : après indentation, à gauche; après perçage, à droite.

paroi du trou percé est l'étape la plus sensible durant cette préparation, car les grains de rubis sont d'une taille nanométrique, et doivent être déposés loin du bord du trou, sinon la caractérisation du polymère par Raman serait extrêmement difficile. Finalement après avoir déposé une goutte du monomère dans le trou, et après avoir compressé manuellement la CED, un jet d'air pressurisé est appliqué pour enlever le surplus du monomère resté autour de l'indentation. Lors de cette étape, il faut faire très attention à ce que le séchage ne provoque pas également le séchage de l'intérieur du trou, ce qui pourrait arriver si la CED est légèrement mal fermée.

#### 1.4.3 Mesure de la pression par l'approche de la fluorescence du rubis

La méthode la plus commune pour déterminer la pression dans une cellule d'enclume de diamant utilise une échelle basée sur le décalage de la ligne de fluorescence du rubis. Le rubis, constitué d'alumine dopée au chrome, comporte deux lignes de fluorescence très fortes (R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>) qui subissent un décalage vers le rouge lorsque la pression augmente. L'étalonnage linéaire habituel de l'émission de fluorescence du rubis est basé sur l'équation de l'état du chlorure de sodium obtenu pour les environnements quasi hydrostatiques dans la gamme de pression jusqu'à 30 GPa. [Mao et al., 1986] ont étendu cet étalonnage jusqu'à 80 GPa et ont proposé une autre échelle de fluorescence du rubis qui est utilisée dans nos mesures. La figure 1.14 montre le spectre Raman d'émission de fluorescence du rubis excité par l'irradiation au laser de 633 nm proche de la pression ambiante et son décalage à haute pression.

Dans les conditions hydrostatiques, les lignes de rubis restent serrées et très apparentes. L'équation de relation entre la pression et la longueur d'onde de fluorescence du rubis dans des conditions quasi hydrostatiques [Mao et al., 1978] est :



FIGURE 1.14 – Lignes d'émission de fluorescence de Rubis à pression ambiante et leur décalage sous haute pression.

$$P = \frac{1904}{B} \left( \left[ 1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right]^B - 1 \right)$$
(1.1)

où *P* est la pression dans GPa, *B* est un paramètre sans dimension égal à 7,665,  $\lambda_0$  est la longueur d'onde de la ligne de fluorescence R<sub>1</sub> du rubis à la pression ambiante et à la température ambiante, et  $\Delta\lambda$  est le décalage de longueur d'onde par rapport à la pression ambiante. La longueur d'onde d'excitation est de 633 nm, le laser utilisé étant un laser rouge. Des pressions allant de 0,1 à 13 GPa ont ainsi été mesurées avec une précision de  $\pm$  0,05 GPa.

### 1.5 Bibliographie

- [Bridgman, 1935] Bridgman, P. W. (1935). Effects of high shearing stress combined with high hydrostatic pressure. *Physical review*, 48(10) :825. 6
- [Chervin and Peyronneau, 2005] Chervin, J.-C. and Peyronneau, J. (2005). *Technologie des hautes pressions*, volume 5. Université de Saint-Etienne. page 59. 9
- [Dewaele et al., 2018] Dewaele, A., Loubeyre, P., Occelli, F., Marie, O., and Mezouar, M. (2018). Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures. *Nature communications*, 9(1):2913. 14
- [Dubrovinskaia et al., 2016] Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Solopova, N. A., Abakumov, A., Turner, S., Hanfland, M., Bykova, E., Bykov, M., Prescher, C., Prakapenka, V. B., et al. (2016). Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond. *Science advances*, 2(7) :e1600341. 14
- [Evlyukhin, 2015] Evlyukhin, E. (2015). *Synthèse avancée de matériaux hybrides pHEMA-TiO*<sub>2</sub> *par méthode sol-gel et polymérisation induite par hautes pressions, analyse de leurs propriétés optiques.* PhD thesis, Sorbonne Paris Cité. 7, 105, 109, 112, 113
- [Jamieson et al., 1959] Jamieson, J. C., Lawson, A., and Nachtrieb, N. (1959). New device for obtaining x-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. *Review of Scientific instruments*, 30(11) :1016–1019. 12, 22
- [Jayaraman, 1983] Jayaraman, A. (1983). Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Reviews of Modern Physics*, 55(1):65. 14
- [Jayaraman, 1984] Jayaraman, A. (1984). The diamond-anvil high-pressure cell. *Scientific American*, 250(4):54–65. 14
- [Leinenweber et al., 1999] Leinenweber, K., O'keeffe, M., Somayazulu, M., Hubert, H., Mc-Millan, P., and Wolf, G. (1999). Synthesis and structure refinement of the spinel, *γ*-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Chemistry–A European Journal*, 5(10) :3076–3078. 11, 47, 48, 51, 57
- [Lippincott et al., 1961] Lippincott, E., Welsh, F., and Weir, C. (1961). Microtechnique for the infrared study of solids. diamonds and sapphires as cell materials. *Analytical Chemistry*, 33(1):137–143. 12
- [Mao et al., 1978] Mao, H., Bell, P., Shaner, J. t., and Steinberg, D. (1978). Specific volume measurements of cu, mo, pd, and ag and calibration of the ruby r1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 mbar. *Journal of applied physics*, 49(6) :3276–3283. 17
- [Mao et al., 1986] Mao, H., Xu, J.-A., and Bell, P. (1986). Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 91(B5) :4673–4676. 17
- [O'Bannon et al., 2018] O'Bannon, E. F., Jenei, Z., Cynn, H., Lipp, M. J., and Jeffries, J. R. (2018). Contributed review : Culet diameter and the achievable pressure of a diamond

anvil cell : Implications for the upper pressure limit of a diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 89(11). 14

- [Ruoff et al., 1992] Ruoff, A. L., Xia, H., and Xia, Q. (1992). The effect of a tapered aperture on x-ray diffraction from a sample with a pressure gradient : Studies on three samples with a maximum pressure of 560 gpa. *Review of Scientific Instruments*, 63(10) :4342– 4348. 14
- [Stacey and Davis, 2008] Stacey, F. D. and Davis, P. M. (2008). *Physics of the Earth*. Cambridge University Press. 14
- [Weir et al., 1959] Weir, C., Lippincott, E., Van Valkenburg, A., and Bunting, E. (1959). Infrared studies in the 1-to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 63(1):55. 12


# **TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.**

## 2.1 Caractérisations structurales

## 2.1.1 Diffraction des Rayons X

Les principaux avantages de la technique de diffraction des rayons X (DRX) résident dans une précision très élevée de la mesure des paramètres du réseau cristallin et des intensités des pics de diffraction. Cette dernière permet de déduire, en appliquant des procédures d'affinement de structure (par exemple, l'affinement de Rietveld), le degré de substitution d'un type d'ions par un autre dans la structure cristalline des nitrures découverts. Par exemple, la substitution de l'azote par l'oxygène sur les positions des anions était le cas le plus récurent pour nos échantillons.

Trois types de configurations de DRX sont utilisés pour la mesure des motifs de diffraction de poudre des nouveaux nitrures synthétisés : (i) une anode de molybdène à foyer fin rotatif combiné à une caméra de Gandolfi et avec un détecteur 2D appelé plaque d'imagerie, (ii) une radiation synchrotron monochromatique parallèle également combinée à une caméra de Gandolfi et un détecteur CCD-X-ray 2D, et (iii) une source de rayons X au molybdène standard équipée d'un détecteur sensible à la position. Ce dernier a été utilisé pour la collecte de motifs de DRX à partir d'échantillons macroscopiques synthétisés dans la presse multi-enclumes. Dans les deux premiers cas, seule l'utilisation d'une caméra de Gandolfi (Figure 2.1) permettait de collecter des motifs de poudre de XRD à partir d'échantillons microscopiques contenant un petit nombre de grains dont la qualité était suffisante pour l'affinement de la structure. Ceci est possible parce qu'une caméra de Gandolfi permet la génération d'un diffractogramme de poudre de rayons X normal à partir d'un petit monocristal unique ou d'un groupe de petits cristaux, en faisant tourner l'échantillon autour de deux axes non parallèles choisis de manière appropriée permettant de placer l'échantillon



FIGURE 2.1 – Vue de l'échantillon collé sur la pointe du capillaire de la caméra de Gandolfi avec une graisse à vide.

dans les conditions de diffraction pour l'ensemble des plans hkl, même dans le cas extrême où il aurait été monocristallin. La première étape délicate consiste donc à tout d'abord s'assurer de l'alignement de l'échantillon sur la caméra de Gandolfi. Pour cela, on prend le KBr comme matériau de référence. Le but de cet alignement est de centrer l'échantillon pour que le faisceau des Rayons X vienne diffracter sur l'échantillon quel que soient les degrés de rotation appliqués.

Cette étape permet d'obtenir des anneaux de diffraction uniformes, exempts de tout effet de texture. A titre d'exemple, si des échantillons avec un très petit nombre de grains (par exemple, récupérés à partir d'une cellule à enclume de diamant chauffée avec laser, LH-DAC) n'étaient pas montés et tournés à l'aide d'une caméra Gandolfi, leurs diffractogrammes RX de poudre montreraient des taches de diffraction au lieu d'anneaux. Historiquement, la caméra de Gandolfi a été utilisée, premièrement, pour les échantillons synthétisés dans LH-DAC car la quantité de matériau disponible n'était pas suffisante pour l'application de méthodes conventionnelles de DRX. Deuxièmement, les cristallites de nouveaux composés synthétisés à la fois dans LH-DAC et dans une la presse multi enclumes étaient trop petits pour une analyse de diffraction de rayons X sur monocristal. La géométrie dispersive angulaire est devenu la méthode standard de collecte de motifs de DRX à partir d'échantillons de toute taille. Elle est également utilisée pour l'étude d'échantillons comprimés dans une CED depuis l'invention de cette technique haute pression que nous allons détailler ultérieurement [Jamieson et al., 1959]. Mais l'application d'une plaque d'imagerie pour l'accumulation de motifs de DRX de poudre dispersive angulaire a été suggérée il n'y a pas longtemps [Fujii et al., 1989, Shimomura et al., 1992]. Comparées à d'autres méthodes de détection, les plaques d'imagerie présentent plusieurs avantages : (i) contrairement aux films photographiques, elles sont plus sensibles aux faibles intensités et présentent une grande linéarité sur plusieurs ordres de grandeurs; (ii) elles n'ont pas de fond intrinsèque comme c'est le cas pour les dispositifs à transfert de charge (CCD); (iii) et contrairement aux détecteurs CCD, les plaques d'imagerie offrent de grandes zones de détection et, par conséquent, une résolution angulaire plus élevée dans la même région  $2\theta$ ; (iv) le prix des détecteurs basés sur les plaques d'imagerie est modéré par rapport aux détecteurs 2D plus récents basés sur la technologie de comptage photonique hybride (HPC) (par exemple, les détecteurs PILATUS).

Dans nos expériences, nous avons donc pu systématiquement obtenir des motifs plats bidimensionnels montrant des cercles de diffraction uniformes pour le raffinement des structures des nouveaux nitrures que nous avons synthétisés.

La figure 2.2 montre l'installation expérimentale présente au LSPM au bâtiment L2. Elle était exploitée par l'ancien Groupe haute pression (dirigé par le Dr R. Boehler) au Max-Planck-Institut für Chemie (Mayence, Allemagne) et a été installée par A. Zerr.

Les diffractogrammes RX ont été obtenus en utilisant une configuration composée d'une source à micro-focalisation émettant un rayonnement Mo-K $\alpha$  focalisée sur un spot de diamètre inférieur à 200  $\mu$ m (source à micro-focalisation haute brillance I $\mu$ S Mo ELM33, Incoatec) et d'un détecteur de plaque d'image avec un système de lecture en ligne (mar345, marXperts). Les diagrammes 2D collectés ont été convertis en diffractogrammes standard I=f(2 $\theta$ ) à l'aide des logiciel Fit2D et Powder Cell (Figure 2.3).

## 2.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été découverte en 1928 par le physicien Indien Sir Chandrasekhar Venkata Raman [Raman, 1928]. C'est une méthode non destructive de caractérisation des matériaux permettant d'étudier les modes vibrationnels d'une molécule ou d'un cristal. L'interaction entre un rayon monochromatique et l'échantillon à analyser peut en effet provoquer une diffusion de la lumière avec un décalage de fréquence. Si l'essentiel de la lumière irradiant le matériau est diffusée de manière élastique (diffusion Rayleigh), une partie de la lumière peut amener l'échantillon dans un état excité, qui, lors de sa désexcitation, va redescendre dans un état vibrationnel de plus haute énergie que l'état initial, émettant une lumière dont la longueur d'onde est supérieure à la longueur d'onde excitatrice. C'est la diffusion Stokes, (figure 2.4). Inversement, si la lumière excitatrice affecte un état vibrationnel différent de l'état fondamental, et que l'échantillon se désexcite en redescendant dans l'état fondamental, la longueur d'onde ainsi émise sera inférieure à la longueur d'onde excitatrice, c'est la diffusion anti-Stokes.

La diffusion Raman est donc une méthode permettant de caractériser finement les différents modes vibrationnels d'une molécule ou d'un cristal. Dans le cas des cristaux, ces



FIGURE 2.2 – Installation expérimentale permettant d'acquérir les diffractogrammes. (a) collimateur de faisceau de rayons X, (b) caméra Gandolfi avec un échantillon, (c) piège de faisceau primaire, (d) plaque d'imagerie. D'après [Zerr, 2020].

modes de vibration sont naturellement liés à la structure cristalline du matériau. Lorsque le matériau subit une transition de phase, les modes de vibration sont donc naturellement fortement affectés, ce qui nous permet donc de détecter les transitions de phase, voire, par une étude poussée, d'identifier la nature des modes de vibration du réseau cristallin et d'en déduire la structure à courte distance du matériau.

Durant cette thèse, un laser He-Ne de longueur d'onde 632.9 nm a été utilisé pour exciter les phonons optiques au sein de nos différents échantillons. Les raies des spectres Raman sont mesurées par l'intensité (en unité arbitraire) de la réponse en fonction du décalage dit Raman en cm<sup>-1</sup> (par rapport à la raie dite élastique de fréquence égale à celle du laser He-Ne). La collecte du signal diffusé par les échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon HR800 équipé d'un détecteur Princeton Instruments (LN/CCD-1100PB) muni d'un refroidissement de type Peltier (Figure 2.5).

La résolution spectrale du spectromètre est d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ . L'objectif utilisé est un objectif 100x LWD (Long Working Distance), ce qui permet d'examiner des échantillons avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre. L'ensemble est piloté à l'aide du logi-



FIGURE 2.3 – Un modèle de base de données du logiciel PowderCell.



FIGURE 2.4 – Schéma des transitions vibrationnelles mises en jeu lors de l'interaction d'un photon avec la matière.



FIGURE 2.5 – Photographie et description du protocole Raman utilisé.

ciel Labspec 5.0 qui permet d'enregistrer et d'extraire en continu les données d'acquisition et de les traiter. Les spectres Raman peuvent être mesurés dans une large plage de nombre d'ondes allant de 50 cm<sup>-1</sup> jusqu'à 5000 cm<sup>-1</sup>, mais dans la plupart des cas, nous étions intéressés par la plage de vibrations de réseau entre 50 cm<sup>-1</sup> et 1200 cm<sup>-1</sup>.

## 2.1.3 Microscopie électronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui utilise un faisceau d'électrons pour visualiser des échantillons à une très petite échelle. Contrairement à la microscopie optique, qui utilise de la lumière visible pour illuminer l'échantillon, la MEB utilise des électrons, qui ont une longueur d'onde beaucoup plus courte, permettant une résolution beaucoup plus élevée.

Le principe de fonctionnement de la MEB est relativement simple. Un faisceau d'électrons viendra bombarder l'échantillon à analyser. Les électrons interagissent avec l'échantillon en produisant des signaux de différents types, tels que des électrons rétrodiffusés utilisés notamment en contraste chimique, fluorescence (EDS-EDX), des électrons diffractés EBSD (Electron Back Scatter Diffraction, Diffraction d'électrons rétrodiffusés), ou des électrons secondaires qui permettent une analyse topographique de la surface, et qui sont très peu sensibles à la composition chimique.

Ces signaux sont collectés par des détecteurs spéciaux, tels que des détecteurs à diode ou des détecteurs à canal, et utilisés pour générer une image.

La microscopie électronique à balayage est employée dans ce travail pour observer la surface, la texture et la porosité de l'échantillon avec une haute résolution. Les clichés MEB ont été réalisés avec un microscope Zeiss Supra 40 VP haute résolution à canon à émission de champ de type Schottky (filament en W/ZrO chauffé à 1800 K) (Figure 2.6). Ce MEB est équipé d'une caméra EBSD rapide à 350 points/s.



FIGURE 2.6 – Photographie du MEB et représentation schématique des interactions entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

# 2.2 Caractérisations mécaniques

## 2.2.1 Nanoindentation

La nanoindenation est une méthode développée dans les années 80 [Pethicai et al., 1983, Oliver and Pharr, 1992], elle permet de mesurer la dureté H et le module de Young E en fonction de la profondeur d'indentation sur des échantillons de petite taille. Elles ont été réalisées à l'IUT de la Plaine Saint Denis à l'aide d'un Nanoindenter XP (MTS Systems Corporation, USA) équipé d'un microscope et d'un indenteur doté d'une pyramide à base triangulaire de type Berkovich (Figure 2.7).

Cette pyramide permet d'appliquer une charge P sur la surface d'un matériau et d'étudier sa réponse ainsi que la déformation élastique et plastique qu'elle entraîne. Elle permet un chargement continu de la surface de l'échantillon examiné et une mesure simultanée de la charge appliquée, en fonction de la profondeur de pénétration, P=f(h) (Figure 2.8).

La méthode qui a été utilisée est celle de la mesure continue de la rigidité (Continuous Stifness Measurement, CSM), où l'échantillon a été soumis à de petites oscillations d'une fréquence de 45 Hz et d'une amplitude de 2 nm. On a supposé un coefficient de Poisson de v=0,18 (conformément aux résultats des mesures BLS, voir plus loin) et une cible de taux de de déformation de  $0,05 \text{ s}^{-1}$ . Avant et après les mesures, le calibrage de la rigidité de la pointe est effectuée à l'aide de la Silice comme échantillon de référence, parce qu'elle est homogène et ne contient pas de cristaux. Après vérification de l'absence de dérive thermique, on fixe l'échantillon dans selon un plan XYZ en cliquant sur *Move to the Target*. La première indentation permet d'obtenir la profondeur de pénétration qui est égale à 1500 nm.



FIGURE 2.7 – Montage d'une expérience de nanoindentation.



FIGURE 2.8 – Schéma de principe montrant l'effet de la force harmonique sur la courbe typique de mesure de nanoindentation [Oliver and Pharr, 1992, Li and Bhushan, 2002].



FIGURE 2.9 – Empreintes de nanoindentations effectuées sur le  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Lorsque nous appliquons une force à l'échantillon, cela peut provoquer des fissures dans le matériau. C'est pourquoi nos empreintes ont été espacées d'une distance de 50 nm entre deux centres d'empreinte (Figure 2.9) soit trente fois la profondeur de pénétration, afin d'éviter que ces fissures ne perturbent les autres tests. Les résultats seraient en effet faussés si l'empreinte de nanoindentation est trop proche d'une autre empreinte, d'une fissure ou d'un défaut du matériau.

Notons que la forme de l'empreinte, la porosité du matériau et la présence ou non d'autres facteurs influençant les propriétés mécaniques de l'échantillon peuvent être vérifiées en examinant les images MEB des empreintes.

### 2.2.2 Laser Ultrason (LU)

Le laser ultrason est une technique qui permet de mesurer simultanément les modules élastiques et les modules de cisaillement pour des échantillons polycristallins isotropes de diamètre bien inférieur à 1 mm. Plus précisément, elle permet de mesurer les vitesses de l'onde longitudinale  $V_L$  et celle de Rayleigh  $V_R$  se propageant le long de la surface de l'échantillon.

Il existe en effet deux types d'ondes sonores, une onde longitudinale dont la propagation est dans le même sens que la déformation du milieu, et une onde transversale (ou onde de cisaillement) dont la propagation est perpendiculaire à la déformation. Elles peuvent exister en surface ou se déplacer dans le milieu du matériau solide. Quant à l'onde de Ray-



FIGURE 2.10 – Schéma du dispositif de laser ultrason, LU.

leigh, c'est une onde de surface, elle est à la fois longitudinale et transversale, elle a une vitesse plus lente que les ondes se propageant dans le milieu, ce qui est le cas pour toutes les ondes de surface.

Les ondes longitudinales et transversales se déplacent donc plus rapidement mais, comme elles se déplacent aussi dans la profondeur du matériau, elles ont tendance à perdre plus rapidement leur amplitude.

Pour mesurer  $V_L$  et  $V_R$  pour notre échantillon de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nous avons utilisé le dispositif de LU décrit en détail par ailleurs [Zerr et al., 2012]]. Nous avons réalisé les mesures au Laboratoire Acoustique à l'Université du Mans (LAUM) sous la direction de M. Nicolas Chigarev (Figure 2.10).

Dans cette configuration, adaptée à la mesure des vitesses du son sur des échantillons de diamètre inférieur à 150  $\mu$ m, des impulsions acoustiques ont été excitées avec un laser pulsé Nd :YAG (Teem Photonics,  $\lambda_L$ =1064 nm, durée d'impulsion de 0,75 ns, énergie d'impulsion de 70  $\mu$ J, fréquence de répétition de 1 kHz) focalisé par une lentille cylindrique avant un objectif (NACHET, ×20) pour former une ligne de 5  $\mu$ m × 100  $\mu$ m. En principe, le maximum de densité d'énergie du laser-pulse est limité par l'ablation du matériau (Figure 2.11).

Lorsque la vitesse longitudinale  $V_L$  et la vitesse de Rayleigh  $V_R$  de l'échantillon sont mesurées, il suffira de connaitre la densité  $\rho$ , pour calculer le module élastique B et le module de cisaillement G du matériau examiné. Ils peuvent être dérivés à l'aide des équations suivantes :



FIGURE 2.11 – Ablation de l'échantillon suite aux mesures LU.

$$V_L = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \tag{2.1}$$

$$V_T = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{2.2}$$

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$$
(2.3)

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \tag{2.4}$$

$$\left(V_T^2 - \frac{V_R^2}{2}\right)^2 = \frac{V_T^3}{V_L} \sqrt{V_L^2 - V_R^2} \sqrt{V_T^2 - V_R^2}$$
(2.5)

En effet, si  $V_R$  et  $V_L$  sont connus, l'équation 2.5 nous permet de déduire la valeur de  $V_T$ ; si  $\rho$  est connu, l'équation 2.2 nous permet alors de déduire la valeur de G, l'équation 2.1 celle de B. Par ailleurs, l'équation 2.4 nous permet de connaître le rapport  $\frac{E}{1+v}$  et l'équation 2.3 nous permet donc de connaître le rapport  $\frac{1-v}{1-2v}$ , et par conséquent la valeur de v qui, réinjectée dans l'équation 2.4, nous permet de connaître la valeur de E.

### 2.2.3 Diffusion Brillouin (BLS)

Nous avons utilisé la technique de la Diffusion Brillouin pour mesurer les intensités du rayonnement laser diffusé par les ondes longitudinales LWs et les ondes Rayleigh RWs. La diffusion Brillouin de la lumière est une diffusion inélastique de la lumière par les ondes acoustiques d'un milieu. Elle consiste à illuminer un milieu à l'aide d'un faisceau laser et à détecter la lumière diffusée à une fréquence légèrement différente. Les décalages en fréquence observés sont de l'ordre de 1 à 200 GHz environ. La mesure de ce décalage permet de remonter à certaines propriétés du milieu. Cet effet a été prédit en 1914 par Léon Brillouin [Brillouin, 1914].

L'échantillon a été irradié avec un laser Nd :YAG à l'état solide (Laser Quantum) dont la fréquence du rayonnement a été doublée à  $\lambda_0$ =532 nm et focalisée sur un spot d'environ 70  $\mu$ m avec un angle d'incidence de 65°. Les spectres de BLS ont été enregistrés à l'aide du spectromètre tandem 2×3 passes [Hillebrands, 1999]. Les mesures ont été réalisées dans la géométrie de rétrodiffusion où la direction du rayonnement laser incident est opposée à celle du rayonnement diffusé ( $\chi$ I = - $\chi$ S). Cette technique permet d'extraire les vitesses sonores des ondes de surface de Rayleigh et celles des ondes longitudinales. La vitesse du son de l'onde de surface de Rayleigh (V<sub>R</sub>) est étroitement liée à la vitesse du son Longitudinale (V<sub>L</sub>), d'où le module de cisaillement G = C<sub>44</sub> = $\rho$ (V<sub>L</sub>)<sup>2</sup> en connaissant la densité de notre échantillon ( $\rho$ ). Sous l'hypothèse d'isotropie du matériau, ce qui est parfaitement correct dans le cas de nos matériaux polycristallins non texturés, la constante C<sub>11</sub> est directement lié à C<sub>12</sub> et C<sub>44</sub> par la relation C<sub>11</sub>=2C<sub>44</sub>+C<sub>12</sub>, et elle est mesurée en simulant les spectres BLS. Le module d'Young (E) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) sont calculés avec les équations suivantes :

$$E = \frac{C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})}{C_{11} - C_{44}} \tag{2.6}$$

$$\nu = \frac{C_{11} - 2C_{44}}{C_{11} - C_{44}} \tag{2.7}$$

Et la relation entre les vitesses de son et les fréquences, exprimées en GHz, est

$$f_R = V_R \frac{2\sin(\theta)}{532} \tag{2.8}$$

$$f_L = V_L \frac{2n}{532} \tag{2.9}$$

Dans cette géométrie, nous avons pu détecter le signal correspondant aux LWs du volume se propageant presque perpendiculairement à la surface de l'échantillon ainsi que celui des RWs se propageant parallèlement à la surface de l'échantillon. Dans ce dernier cas, les spectres de BLS ont été collectés à différents angles d'incidence du faisceau primaire ( $\theta$ ) afin de confirmer la nature des ondes acoustiques diffusées.

### 2.2.4 Fonctionnelle de Densité (DFT)

Dans cette thèse, nous avons effectué des calculs de Fonctionnelle de la Densité (DFT) en utilisant le Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) avec la méthode des ondes planes projetées (PAW). Nous avons utilisé à la fois des potentiels PAW standard (soft) et une version plus rigide, qui nécessite des énergies de coupure élevées et offre une plus grande précision dans les calculs d'énergie totale [Kresse and Joubert, 1999]. Nous avons utilisé diverses fonctionnelles d'échange-corrélation, notamment Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et PBEsol, qui sont des fonctionnelles d'approximation du gradient généralisé (GGA) révisées pour les solides [Perdew et al., 2008]. Nous avons également utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et la fonctionnelle META-GGA RevTPSS [Perdew et al., 2004].

Pour les calculs, nous avons choisi une énergie de coupure des ondes planes comprise entre 520 et 800 eV, et une maille de points k de  $27 \times 27 \times 27$  centrée sur le point gamma, ce qui correspond à des espacements k réels de  $0,049 \times 0,049 \times 0,049$  par angström. Les critères de convergence des itérations électroniques ont été fixés à  $10^{-6}$  eV pour l'énergie totale et à 0,01 eV/Åpour les forces. Les constantes élastiques ont été calculées à l'aide de la méthode de contrainte-déformation [Le Page and Saxe, 2002]. En appliquant des déformations appropriées,  $\epsilon_{ij}$ , dans la plage de  $\pm 0,1$  à 0,5 %, comme implémenté dans le logiciel Materials Exploration and Design Analysis (MEDEA) [MedeA, 2014] et VASP, les cellules relaxées ont été déformées, les contraintes correspondantes,  $\sigma_{ij}$ , ont été calculées et le tenseur de rigidité  $C_{ij}$  a été dérivé à l'aide de la loi de Hooke.

Les propriétés optiques dépendantes de la longueur d'onde, telles que la fonction de permittivité,  $\epsilon = \epsilon_1 - i \cdot \epsilon_2$ , et l'indice de réfraction,  $N = n - i \cdot \kappa$ , ont été calculées à l'aide de la fonctionnelle hybride HSE06 [Krukau et al., 2006]. Elle a été rapportée comme fournissant, pour de nombreux systèmes isolants, des bandes interdites comparables aux valeurs expérimentales avec un échantillonnage moins exigeant des points k de la zone de Brillouin [Heyd et al., 2005]. Le décalage complexe utilisé pour lisser la partie réelle de la fonction diélectrique a été fixé à 0,1.

Les courbes de dispersion des phonons ont été obtenues dans l'approximation harmonique à l'aide de PHONOPY [Togo and Tanaka, 2015]. Les constantes de force (par exemple, les dérivées de l'énergie potentielle par rapport aux déplacements atomiques) ont été calculées à l'aide d'une méthode de déplacement fini. Les calculs ont été effectués pour une supercellule  $3 \times 3 \times 3$  du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ce qui signifie que chaque dimension de la supercellule était supérieure à 16 Å. La cellule unitaire a été entièrement optimisée avec un seuil de convergence des forces de 0,001 eV/Åpour éviter les fréquences imaginaires. Une convergence de l'énergie électronique de  $10^{-8}$  eV et une énergie de coupure des ondes planes de 520 eV ont été adoptées pour garantir des constantes de force précises.

Nous allons présenter maintenant les différents résultats de modules élastiques obtenus dans le chapitre 3.

# 2.3 Bibliographie

- [Brillouin, 1914] Brillouin, L. (1914). Diffusion de la lumière par un corps transparent homogène. *Comptes-rendus de l'académie des Sciences*, 158 :1331–1334. 32
- [Fujii et al., 1989] Fujii, Y., Hase, K., Ohishi, Y., Fujihisa, H., Hamaya, N., Takemura, K., Shimomura, O., Kikegawa, T., Amemiya, Y., and Matsushita, T. (1989). Evidence for molecular dissociation in bromine near 80 gpa. *Physical review letters*, 63(5):536. 23
- [Heyd et al., 2005] Heyd, J., Peralta, J. E., Scuseria, G. E., and Martin, R. L. (2005). Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the heyd-scuseria-ernzerhof screened hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, 123(17). 33
- [Hillebrands, 1999] Hillebrands, B. (1999). Progress in multipass tandem fabry–perot interferometry : I. a fully automated, easy to use, self-aligning spectrometer with increased stability and flexibility. *Review of scientific instruments*, 70(3) :1589–1598. 32
- [Jamieson et al., 1959] Jamieson, J. C., Lawson, A., and Nachtrieb, N. (1959). New device for obtaining x-ray diffraction patterns from substances exposed to high pressure. *Review of Scientific instruments*, 30(11) :1016–1019. 12, 22
- [Kresse and Joubert, 1999] Kresse, G. and Joubert, D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review b*, 59(3) :1758. 33
- [Krukau et al., 2006] Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F., and Scuseria, G. E. (2006). Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of chemical physics*, 125(22). 33
- [Le Page and Saxe, 2002] Le Page, Y. and Saxe, P. (2002). Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65(10) :104104. 33
- [Li and Bhushan, 2002] Li, X. and Bhushan, B. (2002). A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications. *Materials characterization*, 48(1):11–36. 28
- [MedeA, 2014] MedeA, M. (2014). Materials exploration and design analysis. 33
- [Oliver and Pharr, 1992] Oliver, W. C. and Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7(6) :1564–1583. 27, 28
- [Perdew et al., 2008] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., Zhou, X., and Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13) :136406. 33
- [Perdew et al., 2004] Perdew, J. P., Tao, J., Staroverov, V. N., and Scuseria, G. E. (2004). Metageneralized gradient approximation : Explanation of a realistic nonempirical density functional. *The Journal of chemical physics*, 120(15) :6898–6911. 33

- [Pethicai et al., 1983] Pethicai, J., Hutchings, R., and Oliver, W. C. (1983). Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm. *Philosophical Magazine A*, 48(4) :593– 606. 27
- [Raman, 1928] Raman, C. V. (1928). A new radiation. *Indian Journal of physics*, 2:387–398. 23
- [Shimomura et al., 1992] Shimomura, O., Takemura, K., Fujihisa, H., Fujii, Y., Ohishi, Y., Kikegawa, T., Amemiya, Y., and Matsushita, T. (1992). Application of an imaging plate to high-pressure x-ray study with a diamond anvil cell. *Review of scientific instruments*, 63(1):967–973. 23
- [Togo and Tanaka, 2015] Togo, A. and Tanaka, I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108:1–5. 33
- [Zerr, 2020] Zerr, A. (2020). *Nouveaux nitrures avancés obtenus à hautes pressions : synthèse, caractérisation, propriétés.* Habilitation à diriger les recherches, Ecole Doctorale Galilée. 24
- [Zerr et al., 2012] Zerr, A., Chigarev, N., Brinza, O., Nikitin, S. M., Lomonosov, A. M., and Gusev, V. (2012). Elastic moduli of  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, a tough self-healing material, via laser ultrasonics. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 6(12) :484–486. 30, 45, 46, 49

# Deuxième partie

# Nitrures cubiques de structure spinelle des éléments IV-A (γ-M<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, M=Si, Ge, Sn) : Synthèse et caractérisation des propriétés mécaniques <sup>1</sup>

<sup>1.</sup> This part has been carried out within the framework of the EUROfusion Consortium and has received funding from the Euratom research and training programme 2014-2018 under grant agreement No 633053. The views and opinions expressed herein do not necessarily reflect those of the European Commission.

#### **Résumé :**

Ce travail de thèse porte sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés de nouveaux matériaux optiques. Cette étude, située dans le cadre du réacteur de fusion thermonucléaire DEMO, vise en effet à obtenir des matériaux résistants à l'irradiation neutronique et dont la transparence permet leur utilisation en tant que fenêtres pour les diagnostics optiques. La structure cristallographique spinelle, de formule générale AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A et B étant des cations, est bien connue pour présenter une telle résistance, laquelle est d'autant plus importante si les deux cations possèdent des rayons covalents similaires. En conséquence, la structure optimale serait celle où les deux cations sont identiques, mais ceci est très rare pour les compositions A<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La structure spinelle ayant été récemment découverte sur des phases haute pression de nitrures de composition A<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, notre étude portera sur les nitrures cubiques ayant une structure spinelle des éléments du groupe 14 de la table périodique, tels que  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et sur leurs solutions solides  $\gamma$ -(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Mots-clés :** Nitrures cubiques, spinelle, synthèse haute pression, module d'élasticité isostatique, module de cisaillement, modules élastiques, vitesses du son, diffusion de la lumière Brillouin, Nanoindentation, Indice de réfraction.

#### Abstract:

This thesis work deals with the synthesis, characterization and properties of novel optical materials. This study, placed in the framework of the thermonuclear reactor DEMO, aims at having materials resisting to neutron irradiation, and whose transparency allows their uses as windows for optical characterizations. The spinelle crystal lattice, with a general formula of AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, A and B being cations, is well known to present such a resistance, which is further increased when the two cations have similar covalent diameters. Consecutively, the optimal structure would be one with identical cations, which is unfortunately very rare for A<sub>3</sub>O<sub>4</sub> compositions. As such a structure has recently been discovered in high pressure nitrides phases with A<sub>3</sub>N<sub>4</sub> compositions, our study will focus on spinel nitrides of the group 14 elements such as  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and their solid solutions  $\gamma$ -(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Keywords :** Cubic spinel nitrides, High pressure synthesis, Bulk modulus, Shear modulus, young modulus, Elastic moduli, sound velocities, Brillouin light scattering, Nanoindentation, Refractive Index.



# **INTRODUCTION ET ÉTAT DE L'ART.**

Il est maintenant largement reconnu que le réseau cristallin des spinelles binaires d'oxydes (AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) possède une tolérance accrue à l'action externe grâce à un processus efficace de recombinaison interstitiel-lacune (i-v) autoréparateur, dont le prérequis est la présence d'une densité élevée de lacunes structurelles dans le réseau cristallin : les cations métalliques A et B occupent seulement 1/8 des sites tétraédriques et 1/2 des sites octaédriques disponibles, respectivement, de sorte que le rapport global des cations aux anions est de 3 :4. Dans les spinelles, il existe un mécanisme supplémentaire efficace d'accommodation des défauts induits - l'échange de positions des cations entre les sites tétraédriques et octaédriques (formation de défauts d'antisite cationique). Plusieurs études (par exemple, [Gilbert et al., 2009]) ont montré que les coûts énergétiques pour la formation d'antisites dans le MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sont beaucoup plus faibles que ceux pour tous les autres défauts élémentaires du réseau, ce qui signifie que le sous-réseau cationique s'adapte facilement au désordre. Néanmoins, l'énergie de préférence de site pour les cations n'est pas nulle si les cations A et B sont de types différents [Navrotsky, 1994]. C'est pourquoi on peut s'attendre à une relaxation de réseau plus importante pour les spinelles à cation unique (A<sub>3</sub>X<sub>4</sub>), car dans ce cas, l'échange de positions des cations ne change rien dans le réseau. À l'exception du rare Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et d'un cas spécial de nanopoudre inhabituelle de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les spinelles à base d'oxygène contiennent deux types de cations différents.

Une solution alternative aux spinelles d'oxyde pour obtenir un matériau avec une relaxation de réseau élevée pourrait être la nouvelle classe de spinelles à cation unique récemment découverte : ce sont des nitrures de spinelles d'éléments du groupe 14 ( $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ainsi que leurs solutions solides  $\gamma$ -(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et  $\gamma$ -(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Zerr et al., 1999, Zerr et al., 2006, Boyko et al., 2010]. Avant 1999, seules les phases hexagonales  $\alpha$  et  $\beta$  de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étaient connues. Les phases hexagonales de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> étaient déjà considérées comme des matériaux structurels exceptionnels, présentant une dureté élevée, une résistance à la rupture et une stabilité thermique exceptionnelle dans l'air jusqu'à 1400 °C [Petzow and Herrmann, 2002]. Depuis la découverte des nitrures spinelles, un travail important a été consacré à l'examen des propriétés mécaniques des composés finaux car on s'attendait, comme c'est le cas pour toute phase à haute pression d'un composé céramique, à des propriétés mécaniques accrues. Et les attentes ont été confirmées pour  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : sa dureté a été mesurée à être 25-30 % plus élevée et sa résistance à la rupture similaire à celle des phases hexagonales, tandis que la stabilité thermique dans l'air n'a pas diminué. Les propriétés mécaniques de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ne sont pas aussi élevées que celles de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mais restent remarquables. Il a également été constaté que la structure spinelle accepte une substitution partielle d'un anion N par un anion O, ainsi qu'une substitution simultanée de paires Si-N par des paires Al-O et la formation de  $\gamma$ -SiAlON a été ainsi rapportée [Schwarz et al., 2002].

La connaissance de la structure électronique des bandes et des défauts structuraux joue un rôle essentiel dans l'étude des processus de relaxation du réseau. De telles données ne sont pas encore établies pour la plupart de ces nouveaux matériaux proposés. Depuis la découverte des nitrures de spinelles, la structure électronique des composés finaux et des solutions solides  $\gamma$ -(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) et  $\gamma$ -(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été examinée théoriquement dans certains calculs ab initio ne considérant que des cristaux idéaux exempts de défauts. Pour les composés finaux, la bande interdite électronique a été prédite comme étant directe, et pour les solutions solides, elle est également directe ou presque directe [Mo et al., 1999, Ching et al., 2002, Boyko et al., 2013]. De plus, il a été prédit que la valeur de la bande interdite varie de manière continue de 5,0 eV à 3,5 eV lorsque la quantité de germanium augmente dans la solution solide  $\gamma$ -(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, puis jusqu'à 1,5 eV lorsque la quantité d'étain augmente dans la solution solide  $\gamma$ -(Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Boyko et al., 2013]. Contrairement aux prédictions théoriques, les données expérimentales sur la structure électronique des nitrures de spinelles sont encore rares ou manquantes. La taille de la bande interdite a été vérifiée uniquement pour les composés finaux et les solutions solides  $\gamma$ - (Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en utilisant la spectroscopie des rayons X mous, qui ne répond pas à la question de savoir si la bande interdite est directe ou non [Boyko et al., 2010, Boyko et al., 2013]. La première analyse expérimentale des défauts et de la structure électronique des bandes du  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> réalisée par spectroscopie optique résolue en temps et en énergie (à T=8K), n'a été publiée que très récemment [Museur et al., 2016]. Ils ont confirmé la prédiction théorique selon laquelle le  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a une très grande énergie de liaison des excitons et pourrait donc être considéré comme un matériau de base pour des diodes électroluminescentes très efficaces adaptées à des conditions exigeantes sous contraintes mécaniques, thermiques et autres.

Cette partie de thèse se concentrera donc sur les matériaux cubiques de type spinelle  $\gamma$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Bien qu'ayant potentiellement de prometteuses perspectives en tant que semiconducteurs avec des applications pour les cellules photovoltaïques et les LED, nous nous focaliserons sur les propriétés mécaniques, qui est l'objectif premier du projet dans lequel cette thèse s'inscrit.



FIGURE 3.1 – Le réacteur DEMO

# 3.1 Contexte de l'étude

## 3.1.1 Le réacteur de fusion DEMO

La fusion nucléaire est une source d'énergie prometteuse qui consiste à fusionner des noyaux légers pour former des noyaux plus lourds, libérant ainsi une grande quantité d'énergie. Les matériaux et les réacteurs utilisés pour la fusion nucléaire sont conçus pour confiner et contrôler les réactions de fusion. Les matériaux utilisés dans les réacteurs de fusion doivent être capables de résister à des températures extrêmement élevées et à des niveaux de radiation intenses. La thèse de M. Dame Assane Kane rappelait que le molybdène (Mo) et le Tantale (Ta) peuvent être transmutés et sont bannis des applications fusion. Les matériaux seraient le Tungstène (W) et alliages pour Demo, et aussi Be pour Iter. Le réacteur DEMO (DEMOnstration Power Plant, Figure 3.1) est un réacteur de fusion nucléaire de démonstration en cours de conception pour démontrer la faisabilité de la production d'énergie à partir de la fusion nucléaire à grande échelle. Le réacteur DEMO sera plus avancé que les réacteurs de recherche existants, et aura pour objectif de démontrer la possibilité de produire de l'électricité de manière stable et continue.

Si le Tungstène et ses alliages sont privilégiés pour les matériaux face au plasma, il existe certaines applications, et notamment les fenêtres, qui nécessitent d'autres solutions. L'un des matériaux clés prédits pour être étudiés dans ce cadre, sont les nitrures cubiques de type spinelle. Ces matériaux ont des propriétés intéressantes pour les applications de fusion nucléaire, notamment une résistance élevée à la radiation, une résistance thermique et une conductivité thermique élevées. C'est dans ce cadre que cette partie de cette thèse s'inscrit par l'intermédiaire d'un projet Eurofusion.

Nos nitrures cubiques de type spinelle sont des matériaux céramiques ayant une structure cristalline particulière qui leur confère des propriétés uniques. Les propriétés des matériaux qui déterminent leur capacité à résister à des températures élevées, à des niveaux de radiation intenses et à d'autres conditions extrêmes sont généralement appelées des propriétés de résistance. Ces propriétés incluent la résistance mécanique, la résistance thermique, la résistance à la corrosion et la résistance à la radiation.

# 3.2 Les matériaux durs obtenus à Hautes Pressions

Les ultra-durs, comme le diamant ou le nitrure de bore cubique, sont des matériaux qui présentent des propriétés mécaniques et physico-chimiques exceptionnelles. Leur mise en œuvre est à la base des tâches industrielles telles que la découpe, le polissage, les forages, etc... Le diamant est le matériau naturel le plus dur connu, et est aussi le plus utilisé dans l'industrie, soit comme revêtement, soit de manière directe. Il possède à la fois une bonne conductivité thermique et une faible conductivité électrique. Beaucoup d'efforts ont été déployés pour exploiter ses propriétés. Cependant, aux problèmes de coût, s'ajoutent des limitations thermochimiques, le diamant ayant des problèmes d'oxydation au-dessus de 800°C [John et al., 2002, Nassau and Nassau, 1979]. De plus, il est soluble dans le fer et forme des carbures de fer à hautes températures, ce qui conduit non seulement à sa dégradation, mais également à celle de la pièce à usiner, et il est donc inexploitable pour la découpe des matériaux ferreux, alors que l'acier représente l'essentiel des besoins en usinage. C'est pourquoi les recherches sur les matériaux super durs se sont concentrées sur le développement de composés plus stables thermiquement et chimiquement que le diamant pur.

De manière générale, l'industrie a un intérêt et un besoin extrême pour les matériaux durs et rigides, utilisés pour diverses applications, (châssis robustes ou surface de protection, e.g. d'un téléphone portable...). Il est intéressant de combiner au moins deux de ces propriétés, par exemple, la dureté et une stabilité chimique importante, et notamment une bonne résistance à l'usure sur métaux ferreux [Mishima, 2000] (c-BN), la dureté et une haute conductivité thermique (diamant) ou encore comme mentionné précédemment, un intérêt pour ses propriétés optoélectroniques.

Dans ce contexte, tout composé présentant une combinaison intéressante de différentes propriétés est considéré comme un matériau multifonctionnel. Le diamant, par exemple, est utilisé dans une variété d'applications. Il est utilisé pour la fabrication d'outils de coupe, de scalpels de haute précision, de poudres de polissage, ainsi que dans la production de films pour les fenêtres de sortie des gyrotrons par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [Sigalas et al., 2000]. Certains matériaux, tels que le carbure de titane (TiC), sont également utilisés dans la bijouterie, la fabrication de miroirs et la décoration. Les carbures sont une famille de matériaux très intéressants en raison de leur dureté et de leur caractère multifonctionnel. Par exemple, le carbure de silicium (SiC) est à la fois dur et possède une stabilité thermique élevée. Cela est dû au fait que l'oxydation du matériau se produit uniquement en surface. En effet, la couche passive de SiO<sub>2</sub> qui se forme agit comme une barrière à la diffusion de l'oxygène, empêchant ainsi sa pénétration dans le matériau. De plus, cette couche est suffisamment dure pour protéger le matériau. Les carbures sont généralement produits sous forme de poudres à des fins industrielles. Pour la fabrication d'outils, le carbure est densifié en ajoutant un liant, le plus souvent du fer, du cobalt ou du nickel [Zerr et al., 2012]. L'exemple le plus connu est le carbure de tungstène fritté avec du cobalt à une teneur typique de 3 à 15% atomique, utilisé pour la fabrication d'outils de coupe ainsi que dans les presses multienclumes de type Kawai. L'utilisation de SiC, TiC et TiN sous forme de couches minces est également largement répandue [Kral et al., 1998, Lengauer, 2000, Zerr et al., 2012].

Étant donné que le diamant se forme naturellement à l'intérieur de la Terre, sous des conditions de hautes pressions (HP) et hautes températures (HT), il était logique de tenter de synthétiser ce matériau dans des conditions HP-HT. Les premières synthèses de ce matériau extrêmement dur ont été réalisées dans les années 1950 [Bundy et al., 1955]. Peu de temps après, le nitrure de bore cubique, qui possède une structure cristalline similaire à celle du diamant, a été découvert. Le diamant (Cd) est composé exclusivement de carbone, avec une structure cristalline cubique à faces centrées où chaque motif unitaire est composé de deux atomes de carbone, C(0,0,0) et  $C(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$  (soit 8 atomes par maille élémentaire). Une autre façon de décrire le diamant est de dire que 4 des 8 sites tétraédriques de la maille cubique à faces centrées sont occupés. Les liaisons entre les atomes sont parfaitement covalentes, ce qui explique pourquoi le diamant est le matériau le plus dur connu, avec une dureté Vickers allant de 78 à 99 GPa. Le nitrure de bore HP (c-BN) [Wentorf Jr, 1957], dont les liaisons entre les atomes ne sont pas parfaitement covalentes, est le deuxième matériau le plus dur, avec une dureté allant de 39 à 69 GPa (voir tableau 3.1 pour les différentes valeurs). Ce matériau reste néanmoins très intéressant car il présente une bonne résistance à l'usure sur les métaux ferreux. Ces synthèses HP-HT ont été suivies par l'exploitation industrielle de ces matériaux. Par la suite, la méthode du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) a été découverte pour le diamant (Cd). En revanche, pour le nitrure de bore cubique (c-BN), l'obtention de couches minces se fait par dépôt physique en phase vapeur (PVD), ce qui entraîne un coût énergétique plus élevé. Cependant, bien que les couches minces de diamant se déposent facilement et adhèrent bien à différents types de substrats, ce n'est pas le cas pour le c-BN, pour lequel il n'est pas possible de réaliser des couches minces adhérentes. Par conséquent, dans l'industrie des instruments de coupe, il est nécessaire d'utiliser des monocristaux ou des pièces polycristallines densifiées à hautes températures et pressions, ce qui engendre des coûts élevés. Ces contraintes limitent l'utilisation du diamant et du c-BN dans l'industrie. C'est pourquoi les mononitrures de métaux de transition, en particulier le nitrure de titane (TiN), sont actuellement utilisés dans l'industrie des outils de coupe sous forme de revêtements résistants à l'usure, malgré leur dureté inférieure.

# 3.3 Les nitrures binaires de type spinelle

Dans les années 1980, des travaux théoriques ont prédit l'existence d'un nouveau matériau, le  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ayant une dureté supérieure ou égale à celle du diamant. Sa structure cristalline était basée sur celle d'un matériau déjà connu, le  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui présente une dureté élevée (H<sub>V</sub> = 20 GPa), une grande ténacité et une stabilité thermique exceptionnelle dans l'air jusqu'à 1500°C (tableau 3.1). Les premières synthèses de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été rapportées

$H_V$ (GPa)	Stabilité thermique		
	dans l'air (°C)		
78-99	500-600		
39-69	1100		
31	1500		
20	1500		
33-37	1400		
28	700		
11	_		
17-24	600		
12-15	600		
14-18	600		
25-30	<650		
24-32	600		
23	1500		
	$H_V$ (GPa) 78-99 39-69 31 20 <b>33-37</b> <b>28</b> <b>11</b> 17-24 12-15 14-18 25-30 24-32 23		

TABLE 3.1 – Valeurs de la dureté de Vickers et stabilité thermique dans l'air de différents matériaux polycristallins et denses [Zerr et al., 2012, Shemkunas et al., 2004]

pour des couches minces et des particules solides. De nombreux travaux prétendaient avoir synthétisé du  $C_3N_4$ , massif ou en couche mince, mais la quantité de produit était généralement faible et sa pureté n'était pas garantie. De plus, aucune des synthèses mentionnées dans la littérature n'a été confirmée de manière indépendante.

Ces facteurs ont suscité des doutes quant à la stabilité thermodynamique et à la faisabilité d'une phase  $C_3N_4$  présentant une grande dureté.

En conséquence, les chercheurs ont exploré d'autres matériaux en étudiant le diagramme P-T des composés M-N, où M représente les autres éléments du groupe 14 de la classification périodique : le silicium (Si), le germanium (Ge) et l'étain (Sn). Avant 1999, les deux phases hexagonales,  $\alpha$ - et  $\beta$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, étaient connues pour Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, tandis que l'existence de Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> n'avait pas été vérifiée. Pour Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, on savait que les deux phases se formaient à des pressions inférieures ou égales à 5 GPa et à des températures élevées [Zerr et al., 1999]. De plus, la stabilité des deux phases à haute pression et température ambiante était connue (48 GPa pour  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et 28 GPa pour  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) [Kruger et al., 1997, Zerr et al., 1999]. Cependant, le comportement de ces composés à haute pression (supérieure à 9 GPa) et haute température n'avait pas été étudié [Zerr et al., 1999].

Les recherches se sont donc concentrées sur les hautes pressions et températures, ce qui a conduit à la découverte de la phase haute pression (HP) du nitrure de sili-



FIGURE 3.2 – Structure spinelle  $\gamma$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec mise en évidence d'un site tétraédrique et d'un site octaédrique.

cium, suivie de la synthèse des nitrures de germanium et d'étain, mettant en évidence un nouveau groupe de matériaux intéressants [Zerr et al., 1999, Leinenweber et al., 1999, Serghiou et al., 1999, Scotti et al., 1999]. Ces nitrures possèdent une structure cubique de type spinelle et sont appelés  $\gamma$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Contrairement aux phases  $\alpha$ - et  $\beta$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à basse pression et où tous les cations ont une coordination de 4 (c'est-à-dire le nombre de voisins anioniques les plus proches) et où le polyèdre de coordination est tétraédrique, les cations dans la structure spinelle occupent deux types de sites : un octaédrique pour les 2/3 des atomes M (coordonnés par 6 anions) et un tétraédrique pour le tiers restant [Zerr et al., 1999] (Figure 3.2), ce haut degré de coordination résulte en une plus grande densité et est un bon indicateur de la dureté et des propriétés élastiques intéressantes de ces matériaux.

#### 3.3.1 La structure spinelle

Les structures spinelles tiennent leur nom du composé MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, dont la structure cristalline est caractérisée par un arrangement LOMO-Covalente de tétraèdres et d'octaèdres, qui forme un réseau tridimensionnel de liaisons ioniques. Les tétraèdres sont constitués de quatre ions oxygène liés à un ion métallique central, tandis que les octaèdres sont formés de six ions oxygène liés à un ion métallique central. Dans le cas général, les ions métalliques peuvent être de différents types, tels que le fer, l'aluminium, le magnésium, le zinc, le chrome, etc. Les tétraèdres et les octaèdres sont disposés de manière alternée, formant une structure ordonnée et régulière. La structure Spinelle tire son nom du latin *Spinella*, qui signifie « petite aiguille », en raison de la forme des cristaux. Elle est largement utilisée dans l'industrie pour la fabrication de matériaux céramiques, de pigments, de batteries, de catalyseurs, etc. Les premières structures spinelles connues avaient la formule chimique  $AB_2O_4$ , où A est un cation divalent entouré de quatre atomes d'oxygène dans un site tétraédrique, tandis que B est composé de deux cations trivalents entourés de six atomes d'oxygène dans des sites octaédriques. Cette disposition en cube compact confère à cette structure une grande stabilité à une large gamme de températures et de pressions. Les exemples les plus connus de minéraux possédant cette structure incluent le spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la chromite FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et la Ringwoodite SiMg<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dans le cas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, les deux cations A et B sont donc tous deux des cations fer, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> respectivement. Pour nos nitrures, les deux cations sont également composés des mêmes atomes et, bien entendu, l'oxygène est remplacé par l'azote.

### 3.3.2 Les Nitrures spinelles

#### **3.3.2.1** Le $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

La première synthèse de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été réalisée en utilisant une cellule à enclume diamant chauffée par un laser. Un morceau de silicium enrobé dans de l'azote liquide réagit à des pressions élevées de 15 à 30 GPa et à des températures élevées de 2200 à 2800K, formant ainsi une nouvelle phase. Les phases cristallines  $\alpha$ - et  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stables à basse pression, sont également transformées en cette nouvelle phase aux mêmes conditions de pression et de température [Zerr et al., 1999]. Des études menées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM) et d'une analyse dispersive en énergie (EDX) ont révélé que cette nouvelle phase possède le même rapport Si/N mais une structure cubique de type spinelle. La mesure de la densité de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> donne une valeur de 3,93 g/cm<sup>3</sup>, soit 26% de plus que les deux phases basse pression. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que cette phase cubique présente une rigidité et une dureté supérieures, bien que ces paramètres soient déjà significatifs pour ces dernières (tableau 3.1). Au cours de la même année, les phases spinelles de Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été découvertes indépendamment par d'autres équipes de recherche [Leinenweber et al., 1999, Scotti et al., 1999]. La découverte de cette famille de nitrures de structure spinelle a suscité de nombreuses études théoriques et expérimentales sur leurs propriétés.

Le matériau  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est métastable jusqu'à 1400°C dans l'air à pression ambiante. Les premiers calculs du module d'élasticité isostatique indiquent une valeur de B<sub>0</sub> = 300 GPa, supérieure à celles de  $\alpha$ - et  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (respectivement 229 et 250 GPa) et comparable à celle du SiO<sub>2</sub>-stishovite, considéré comme le troisième matériau le plus dur après le diamant et le nitrure de bore cubique (c-BN). Des mesures de l'équation d'état, P(V), réalisées par rayonnement synchrotron, ont permis d'obtenir une valeur de B<sub>0</sub> = 290(5) GPa [Zerr et al., 2002]. Le nitrure de silicium cubique spinelle  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente un module d'élasticité isostatique supérieur à celui de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et bien supérieur à celui de  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Shemkunas et al., 2004], ainsi qu'une forte dureté, ténacité et stabilité thermique dans l'air (tableau 3.1). La stabilité thermique de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est moins intéressante que celle de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par conséquent, ce dernier est le plus prometteur des trois phases spinelles pour des applications industrielles telles que les outils de coupe. Ces composés pourraient également être importants en raison de leurs propriétés optoélectroniques. En effet, il a été prédit que ces nitrures spinelles présentent une structure de bande avec une bande interdite directe [Mo et al., 1999, Boyko et al., 2013]. Les mesures expérimentales de spectroscopie d'émission de rayons X (XES) et de spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS), réalisées par Byoko et al., ont révélé que l'énergie de la bande interdite Eg est respectivement de 4,8, 3,5 et 1,6 eV pour  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (figure **??**). Ces mesures ont été complétées par des calculs théoriques sur la structure de la bande interdite et les énergies des excitons. Les énergies de liaison des excitons sont significatives, ce qui suggère une efficacité élevée de conversion de l'énergie électrique en lumière. De plus, les résultats ont montré une large gamme continue de bandes interdites pour ces trois composés, ainsi que pour leurs solutions solides de type  $\gamma$ -(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -(Ge<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, couvrant le spectre visible ainsi que les régions proches de l'ultraviolet et de l'infrarouge. Ces propriétés en font des matériaux appropriés pour des applications telles que les diodes électroluminescentes (LED), en particulier pour l'éclairage dans des environnements exigeants. Les nitrures spinelles sont donc des matériaux multifonctionnels pouvant être utilisés dans des applications structurelles ou fonctionnelles, et  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en particulier, présente une stabilité thermique élevée dans l'air à des températures très élevées.

#### **3.3.2.2** Le γ-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est un matériau multifonctionnel qui présente une large bande interdite électronique directe de Eg=3,65(5) eV combinée à une grande énergie de liaison des excitons, De, comprise entre 170 et 300 meV [Feldbach et al., 2021, Boyko et al., 2013]. Il possède également des modules d'élasticité élevés (Tables 3.2 et 3.3) ainsi qu'une grande dureté. Il est thermodynamiquement stable à des pressions supérieures à 10 GPa, mais il peut être récupéré dans des conditions ambiantes [Nishiyama et al., 2019] et résiste à des températures allant jusqu'à 700 °C [He et al., 2001]. Contrairement aux phases à basse pression,  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, avec des cations à coordination quadruple, 2/3 de tous les cations de Ge dans le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont à coordination hexagonale. Cette augmentation du nombre de coordination entraîne une densité 25% plus élevée pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  $(\rho_{\gamma,0}=6,585 \text{ g/cm}^3 \text{ sous pression atmosphérique, voir ci-dessous})$  par rapport aux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , qui ont des densités presque identiques de  $\rho_{\alpha,0}$ =5,254 g/cm<sup>3</sup> et  $\rho_{\beta,0}$ =5,287 g/cm<sup>3</sup>, respectivement [Ruddlesden and Popper, 1958]. (Ici et ci-dessous, l'indice "0" indique les valeurs pour des matériaux sans pores à pression atmosphérique et température ambiante). En conséquence de sa densité élevée et du nombre de coordination accru des cations, le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente des propriétés mécaniques avancées : sa dureté Vickers,  $H_V$ , mesurée entre 23 et 33 GPa [Shemkunas et al., 2004], est comparable à celle de céramiques bien connues telles que l' $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou le  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (respectivement 31 GPa et 20 GPa) ou le  $\beta$ -SiC (23 GPa) [Zerr et al., 2012]. Cependant, des travaux empiriques et théoriques prédisent une H<sub>V</sub> significativement plus faible pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, entre 18 et 24 GPa [Dong et al., 2003, Boyko et al., 2010, Boyko and Moewes, 2016] . On a également observé que le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente une ténacité à la rupture élevée, K<sub>IC</sub>  $\simeq$ 2,3 MPa·m<sup>1/2</sup>, similaire à celle du saphir [Shemkunas et al., 2004]. Malgré les avancées dans l'étude de ses propriétés, les rapports expérimentaux et théoriques précédents sur les modules d'élasticité du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont non seulement incohérents, mais présentent également des divergences systématiques : Ainsi, nous avons d'une part une valeur fiable du module de compressibilité volumique B<sub>0</sub>=295(5) GPa,  $\rho$ (P), mesurée par compression quasi-hydrostatique d'un échantillon en poudre jusqu'à 40 GPa [Somayazulu et al., 2000] (Tableau 3.2). Dans cette étude, la compression quasi-hydrostatique a été assurée en utilisant de l'argon solide comme milieu de transmission de pression (PTM), ce milieu transmetteur ayant été confirmé expérimentalement comme étant très mou [Marquardt et al., 2013, Raetz et al., 2019]. D'autre part, une valeur beaucoup plus basse de  $B_0=254(13)$  GPa a été obtenue à partir de seulement quatre points de données  $\rho(P)$  obtenus lors d'une compression non hydrostatique jusqu'à 90 GPa dans un PTM rigide, à savoir le MgO [Nishiyama et al., 2019] (Tableau 3.2). En conséquence, ces points de données  $\rho(P)$  présentaient une dispersion plus importante que les incertitudes expérimentales indiquées. Des calculs antérieurs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) prédisaient des valeurs de B<sub>0</sub> nettement inférieures à la valeur expérimentale B<sub>0</sub>=295 GPa, indépendamment de la méthode utilisée, approximation de la densité locale (LDA) ou approximation du gradient généralisé (GGA) (Tableau 3.3). De plus, la seule valeur expérimentale existante du module de cisaillement G<sub>0</sub>=124-129 GPa (Tableau 3.2), dérivée de tests de nano-indentation (NIT) [Shemkunas et al., 2004, Zerr, 2008], est beaucoup plus basse que les valeurs de  $G_0$  obtenues à partir de tous les précédents calculs DFT, prédisant des valeurs entre 169 GPa et 176 GPa (Tableau 3.3). La porosité de l'échantillon pourrait expliquer le faible G<sub>0</sub> expérimental, mais celle-ci n'a pas été mentionnée dans cette étude [Shemkunas et al., 2004], même s'il est bien connu que les produits durs synthétisés à des pressions élevées et à des températures largement supérieures à 1000 °C peuvent présenter une porosité élevée, allant jusqu'à p=0,23 [Bourguille et al., 2015, Zerr et al., 2010]. De plus, la fiabilité du module de cisaillement mesuré G<sub>0</sub> [Shemkunas et al., 2004] n'a pas pu être clarifiée en raison d'incohérences dans le traitement des données révélées ultérieurement. Ainsi, des mesures indépendantes de B<sub>0</sub> et G<sub>0</sub> du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, en particulier de ce dernier, sont essentielles pour comprendre les différences entre les valeurs calculées et expérimentales. De telles données sont également utilisées pour établir des relations entre les modules d'élasticité et la dureté d'une grande variété de matériaux en général, par exemple [Teter, 1998], et en particulier au sein de la famille des nitrures spinelles  $\gamma$ -M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> où M=Si, Ge ou Sn [Boyko and Moewes, 2016]. Comme mentionné précédemment, le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente non seulement des propriétés mécaniques avancées, mais c'est aussi un matériau optoélectronique prometteur : sa large bande interdite directe combinée à une grande énergie de liaison de l'exciton rend le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> adapté à la fabrication de LED UV avec une très haute efficacité de conversion de l'énergie électrique en lumière, même à très haute température [Feldbach et al., 2021]. Cela confère au  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> un avantage par rapport au GaN qui présente une bande interdite similaire de E<sub>g</sub>=3,39 eV mais une énergie de liaison de l'exciton De=26 meV beaucoup plus faible [Morkoc et al., 1994, Viswanath et al., 1998], car le rapport entre l'énergie de liaison de l'exciton et la température de fonctionnement définit l'efficacité de conversion d'énergie dans une LED [Museur et al., 2016]. On s'attend également à ce que le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente, comme cela a été proposé précédemment pour les composés oxydes ayant une structure spinelle (par exemple, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), une grande tolérance à l'irradiation par des particules énergétiques en raison d'un grand nombre de lacunes structurelles dans le sousréseau cationique [Sickafus et al., 2007, Sickafus et al., 2000].

B <sub>0</sub> (GPa)	G <sub>0</sub> (GPa)	Paramètre de	Méthode	Références
		maille a <sub>0</sub> (Å)	expérimentale	
295 (5)		8.2125(1)	EOS (PTM :	[Leinenweber et al., 1999]
			Argon solide)	[Somayazulu et al., 2000]
	124		NIT	[Shemkunas et al., 2004]
				[Zerr, 2008]
254(13)			EOS (PTM : MgO)	[Nishiyama et al., 2019]

TABLE 3.2 – B<sub>0</sub> expérimental et G<sub>0</sub> du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polycristallin et son paramètre de maille cubique, a<sub>0</sub>. LU : mesure par laser Ultrasonique, NIT : nano-indentation, et EOS : l'équation d'état expérimentale. PTM : milieu de transmission de pression.

B <sub>0</sub>	G <sub>0</sub>	a <sub>0</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>	А	Méthode	Références
(GPa)	(GPa)	(Å)	(GPa)	(GPa)	(GPa)			
220	169	8,288	368	146	223	2,01	GGA-PBE	[Luo et al., 2014]
230	173	8,267	387	151	224	1,90	GGA	[Xiang et al., 2018]
208	—	8,313			—		GGA	[Dong et al., 2000]
237	—	8,34	—	—	—	—	GGA-PBE	[Hu and Peslherbe, 2021]
242	176	8,168	395	165	235	2,04	LDA	[Dong et al., 2003]
269	—	8,211			—		LDA	[Ching et al., 2001]
260		8,18		—	—		LDA	[Shemkunas et al., 2004]
266	_	8,12						[Lowther, 2000]

TABLE 3.3 – Modules élastiques monocristallins  $C_{ij}$ ,  $B_0$ ,  $G_0$  (dérivés des valeurs  $C_{ij}$  à l'aide de l'approximation de Hill), et  $a_0$  du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prédits par la DFT.

Le tableau 3 présente les modules élastiques monocristallins  $C_{ij}$ ,  $B_0$ ,  $G_0$  (dérivés des valeurs  $C_{ij}$  à l'aide de l'approximation de Hill), et  $a_0$  de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prédits par la DFT impliquant soit l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les rapports de Zener, A=  $2.C_{44}/(C_{11}-C_{12})$ , utilisés pour quantifier l'anisotropie élastique des solides cubiques, sont également indiqués.

# 3.4 Bibliographie

- [Bourguille et al., 2015] Bourguille, J., Brinza, O., Tétard, F., Nikitin, S., and Zerr, A. (2015). Elastic moduli and hardness of  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> from nanoindentation measurements. *Europhysics Letters*, 111(1):18006. 50, 65
- [Boyko et al., 2010] Boyko, T., Bailey, E., Moewes, A., and McMillan, P. (2010). Class of tunable wide band gap semiconductors  $\gamma$ -(Ge<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 81(15):155207. 41, 42, 49
- [Boyko et al., 2013] Boyko, T., Hunt, A., Zerr, A., and Moewes, A. (2013). Electronic structure of spinel-type nitride compounds  $Si_3N_4$ ,  $Ge_3N_4$ , and  $Sn_3N_4$  with tunable band gaps : application to light emitting diodes. *Physical review letters*, 111(9):097402. 42, 49
- [Boyko and Moewes, 2016] Boyko, T. D. and Moewes, A. (2016). The hardness of group 14 spinel nitrides revisited. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 124(10) :1063–1066. 49, 50
- [Bundy et al., 1955] Bundy, F., Hall, H. T., Strong, H., and Wentorfjun, R. (1955). Man-made diamonds. *Nature*, 176(4471) :51–55. 45
- [Ching et al., 2001] Ching, W., Mo, S.-D., Tanaka, I., and Yoshiya, M. (2001). Prediction of spinel structure and properties of single and double nitrides. *Physical Review B*, 63(6):064102. 51
- [Ching et al., 2002] Ching, W.-Y., Mo, S.-D., Ouyang, L., Rulis, P., Tanaka, I., and Yoshiya, M. (2002). Theoretical prediction of the structure and properties of cubic spinel nitrides. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(1):75–80. 42
- [Dong et al., 2003] Dong, J., Deslippe, J., Sankey, O. F., Soignard, E., and McMillan, P. F. (2003). Theoretical study of the ternary spinel nitride system Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 67(9) :094104. 49, 51
- [Dong et al., 2000] Dong, J., Sankey, O. F., Deb, S. K., Wolf, G., and McMillan, P. F. (2000). Theoretical study of  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its high-pressure spinel  $\gamma$  phase. *Physical Review B*, 61(18):11979. 51
- [Feldbach et al., 2021] Feldbach, E., Zerr, A., Museur, L., Kitaura, M., Manthilake, G., Tessier, F., Krasnenko, V., and Kanaev, A. (2021). Electronic band transitions in  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Electronic Materials Letters*, 17 :315–323. 49, 50, 66
- [Gilbert et al., 2009] Gilbert, C. A., Smith, R., Kenny, S., Murphy, S., Grimes, R., and Ball, J. (2009). A theoretical study of intrinsic point defects and defect clusters in magnesium aluminate spinel. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(27) :275406. 41
- [He et al., 2001] He, H., Sekine, T., Kobayashi, T., and Kimoto, K. (2001). Phase transformation of germanium nitride (Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) under shock wave compression. *Journal of Applied Physics*, 90(9) :4403–4406. 49, 67

- [Hu and Peslherbe, 2021] Hu, H. and Peslherbe, G. H. (2021). Accurate mechanical and electronic properties of spinel nitrides from density functional theory. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(17):8927–8937. 51
- [John et al., 2002] John, P., Polwart, N., Troupe, C., and Wilson, J. (2002). The oxidation of (100) textured diamond. *Diamond and related materials*, 11(3-6) :861–866. 44
- [Kral et al., 1998] Kral, C., Lengauer, W., Rafaja, D., and Ettmayer, P. (1998). Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 265(1-2) :215–233. 45
- [Kruger et al., 1997] Kruger, M., Nguyen, J., Li, Y., Caldwell, W., Manghnani, M., and Jeanloz, R. (1997). Equation of state of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 55(6) :3456. 46
- [Leinenweber et al., 1999] Leinenweber, K., O'keeffe, M., Somayazulu, M., Hubert, H., Mc-Millan, P., and Wolf, G. (1999). Synthesis and structure refinement of the spinel, *γ*-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Chemistry–A European Journal*, 5(10) :3076–3078. 11, 47, 48, 51, 57
- [Lengauer, 2000] Lengauer, W. (2000). Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides. *Handbook of ceramic hard materials*, pages 202–252. 45
- [Lowther, 2000] Lowther, J. (2000). High-pressure phases and structural bonding of Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Physical Review B*, 62(1) :5. 51
- [Luo et al., 2014] Luo, Y., Cang, Y., and Chen, D. (2014). Determination of the finite-temperature anisotropic elastic and thermal properties of  $Ge_3N_4$ : A first-principles study. *Computational Condensed Matter*, 1:1–7. 51
- [Marquardt et al., 2013] Marquardt, H., Speziale, S., Gleason, A., Sinogeikin, S., Kantor, I., and Prakapenka, V. (2013). Brillouin scattering and x-ray diffraction of solid argon to 65 GPa and 700 K : Shear strength of argon at HP/HT. *Journal of Applied Physics*, 114(9). 50
- [Mishima, 2000] Mishima, O. (2000). Science and technology of boron nitride. *Electric Refractory Materials*. 44
- [Mo et al., 1999] Mo, S.-D., Ouyang, L., Ching, W., Tanaka, I., Koyama, Y., and Riedel, R. (1999). Interesting physical properties of the new spinel phase of  $Si_3N_4$  and  $C_3N_4$ . *Physical Review Letters*, 83(24) :5046. 42, 49
- [Morkoc et al., 1994] Morkoc, b. H., Strite, S., Gao, G., Lin, M., Sverdlov, B., and Burns, M. (1994). Large-band-gap SiC, III-V nitride, and II-VI ZnSe-based semiconductor device technologies. *Journal of Applied physics*, 76(3) :1363–1398. 50
- [Museur et al., 2016] Museur, L., Zerr, A., and Kanaev, A. (2016). Photoluminescence and electronic transitions in cubic silicon nitride. *Scientific Reports*, 6(1):18523. 42, 50
- [Nassau and Nassau, 1979] Nassau, K. and Nassau, J. (1979). The history and present status of synthetic diamond. *Journal of Crystal Growth*, 46(2):157–172. 44
- [Navrotsky, 1994] Navrotsky, A. (1994). Repeating patterns in mineral energetics. American Mineralogist, 79(7-8) :589–605. 41

- [Nishiyama et al., 2019] Nishiyama, N., Langer, J., Sakai, T., Kojima, Y., Holzheid, A., Gaida, N. A., Kulik, E., Hirao, N., Kawaguchi, S. I., Irifune, T., et al. (2019). Phase relations in silicon and germanium nitrides up to 98 GPa and 2400 C. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(4) :2195–2202. 49, 50, 51
- [Petzow and Herrmann, 2002] Petzow, G. and Herrmann, M. (2002). Silicon nitride ceramics. *High performance non-oxide ceramics II*, pages 47–167. 42
- [Raetz et al., 2019] Raetz, S., Kuriakose, M., Djemia, P., Nikitin, S. M., Chigarev, N., Tournat, V., Bulou, A., Lomonosov, A., Gusev, V. E., and Zerr, A. (2019). Elastic anisotropy and single-crystal moduli of solid argon up to 64 GPa from time-domain Brillouin scattering. *Physical Review B*, 99(22) :224102. 50, 64, 65
- [Ruddlesden and Popper, 1958] Ruddlesden, S. and Popper, P. (1958). On the crystal structure of the nitrides of silicon and germanium. *Acta Crystallographica*, 11(7) :465–468. 49
- [Schwarz et al., 2002] Schwarz, M., Zerr, A., Kroke, E., Miehe, G., Chen, I.-W., Heck, M., Thybusch, B., Poe, B. T., and Riedel, R. (2002). Spinel sialons. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(5):789–793. 42
- [Scotti et al., 1999] Scotti, N., Kockelmann, W., Senker, J., Trassel, S., and Jacobs, H. (1999). Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a tin (IV) nitride-syntheses and the first crystal structure determination of a binary tin-nitrogen compound. *ChemInform*, 30(47). 47, 48
- [Serghiou et al., 1999] Serghiou, G., Miehe, G., Tschauner, O., Zerr, A., and Boehler, R. (1999). Synthesis of a cubic Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase at high pressures and temperatures. *The Journal of chemical physics*, 111(10) :4659–4662. 47
- [Shemkunas et al., 2004] Shemkunas, M., Petuskey, W., Chizmeshya, A., Leinenweber, K., and Wolf, G. (2004). Hardness, elasticity, and fracture toughness of polycrystalline spinel germanium nitride and tin nitride. *Journal of materials research*, 19(5) :1392–1399. 46, 48, 49, 50, 51, 82, 83
- [Sickafus et al., 2000] Sickafus, K., Minervini, L., Grimes, R., Valdez, J., Ishimaru, M., Li, F., McClellan, K., and Hartmann, T. (2000). Radiation tolerance of complex oxides. *Science*, 289(5480) :748–751. 50
- [Sickafus et al., 2007] Sickafus, K. E., Grimes, R. W., Valdez, J. A., Cleave, A., Tang, M., Ishimaru, M., Corish, S. M., Stanek, C. R., and Uberuaga, B. P. (2007). Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides. *Nature materials*, 6(3) :217–223. 50
- [Sigalas et al., 2000] Sigalas, I., Caveney, R., and Bailey, M. (2000). Diamond materials and their applications. *Handbook of ceramic hard materials*, pages 478–572. 44
- [Somayazulu et al., 2000] Somayazulu, M., Leinenweber, K., Hubert, H., McMillan, P., and Wolf, G. (2000). High pressure-high temperature synthesis of spinel Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Science and Technology of High Pressure, Proceedings of AIRAPT*, 17 :663. 50, 51, 57

- [Teter, 1998] Teter, D. M. (1998). Computational alchemy : the search for new superhard materials. *MRS bulletin*, 23(1) :22–27. 50
- [Viswanath et al., 1998] Viswanath, A. K., Lee, J. I., Kim, D., Lee, C., and Leem, J. (1998). Exciton-phonon interactions, exciton binding energy, and their importance in the realization of room-temperature semiconductor lasers based on GaN. *Physical Review B*, 58(24) :16333. 50
- [Wentorf Jr, 1957] Wentorf Jr, R. (1957). Cubic form of boron nitride. *The Journal of Chemical Physics*, 26(4) :956–956. 45
- [Xiang et al., 2018] Xiang, H., Feng, Z., Li, Z., and Zhou, Y. (2018). Theoretical predicted high-thermal-conductivity cubic  $Si_3N_4$  and  $Ge_3N_4$ : promising substrate materials for high-power electronic devices. *Scientific reports*, 8(1):14374. 51
- [Zerr, 2008] Zerr, A. (2008). Comments on 'hardness, elasticity, and fracture toughness of polycrystalline spinel germanium nitride and tin nitride', by MP Shemkunas, WT Petuskey, AVG Chizmeshya, K. Leinenweber, and GH Wolf [j. mater. res. 19, 1392 (2004)] : Reestablishing of elastic moduli for  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of Materials Research*, 23(12) :3273–3274. 50, 51
- [Zerr et al., 2010] Zerr, A., Chigarev, N., Brenner, R., Dzivenko, D. A., and Gusev, V. (2010). Elastic moduli of hard c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from laser ultrasonic measurements. *physica status solidi* (*RRL*)–*Rapid Research Letters*, 4(12) :353–355. 50
- [Zerr et al., 2012] Zerr, A., Chigarev, N., Brinza, O., Nikitin, S. M., Lomonosov, A. M., and Gusev, V. (2012). Elastic moduli of  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, a tough self-healing material, via laser ultrasonics. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 6(12) :484–486. 30, 45, 46, 49
- [Zerr et al., 2002] Zerr, A., Kempf, M., Schwarz, M., Kroke, E., Göken, M., and Riedel, R. (2002). Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(1):86–90. 48
- [Zerr et al., 1999] Zerr, A., Miehe, G., Serghiou, G., Schwarz, M., Kroke, E., Riedel, R., Fueß, H., Kroll, P., and Boehler, R. (1999). Synthesis of cubic silicon nitride. *Nature*, 400(6742):340–342. 41, 46, 47, 48, 77
- [Zerr et al., 2006] Zerr, A., Riedel, R., Sekine, T., Lowther, J. E., Ching, W.-Y., and Tanaka, I. (2006). Recent advances in new hard high-pressure nitrides. *Advanced Materials*, 18(22):2933–2948. 41


# **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

## 4.1 Synthèse de $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### 4.1.1 Analyses structurales

L'échantillon a d'abord été examiné à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre et de la spectroscopie Raman.

### 4.1.1.1 Diffraction des Rayons X

Les motifs de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'une source à microfocalisation émettant un rayonnement Mo-K $\alpha$  focalisé sur un spot de moins de 200  $\mu$ m. Afin de maximiser les statistiques et ainsi détecter de possibles faibles quantités d'adjuvants, les mesures de DRX ont été effectuées en géométrie rasante avec un angle d'incidence d'environ 7°, (*nous ne pouvons malheureusement pas les présenter ici en raison de leur perte*). Cette approche a permis de détecter des phases contaminantes potentielles (par exemple, des résidus de  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de départ ou de GeO<sub>2</sub>) en quantités aussi faibles que 0,5 % en volume, mais aucune n'a été identifiée. À partir des motifs de DRX, nous avons déterminé le paramètre de maille cubique de notre  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, qui est a<sub>0</sub>=8.2048(6) Å, légèrement plus petit que la valeur initialement rapportée de a<sub>0</sub>=8.2125(1) Å [Leinenweber et al., 1999, Somayazulu et al., 2000]. À partir de la valeur de a<sub>0</sub> obtenue, nous avons déduit que la densité d'un échantillon idéalement densifié de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> était de  $\rho_0$ =6.585 g/cm<sup>3</sup>.

### 4.1.1.2 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été obtenus en utilisant un laser He-Ne ( $\lambda$ =632.78 nm). La Figure 4.1 montre le spectre Raman du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



FIGURE 4.1 – Spectre Raman de l'échantillon synthétisé.

Le spectre a montré la présence d'un seul composé avec des modes Raman actifs, qui correspondent au  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, similaire à ceux décrits précédemment dans la littérature [Deb et al., 2000].

#### 4.1.1.3 Microscopie électronique à Balayage

L'échantillon est ensuite observé par la microscopie électronique à balayage (MEB) afin de déterminer la porosité de l'échantillon (Figure 4.3-a). Au plus fort grossissement, et particulièrement sur les zones de fracture (Figure 4.3-b), le MEB révèle que l'échantillon est composé de grains d'une taille de l'ordre de 200 nm.

Nous avons observé la présence d'une faible quantité de pores de dimensions inférieures à  $0,2 \mu m$  répartis sur toute la surface de l'échantillon.

#### 4.1.1.4 Etude de la porosité

Nous avons utilisé le logiciel Adobe Photoshop afin d'examiner la porosité de l'échantillon pour une dizaine d'images prises par le MEB tout le long de l'échantillon, la Figure 4.4 montre un exemple de la procédure suivie. L'image est d'abord transformée en une image binaire (pixels noirs ou blancs), les pores apparaissant en noir et le matériau dense en blanc.

Le logiciel utilisé donne alors le pourcentage de pixels noirs dans l'image, qui est égal à la valeur de la porosité : (7283 / 743424) = 0,0098, soit 0,98% dans le cas de la figure 4.4.



Observed frequency (cm <sup>-1</sup> )	Calculated frequency (cm <sup>-1</sup> )	Symmetry	
325	245	T <sub>2e</sub>	
472	467	E	
e 593	576	T <sub>2g</sub>	
- 730	710	T <sub>2g</sub>	
I 858	830	A <sub>1g</sub>	

FIGURE 4.2 – Spectre Raman du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Deb et al., 2000].



FIGURE 4.3 – Images MEB de l'échantillon de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : (a) image de la surface polie de l'échantillon prise avec un grossissement de 13,31k où des pores d'une taille inférieure à 0,2  $\mu$ m peuvent être observés en faible quantité; (b) image d'une zone fracturée, prise avec un grossissement de 20k, montrant les grains du matériau examiné.



FIGURE 4.4 – Etude de la surface par un logiciel d'analyse d'image, les pores sont représentés par des pixels noirs.

La binarisation sur l'ensemble des images a permis de déterminer la valeur moyenne de la porosité qui est égale à p=0,026(3), soit 2,6(3) %. Grâce à cette valeur, nous allons pouvoir calculer les modules élastiques de l'échantillon dense.

### 4.1.2 Caractérisations mécaniques

### 4.1.2.1 Laser ultrason (LU)

Pour mesurer les vitesses des ondes longitudinales et de Rayleigh V<sub>L,p</sub> et V<sub>R,p</sub> respectivement de notre échantillon  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (l'indice p signifie poreux et l'indice 0 signifie dense), nous avons utilisé le dispositif de LU décrit précédemment. L'arrivée des impulsions acoustiques à une distance prédéfinie d du faisceau de pompe était détectée à l'aide d'un laser sonde (Coherent, Verdi 2W,  $\lambda$ =532 nm, puissance d'environ 50 mW) dont le faisceau était focalisé sur un spot de 5  $\mu$ m de diamètre sur la surface de l'échantillon. Le temps d'arrivée d'une impulsion acoustique, t, à une distance d était déterminé en appliquant la méthode du couteau qui enregistre la déviation du faisceau laser sonde (réfléchi par la surface de l'échantillon) lorsque l'impulsion acoustique traverse le spot du laser sonde (Figure 4.5). À partir de chaque temps t, déterminé à l'aide d'un oscilloscope (LeCroy SDA18000, bande passante de 18 GHz), nous avons dérivé la durée de propagation d'une impulsion acoustique,  $\Delta t$ , sur une distance d modifiée par un système de positionnement calibré par incréments de 5,35  $\mu$ m.

Nous avons clairement identifié des signaux forts dus à l'arrivée des RW et des signaux faibles dus à la présence de LW, dont l'amplitude diminuait rapidement avec d. L'amplitude du LW n'a pas pu être amplifiée au-delà du niveau montré dans la Figure 4.5-a. Elle présente les signaux photoacoustiques enregistrés à la surface de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour les distances pompe-sonde d'allant d'environ 19  $\mu$ m (signal supérieur) à environ 67  $\mu$ m par incréments de 5,35  $\mu$ m. Les signaux étaient dominés par l'arrivée des ondes RW, mais des



FIGURE 4.5 – Mesures des vitesse des ondes acoustiques par laser ultrason : (a) Signaux photoacoustiques enregistrés à la surface de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (b) Distance de propagation d'une onde LW (cercles) ou d'une onde RW (carrés), d, en fonction du temps nécessaire  $\Delta t$ .

ondes LW faibles (indiquées par \*) ont également été détectées. L'insert montre l'arrivée des ondes LW avec un agrandissement plus important car une augmentation supplémentaire de l'énergie de l'impulsion de pompe entraînait une ablation plus importante du matériau de l'échantillon uniquement. Sur la Figure 4.5-b, les lignes pleines représentent les ajustements linéaires des données expérimentales dont les pentes ont fourni les valeurs des vitesses des deux ondes acoustiques pour les RW et les LW, nous avons mesuré  $V_{L,p}$  = 4,87(5) km/s et  $V_{R,p}$  = 9,2(3) km/s, respectivement.

#### 4.1.2.2 Modules élastiques

A partir des valeurs des vitesses des ondes longitudinales et de Rayleigh, nous pouvons obtenir la valeur de la vitesse de l'onde transversale par l'équation suivante [Leggett, 1960] :

$$\left(V_T^2 - \frac{V_R^2}{2}\right)^2 = \frac{V_T^3}{V_L} \sqrt{V_L^2 - V_R^2} \sqrt{V_T^2 - V_R^2}$$
(4.1)

Nous avons obtenu une vitesse d'onde sonore transversale (TW) de  $V_{T,p} = 5,29(8)$  km/s. Les valeurs expérimentales de  $V_{T,p}$  et  $V_{L,p}$  ont ensuite été utilisées pour obtenir les modules élastiques isotropes  $B_p=304(43)$  GPa et  $G_p=179(6)$  GPa de notre échantillon polycristallin de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ayant une porosité faible mais non négligeable. Pour ce faire, nous avons utilisé les relations bien connues entre les vitesses du son, les modules élastiques et la densité de l'échantillon décrites au chapitre précédent, où la densité réelle de l'échantillon  $\rho_p=6.414$ 



FIGURE 4.6 – Spectres de diffusion Brillouin (BLS) mesurés pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: (a) spectre collecté dans une région basse fréquence pour un angle d'incidence de  $\theta$ =55°; (b) un spectre collecté dans une large plage de fréquences pour un angle d'incidence de  $\theta$ =25°.

g/cm<sup>3</sup> a été déterminée en utilisant l'expression  $\rho_p$ =(1-p) $\rho_0$ , où p=0.026(3), et  $\rho_0$ =6.585 g/cm<sup>3</sup> est la densité de notre  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sans pores, cette valeur étant dérivée des mesures de diffraction des rayons X. Ensuite, le coefficient de Poisson et le module de Young de notre  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> poreux ont été calculés respectivement  $v_p$ =0.25(3) et E<sub>p</sub>=450(18) GPa. Afin de déterminer les modules élastiques du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dense (B<sub>0</sub>, G<sub>0</sub>,  $v_0$ , E<sub>0</sub>) à partir des valeurs mesurées de B<sub>p</sub>, G<sub>p</sub>,  $v_p$  et E<sub>p</sub>, nous avons appliqué l'approche de Hashin-Shtrikman [Hashin and Shtrikman, 1962] :

$$B_p = \frac{(1-p)B_0}{1+p\frac{3B_0}{4G_0}} \tag{4.2}$$

$$G_p = \frac{(1-p)G_0}{1+p\frac{8-10v_0}{7-5v_0}} \tag{4.3}$$

Nous avons ainsi obtenu B<sub>0</sub>=322(44) GPa, G<sub>0</sub>=188(7) GPa, v<sub>0</sub>=0.25(4) et E<sub>0</sub>=472(19) GPa.

En utilisant ces modules, nous avons obtenu  $V_{L,0} = 9.3(4)$  km/s,  $V_{R,0} = 4.92(10)$  km/s et  $V_{T,0} = 5.34(9)$  km/s pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dense (p=0).

#### 4.1.2.3 Mesures BLS et calculs DFT

Nous avons effectué des mesures classiques de diffusion Brillouin (BLS) sur le même échantillon de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure 4.6). RW et LW représentent respectivement l'onde de surface Rayleigh et l'onde longitudinale en volume.

Nous les avons comparées aux résultats obtenus à l'aide de la technique LU, et avons déduit l'indice de réfraction **n** du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dans la plage de basses fréquences, nous avons pu détecter des pics de diffusion Brillouin correspondant aux ondes de surface Rayleigh



FIGURE 4.7 – Bandes de phonons du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> calculées à l'aide d'une supercellule 3×3×3 et de la méthode des déplacements finis.

(Figure 4.6) dont la vitesse  $V_R$  peut être déterminée à partir de la fréquence du pic  $f_R$  sans connaître l'indice de réfraction du matériau de l'échantillon :

$$f_R = 2 \cdot V_R \cdot \frac{\sin(\theta)}{\lambda_0} \tag{4.4}$$

où  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau laser d'excitation et  $\lambda_0$ =532 nm est la longueur d'onde du laser. Ainsi, la vitesse V<sub>R</sub> obtenue dans les mesures de diffusion Brillouin peut être directement comparée à celle obtenue à l'aide des mesures LU décrites ci-dessus. Nos spectres de diffusion Brillouin, collectés pour plusieurs angles  $\theta$ , ont donné V<sub>R</sub> = 4,42(3) km/s, ce qui est environ 10 % en dessous de la valeur V<sub>R,0</sub> = 4,92(10) km/s obtenue par la technique LU. Cette différence ne peut pas être expliquée par la dispersion des bandes de phonons acoustiques du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, même si une impulsion acoustique dans les mesures LU est une superposition d'ondes acoustiques avec des fréquences bien inférieures à 1 GHz, par exemple [Hammersley et al., 1996], tandis que les phonons acoustiques sondés par la technique de diffusion Brillouin ont des fréquences de 1 à 2 ordres de grandeur supérieures.

Nos calculs DFT montrent des courbes de dispersion des phonons acoustiques, f(k), du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Figure 30), leurs pentes sont linéaires dans la plage de fréquences entre 1 GHz et 100 GHz, ce qui couvre celles des mesures LU et de diffusion Brillouin.

C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	B <sub>0</sub> (GPa)	G <sub>0</sub> (GPa)	a <sub>0</sub> (Å)	А	méthode
346	143	201	211	153(8)	8.309	1.98	GGA-PBE
377	160	226	232	169(10)	8.228	2.08	GGA-PBEsol
435	184	241	267	186(10)	8.207	1.92	GGA-PBEsol-h
387	178	214	248	160(10)	8.196	2.05	META-GGA
431	170	248	257	192(10)	8.204	1.91	HSE06 + PBE-h
402	168	235	246	178(10)	8.178	2.01	LDA
392	159	232	237	176(10)	8.204*	1.99	LDA

\* le paramètre maille a été fixé pour être égal à notre valeur expérimentale

TABLE 4.1 – Modules élastiques monocristallins  $C_{ij}$ ,  $B_0$ ,  $G_0$  de notre échantillon de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (dérivés des valeurs  $C_{ij}$  à l'aide de l'approximation de Hill), et  $a_0$  de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> prédits par la DFT.

D'autre part, la différence de valeurs de  $V_R$  entre les mesures LU et BLS peut s'expliquer, du moins partiellement, par une forme asymétrique des pics BLS due à l'anisotropie élastique du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'asymétrie des pics BLS causée par l'anisotropie élastique et son influence sur les valeurs de  $V_L$  et  $V_T$  récupérées des solides cubiques polycristallins ont été récemment observées [Raetz et al., 2019] et examinées en détail ailleurs [Xu et al., 2021]. Il a été démontré que les valeurs de  $V_L$  et  $V_T$  dérivées des pics BLS sont surestimées si le rapport d'anisotropie de Zener A dépasse l'unité, comme c'est le cas pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Tableau 4.1).

Afin d'estimer l'influence de l'anisotropie élastique sur l'asymétrie du pic RW dans nos mesures BLS, nous avons suivi la procédure analogue à celle développée pour les LWs et TWs [Xu et al., 2021] : nous avons modélisé la forme du pic BLS dans la plage de fréquence/vitesse des RWs en deux étapes.

La première étape consistait à obtenir un spectre pour un milieu monocristallin semiinfini de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dont la surface est perpendiculaire à une direction arbitraire par rapport aux axes cristallins et où une onde sonore se propage le long de la surface dans une direction arbitraire. La deuxième étape consistait à additionner tous les spectres pour obtenir le spectre résultant pour un ensemble de cristaux indépendants et orientés de manière aléatoire de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nous avons utilisé nos C<sub>*ij*</sub> théoriques calculés en utilisant la fonctionnelle PBSsol en combinaison avec des pseudopotentiels PAW standard et hard calculés précédemment. La première fonctionnelle a conduit au rapport de Zener le plus élevé, tandis que la deuxième a fourni des valeurs de B<sub>0</sub> et G<sub>0</sub> (Tableau 4.1) se rapprochant au mieux de celles de nos expériences LU (Tableau 4.2). La largeur de raie due à la résolution du spectromètre a été introduite dans cette modélisation grâce à une partie imaginaire de la fréquence de l'onde sonore : pour toute fréquence f<sub>B</sub> dans la plage considérée de 10-15 GHz (Figure 4.6), la fréquence complexe était représentée par f<sub>B,I</sub> = f<sub>B</sub>+i·f<sub>B</sub>/100. Les modèles calculés des profils de pic RW sont présentés dans la figure 4.8, où l'échelle de fréquence est convertie en échelle de vitesse du son afin de pouvoir être comparée à la vitesse

B <sub>0</sub> (GPa)	G <sub>0</sub> (GPa)	a <sub>0</sub> (Å)	méthode
322(44)	188(7)	8.2048(6)	LU

TABLE 4.2 – Modules élastiques obtenus par LU du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

 $V_R$ (Hill) calculée à l'aide de B<sub>0</sub> et G<sub>0</sub> isotropes dérivés des mêmes ensembles de C<sub>ii</sub> théoriques en utilisant l'approximation de Hill [Sandercock, 1970]. Comme on peut le voir dans la comparaison, la position du pic BLS modélisé des RW, définie comme le milieu de sa largeur à mi-hauteur (FWHM), V<sub>R</sub>(BLS), est décalée vers une vitesse inférieure par rapport à  $V_R$ (Hill). Ceci est contraire à l'influence de l'anisotropie élastique sur les pics BLS des LWs et TWs des solides cubiques avec A>1 [Bourguille et al., 2015]. Il est important de noter que la différence  $\delta V_R = V_R$ (Hill) -  $V_R$ (BLS) est similaire à celle entre les valeurs  $V_R$  que nous avons obtenues dans nos mesures LU et BLS. Comme prévu,  $\delta V_R/V_R$ (Hill) diminue avec une diminution de A et le taux de variation est significatif : une diminution de A de 2,08 à 1,92 entraîne une diminution de  $\delta V_R/V_R$ (Hill) de 6,2% à 5,5%. Ainsi, la différence d'environ 10% entre les valeurs  $V_R$  obtenues à l'aide des techniques LU et BLS peut en effet être attribuée, au moins en partie, à l'asymétrie des pics BLS des RWs collectés à partir d'un échantillon polycristallin isotrope de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Il convient également de mentionner que les calculs DFT semblent sous-estimer significativement l'anisotropie élastique lorsque A>1 [Raetz et al., 2019]. Par conséquent, la véritable valeur de  $\delta V_R/V_R$ (Hill) pourrait être plus grande que celle estimée à l'aide de nos C<sub>ii</sub> théoriques et donc plus proche de celle observée.

Nous avons également effectué des mesures BLS dans une large plage de fréquences et un fort pic avec une fréquence  $f_{L,0}$ =86.42(1) GHz, attribué à une onde longitudinale (LW), a été détecté (Figure 4.6). V<sub>L,0</sub> associée à ce pic est liée à la fréquence de Brillouin selon l'équation bien connue :

$$f_{L,0} = 2 \cdot V_{L,0} \cdot \frac{n}{\lambda_0} \tag{4.5}$$

où n est l'indice de réfraction du matériau de l'échantillon. En utilisant cette équation, nous trouvons pour le produit n·V<sub>L,0</sub> une valeur de 22.99(3) km/s. En utilisant V<sub>L,p</sub> = 9.2(3) km/s obtenu à partir de nos mesures LU et en omettant tout type de correction (par exemple, l'anisotropie élastique), nous avons obtenu n=2.5(1). Contrairement à V<sub>R</sub>, l'application des corrections décrites ci-dessous en raison de la porosité et de l'anisotropie élastique n'a pas changé de manière significative la valeur expérimentale de n : comme déjà mentionné ci-dessus, le pic BLS des ondes longitudinales (LW) dans un solide cubique polycristallin élastiquement anisotrope devrait également être asymétrique : pour A>1, son centre de masse (ou FWHM) se déplace vers des fréquences/vitesses plus élevées, par rapport à V<sub>L</sub> déterminée en utilisant l'approximation de Hill [Xu et al., 2021], et se rapproche de V<sub>L</sub>(110), la vitesse des LW dans un monocristal le long de la direction cristallographique  $\langle 110 \rangle$  :



FIGURE 4.8 – Modèles calculés des profils de pic RW. (a) GGA-PBEsol et (b) GGA-PBEsol-h.

$$V_L \langle 110 \rangle = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho}} \tag{4.6}$$

En substituant les C<sub>ij</sub> théoriques calculés à l'aide des fonctionnels PBEsol et PBEsolh (Tableau 4.1) dans l'équation nous obtenons respectivement  $V_L(110)=8.67$  km/s et  $V_L(110)=9.14$  km/s. Les B<sub>0</sub> et G<sub>0</sub> théoriques correspondant aux deux ensembles de C<sub>ii</sub> conduisent à  $V_{L,0}$ =8.33 km/s et  $V_{L,0}$ =8.84 km/s respectivement. Ainsi, pour A=2.08 et A=1.92, les mesures BLS devraient surestimer la vitesse des ondes longitudinales (LW) de 4.1% et 3.3% respectivement. En utilisant cette dernière valeur, nous avons corrigé le produit n·V<sub>L,0</sub> de la mesure BLS à 22.23(3) km/s. En utilisant  $V_{L,0}$ =9.3(4) km/s à partir de nos mesures LU, corrigées pour la porosité, nous avons déterminé l'indice de réfraction de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à n=2.4(1). Cette valeur expérimentale (à  $\lambda$ =532 nm) est très similaire à notre valeur théorique n=2.46 dérivée de la dépendance  $n(\lambda)$  calculée dans la plage visible de la lumière (Figure 4.9). La Figure 4.9 montre également notre dépendance calculée du coefficient d'absorption de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la longueur d'onde de la lumière,  $\kappa(\lambda)$ . Cette dépendance prédit la transparence de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à  $\lambda$  >360 nm, ce qui correspond à une énergie photonique de  $h \cdot v=3.44$  eV, en accord avec la largeur de bande mesurée spectroscopiquement de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de Eg=3.65(5) eV, confirmée expérimentalement comme étant directe [Feldbach et al., 2021b]. Ainsi, à la fois nos mesures et nos calculs indiquent que l'indice de réfraction de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est très élevé et proche de celui du diamant et du nitrure de gallium (GaN), qui sont respectivement rapportés à n<sub>diamant</sub>=2.42 [Wilks and Wilks, 1991]



FIGURE 4.9 – Dépendances en fonction de la longueur d'onde de (a) l'indice de réfraction,  $n(\lambda)$ , et (b) du coefficient d'absorption,  $\kappa(\lambda)$ , de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

et n<sub>*GaN*=</sub>2.37 [Yu et al., 1997] pour la même longueur d'onde de la lumière  $\lambda_L$ =532 nm. Ce résultat rend  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> intéressant pour des applications optiques avancées où un indice de réfraction élevé combiné à une grande dureté, une stabilité thermique dans l'air et la possibilité d'usinage à l'aide d'outils en diamant sont requis. Comme déjà mentionné ci-dessus,  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est en effet moins dur que le diamant mais peut supporter des températures jusqu'à 700 °C [He et al., 2001].

Les dépendances théoriques (lignes solides) ont été obtenues à partir de nos calculs DFT basés sur la fonctionnelle HSE06. Le cercle plein montre notre valeur expérimentale de n à  $\lambda$ =532 nm, obtenue à partir des résultats combinés des mesures LU et BLS.

#### 4.1.2.4 Nanoindentation

Des essais de nanoindentation ont été réalisés avec un identeur de type Berkovich, produisant donc des empreintes triangulaires (Figure 4.10).

Un grand nombre de mesures ont été effectuées sur le même échantillons, de manière similaire à ce qui était présenté pour le  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans la description de la méthode (Figure 2.9).



FIGURE 4.10 – Empreinte de nanoindentation sur le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



FIGURE 4.11 – Essais de nanoindentation sur le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

De l'ensemble de ces essais, des courbes représentant la charge nécessaire, exprimée en mN, en fonction de la pénétration, exprimée en nm, peuvent être tirées (Figure 4.11).

L'exploitation de ces courbes nous permet de déterminer, à chaque point de ces courbes, une valeur du module d'Young E et de la dureté, exprimés en GPa. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la Figure 4.12.



FIGURE 4.12 – Module d'Young et dureté tirés des essais de nanoindentation sur le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Une valeur « moyenne » de ces deux paramètres peut être tirée de ces courbes et nous avons donc :

$$E_{\gamma - Ge_3N_4} = 474,06 \, GPa \tag{4.7}$$

et

$$H_{\gamma - Ge_3N_4} = 35,87 \, GPa \tag{4.8}$$

A partir des résultats de la nanoindentation, il est également possible de déterminer la ténacité de ce matériau, car aux coins de la pyramide naissent généralement des fissures, à l'aide de la formule suivante [Johanns et al., 2013, Sebastiani et al., 2015, Pharr et al., 1993] :

$$K_{IC} = \alpha \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \left(\frac{L}{c^{3/2}}\right)$$
(4.9)

où  $\alpha$ =0,016 est une constante sans dimension, *L* est la charge maximale appliquée, et *c* est la longueur moyenne des fissures, mesurée à partir du centre de l'indentation de la pyramide [Harding et al., 1994].

Cependant, les fissures restent peu visibles lors de l'observation de l'échantillon au microscope électronique (Figure 4.13-a), et la mesure précise de leurs longueur est essentielle pour minimiser l'erreur sur la valeur de la ténacité. Afin d'augmenter le contraste, nous avons procédé à une gravure aux ions Ar<sup>+</sup> afin de révéler les structures et défauts internes du matériau. Ainsi, la Figure 4.13-b présente l'image de la surface de l'échantillon après gravure, où on peut observer beaucoup plus nettement les fissures produites par la nanoindentation.



FIGURE 4.13 – Empreinte de nanoindentation du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant (a) et après gravure de la surface de l'échantillon aux ions Ar<sup>+</sup> (b).

Avec une longueur moyenne des fissures de 7,5  $\mu$ m, nous obtenons la valeur de ténacité suivante :

$$K_{IC,\gamma-Ge_3N_4} = 2,06 MPa \cdot m^{1/2} \tag{4.10}$$

### 4.1.3 Conclusion

Nous avons investigué les propriétés élastiques de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à la fois expérimentalement, en utilisant les techniques du laser ultrason et de la spectroscopie Brillouin, et théoriquement, en utilisant des calculs DFT. Nous avons mesuré les vitesses du son des RW et des LW pour notre échantillon polycristallin à faible porosité,  $V_{R,p}$  et  $V_{L,p}$ , et avons déterminé les modules élastiques isotropes  $B_p$  et  $G_p$ . En appliquant l'approche de Hashin-Shtrikman, nous avons obtenu B<sub>0</sub>=322(44) GPa et G<sub>0</sub>=188(7) GPa pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polycristallin dense. L'erreur significative dans B<sub>0</sub> s'explique par les faibles amplitudes des signaux LW dans nos mesures d'ultrasons laser. Néanmoins, cette valeur est en accord, dans les incertitudes expérimentales, avec B<sub>0</sub> obtenu à partir de la mesure de l'équation d'état lors de la compression quasi-hydrostatique. Tous les précédents calculs DFT, y compris ceux effectués dans cette étude, sous-estimaient B<sub>0</sub>, mais l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBEsol-hard PAW a donné le moins de désaccord. Notre valeur expérimentale G<sub>0</sub> dépasse d'environ 1,5 fois le résultat expérimental précédent dérivé de tests de nano-indentation. Cette différence pourrait être due à la présence de porosité dans l'échantillon  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> précédemment examiné. La porosité peut être significative dans les matériaux durs, allant jusqu'à 23%, même s'ils sont synthétisés à des pressions et des températures élevées. La plupart des valeurs G<sub>0</sub> calculées dans cette étude et précédemment étaient sous-estimées, mais beaucoup moins significativement que  $B_0$ . Cependant, la valeur  $G_0$ =186(10) obtenue à partir de nos calculs DFT basés sur la fonctionnelle GGA-PBEsol-hard PAW correspondait parfaitement à nos mesures. Étant donné que cette fonctionnelle prédisait également bien

le paramètre de réseau cubique, elle semble fournir la description la plus fiable du comportement élastique de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La comparaison des valeurs V<sub>R,0</sub> mesurées à l'aide des techniques d'ultrasons laser et de la spectroscopie de Brillouin a confirmé l'anisotropie élastique de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec A>1, comme prédit dans les calculs DFT. L'anisotropie a conduit à une forme asymétrique des pics BLS, ce qui a entraîné une sous-estimation de V<sub>R,0</sub>. Une telle différence dans les vitesses du son, obtenues à l'aide des deux techniques, peut potentiellement être utilisée pour estimer expérimentalement l'anisotropie élastique et, éventuellement, même récupérer C<sub>ij</sub> des composés disponibles uniquement sous forme d'échantillons polycristallins. Le principal défi ici est la collecte de pics BLS de très bonne qualité avec des allures bien définies. En combinant nos résultats d'ultrasons laser et de spectroscopie de Brillouin pour V<sub>L,0</sub>, nous avons déterminé l'indice de réfraction du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dense à n=2.4(1). Cette valeur classe le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans la catégorie des matériaux à indice de réfraction très élevé transparents pour la lumière visible, tels que le diamant, le GaN ou le TiO<sub>2</sub> ayant une structure anatase.

## **4.2** Caractérisations de $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Le  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tient une place assez particulière au sein de cette étude, à deux titres différents. Tout d'abord, cet échantillon n'a pas été synthétisé par nos soins, mais au sein d'une collaboration internationale. Ensuite, c'est le seul échantillon a avoir été soumis à une irradiation afin de tester son comportement en environnement extrême. Les résultats présentés ici consistent donc dans les caractérisations de cet échantillon que nous avons effectuées.

L'échantillon polycristallin de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de 3 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur a été synthétisé au Japon dans une presse multi-enclume à une pression de 15 GPa et une température de 1700°C [Nishiyama et al., 2017]. L'échantillon était partiellement fritté et translucide ou transparent à la lumière visible après polissage. Il a été monté dans un support fixe en acier inoxydable pour les différentes mesures (Figure 2.9).

Cet échantillon a été découpé dans le sens de sa hauteur pour obtenir deux échantillons (échantillon 1a et échantillon 1b) d'une hauteur d'environ 0,3 mm dont les surfaces ont été polies mécaniquement à 0,25  $\mu$ m. Les mesures ont été effectuées sur la surface externe (c'est-à-dire la surface qui était en proximité de la capsule en platine lors de la synthèse) et sur la surface interne (c'est-à-dire la surface intérieure qui était proche du cœur de l'échantillon 1a et l'échantillon 1b, respectivement, afin de pouvoir observer de possibles inhomogénéités au sein de l'échantillon.

### 4.2.1 Nanoindentation

Les études de nanoindentation ont été réalisées à l'aide d'un nanoindenteur XP (MTS, Oak Ridge, TN, USA) équipé d'un indenteur Berkovich, avec une profondeur d'indentation de 1  $\mu$ m et une charge appliquée d'environ 700 mN. Une série de 7 rangées, chacune comportant 26 nanoindentations (avec un pas de 110  $\mu$ m) à travers le diamètre a été obtenue.



FIGURE 4.14 – Mesure du module d'Young au cours de l'un des essais de nanoindentation de l'échantillon 1a du  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Le module d'Young réduit,  $E_r$ , et la dureté, H, ont été déterminés à l'aide de la méthode d'Oliver-Pharr (OP) et de la méthode de la rigidité de contact (CSM, Continuous Stiffness Measurement). L'analyse utilisant la méthode OP n'a cependant pas été retenue en raison d'une possible erreur expérimentale liée à une instabilité du porte-échantillon dans l'échantillon 1a (confirmée par une modulation importante de  $E_r$ ). De même que précédemment, la mesure du module d'Young (Figure 4.14) et de la dureté peut être effectuée au cours de l'essai de nanoindentation dont on peut tirer une valeur moyenne.

Dans l'échantillon 1b,  $E_r$  et H augmentent vers la périphérie de l'échantillon, tandis qu'une variation négligeable est observée dans l'échantillon 1a (Figure 4.15). Un module de Young moyen de 620(42) GPa et 680(47) GPa a été obtenu pour les échantillons 1a et 1b, respectivement, en utilisant donc la technique CSM.

### 4.2.2 Spectroscopie Raman

Pour comprendre la source de cette variation des propriétés mécaniques, nous avons tout d'abord utilisé la spectroscopie Raman pour déterminer la contribution des impuretés (Figure 4.16), cette figure démontrant que la phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est présente dans notre échantillon, particulièrement loin des bords de celui-ci.

Afin de quantifier la variation de la quantité de phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nous avons représenté le rapport entre l'aire sous le pic situé à 208 cm<sup>-1</sup>, signature de la phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et l'aire sous le pic situé à 520 cm<sup>-1</sup>, pic principal de la phase  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Figure 4.17. Les études Raman montrent ainsi que l'échantillon 1a présente une concentration plus élevée de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par



FIGURE 4.15 – Variation du module d'Young et de la dureté à travers le diamètre dans les échantillons 1a et 1b du  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les lignes en pointillés sont un guide visuel. Les données de chacun des points sont des moyennes sur les 7 rangées mesurées. La distance entre les pas de nano-indentation est d'environ 110  $\mu$ m.



FIGURE 4.16 – Spectres Raman de l'échantillon 1b en fonction de la position sur le diamètre.



FIGURE 4.17 – Evolution de la quantité de phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la position sur le diamètre.

rapport à l'échantillon 1b. De plus, la quantité de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est plus élevée au centre de ces échantillons, mais cette mesure reste purement qualitative et ne permet pas de quantifier la fraction de phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 4.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X, par l'intermédiaire de l'affinement de Rietveld, nous permet d'effectuer une mesure quantitative. Un exemple de diffractogramme est donné sur la Figure 4.18. Nous avons ainsi pu déterminer que, au centre de l'échantillon, la quantita de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est de 2,7% pour l'échantillon 1a, et de 1,3% pour l'échantillon 1b. Comme attendu, ces pourcentages sont significativement plus faibles en périphérie de l'échantillon, avec 2,1% pour l'échantillon 1a, et 0,9% pour l'échantillon 1b.

La diffraction des rayons X révèle cependant la présence plus problématique d'une phase que nous n'avons pas pu identifier, et qui se manifeste par la présence de pics supplémentaires : un doublet autour des angles  $2\theta \approx 19-20^\circ$ , un pic à  $2\theta \approx 22,5^\circ$  et un pic à  $2\theta \approx 32,2^\circ$ .

### 4.2.4 Microscopie électronique

La microscopie électronique à balayage a été utilisée, combinée à l'analyse d'image (Figure 4.4) afin de déterminer la porosité de nos deux échantillons. L'échantillon 1a présente donc une porosité plus importante que l'échantillon 1b, et les deux échantillons sont significativement plus denses au voisinage des parois, plus poreux au centre.



FIGURE 4.18 – Affinement de Rietveld permettant l'estimation de la quantité de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans le  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Nous montrons donc une très bonne corrélation entre l'ensemble de ces analyses. Dans l'ensemble de nos mesures, l'échantillon 1b est plus dense, plus pauvre en  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, possède un module d'Young plus important et une dureté plus élevée que l'échantillon 1a; et pour chaque échantillon, la périphérie de l'échantillon est plus pauvre en  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, moins poreuse. On pourrait également ajouter que, toujours à la périphérie des échantillons, le module d'Young et la dureté sont plus élevés, mais ceci n'est perceptible que pour l'échantillon 1b, probablement parce que pour l'échantillon 1a la porosité et/ou la quantité de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sont déjà trop importantes en périphérie pour que leur variation induise un effet mesurable.

#### 4.2.5 Propriétés mécaniques

De même que ce que nous avions obtenus pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, les courbes de nanoindentation nous permettent d'extraire des propriétés mécaniques de notre matériau :

$$E_{\gamma-Si_3N_4} = 625, 12 \, GPa \tag{4.11}$$

$$H_{\gamma-Si_3N_4} = 41,06 \, GPa \tag{4.12}$$



FIGURE 4.19 – Estimation de la porosité par microscopie électronique à balayage et analyse d'image dans les échantillons de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



FIGURE 4.20 – Empreinte de nanoindentation du  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avant (a) et après gravure de la surface de l'échantillon aux ions Ar<sup>+</sup> (b).

De même que précédemment, pour pouvoir déterminer précisément la longueur des fissures, nous procédons au préalable à la gravure de l'échantillon par des ions  $Ar^+$  (Figure 4.20).

Avec une longueur moyenne des fissures de 6,8  $\mu m$ , nous obtenons la valeur de ténacité suivante :

$$K_{IC,\gamma-Si_3N_4} = 2,55 MPa \cdot m^{1/2}$$
(4.13)

### 4.2.6 Irradiation

L'une des surfaces de l'échantillon a été soumise à un rayonnement ionisant d'ions He<sup>+</sup> d'une énergie de 150 keV, avec une dose totale de  $10^{17} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Cette irradiation a été effectuée au sein de l'Accelerator Lab de l'université d'Helsinki, et les résultats de cette étude ont été publiés, partiellement avec mes analyses [Feldbach et al., 2021a].

#### 4.2.6.1 Spectrocopie Raman

La Figure 4.21 présente les spectres Raman obtenus au cours de ce travail en utilisant un laser rouge ( $\lambda$ =632,8 nm) et un laser bleu ( $\lambda$ =472 nm), dans laquelle nous avons rajouté la figure publiée dans [Feldbach et al., 2021a], obtenue avec un laser vert ( $\lambda$ =514 nm).

Ces spectres Raman sont dominés par la présence de deux bandes très intenses à 524 et 847 cm<sup>-1</sup>, en accord avec la littérature [Zerr et al., 1999] et ont été attribuées aux modes de vibration  $E_g$  et  $T_{2G}$ . Une troisième bande, attribuée au mode de vibration  $A_{1G}$  et située à 982 cm<sup>-1</sup> est visible sur la figure tirée de la publication et sur le spectre que nous avons obtenu avec le laser bleu, mais nos analyses effectuées avec le laser rouge s'arrêtaient avant ce nombre d'onde.

Après irradiation, ces spectres sont considérablement modifiés, avec une diminution importante de l'intensité de ces trois pics, signant l'endommagement de l'échantillon, avec l'apparition de très larges bandes qui pourraient être interprétées comme résultant d'une amorphisation partielle de l'échantillon, bien que cela ne se traduise pas sur les diffractogrammes obtenus ([Feldbach et al., 2021a], Figure 2).

#### 4.2.6.2 Mesures BLS

La Figure 4.22 présente les surfaces de deux échantillons de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, l'un étant l'échantillon irradié présenté ci-dessus, et le second étant un autre échantillon, synthétisé dans des conditions similaires (presse multi-enclumes, 17 GPa, 1800°C, 1 heure), avec la collaboration de Dhamya Drhadakhrisnan, synthétisé afin de pouvoir servir de référence et de déterminer l'influence de l'irradiation.

Sur chacun de ces échantillons, deux zones, marquées A et B, seront indépendamment analysées par spectroscopie Brillouin.

Afin de s'assurer de la qualité de l'échantillon qui va nous servir de référence, celui-ci a été caractérisé par spectrocopie Raman et par diffraction des rayons X, Figure 4.23. Ces deux analyses semblent révéler la présence d'une phase unique,  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mais il reste possible que la ligne de base, inhabituellement élevée du diffractogramme X aux petits angles ne soit en fait que la signature de la présence d'une phase amorphe.



Fig. 3. Raman spectra of  $\gamma\text{-}Si_3N_4$  before (a) and after (b) irradiation with  $He^+$  ions.

FIGURE 4.21 – Spectres Raman du  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenus avec trois longueurs d'ondes différentes.



FIGURE 4.22 – Photographies des échantillons de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et zones d'analyse Brillouin. A gauche, échantillon de référence, à droite, échantillon irradié.



FIGURE 4.23 – Caractérisation Raman et DRX de l'échantillon de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de référence.

La Figure 4.24 présente les spectres Brillouin obtenus sur les gammes de fréquences allant de -120 à +120 GHz, d'une part, et de -40 à +40 GHz d'autre part sur l'échantillon de référence.

Ces spectres Brillouin révèlent la présence de trois pics, situés respectivement à  $108,7\pm0,1$  GHz,  $48\pm2$  GHz et 30,26 GHz. Le premier de ces pics est attribué aux ondes longitudinales en volume de la phase  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, le troisième semble être également lié à ce même type d'onde, peut-être d'une phase amorphe résiduelle, qui serait à l'origine d'une bosse observable sur le diffractogramme, Figure 4.23. Il reste une ambiguïté sur le deuxième pic, qui pourrait être être une onde transversale, et qui doit donc être considérée séparément. Aucune dépendance par rapport à l'angle d'incidence, que nous avons varié de 45 à 65° n'a été observée, et nous n'avons donc pas observé d'onde de surface Rayleigh.



FIGURE 4.24 – Caractérisation BLS de l'échantillon de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de référence.

Pour chacun de ces pics, nous pouvons calculer une vitesse des ondes longitudinales  $V_L$  en utilisant l'équation suivante :

$$f = \frac{1}{2\pi} V_L \cdot k \tag{4.14}$$

avec

$$k = 4\pi \frac{n}{\lambda} \tag{4.15}$$

où *n* est l'indice de réfraction du matériau, et  $\lambda$ =532 nm est la longueur du laser ayant servi à l'obtention des spectres Brillouin, d'où :

$$V_L = \frac{f \cdot \lambda}{2n} \tag{4.16}$$

Nous disposons malheureusement de deux valeurs de n, n = 2,056 et n = 2,3. Nous effectuerons les calculs pour ces deux valeurs, en privilégiant cependant la deuxième, qui semble avoir été utilisée par [Nishiyama et al., 2017].

Par ailleurs, la vitesse des ondes longitudinales nous permet d'accéder à la constante  $C_{11}$  par la relation :

$$V_L = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \tag{4.17}$$

où  $\rho$  est la densité du matériau. Nous connaissons la valeur théorique de la densité du  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\rho = 4,022g \cdot cm^{-3}$ , mais l'existence de trois pics sur le spectre Brillouin laisse supposer que trois phases sont présentes, vraisemblablement avec des densités différentes. Ne connaissant pas la nature de ces deux phases, non détectées ni en Raman ni en diffraction des rayons X, nous effectuerons le calcul avec cette même valeur de la densité, sachant qu'il faudra considérer ces résultats avec précaution. Le tableau 4.3 donne l'ensemble des résultats obtenus sur l'échantillon de référence, où la valeur la plus élevée correspond le plus

f (GHz)	$V_L$ (km/s)	<i>C</i> <sub>11</sub> (GPa)	$V_L$ (km/s)	<i>C</i> <sub>11</sub> (GPa)
	(n=2,056)	(n=2,056)	(n=2,3)	(n=2,3)
$108,7\pm0,1$	14,06	795	12,57	635
(48±2)	(6,21)	(155)	(5,55)	(124)
30,26	3,91	61	3,50	49

TABLE 4.3 – Résultats obtenus par BLS sur l'échantillon de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de référence.



FIGURE 4.25 – Caractérisation BLS de l'échantillon de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> irradié.

f (GHz)	$V_L$ (km/s)	<i>C</i> <sub>11</sub> (GPa)	$V_L$ (km/s)	<i>C</i> <sub>11</sub> (GPa)
	(n=2,056)	(n=2,056)	(n=2,3)	(n=2,3)
108,1	13,98	787	12,50	628
$(52, 3\pm 0, 5)$	(6,73)	(182)	(6,02)	(145)
15,6	2,02	16,4	1,80	13

TABLE 4.4 – Résultats obtenus par BLS sur l'échantillon de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> irradié.

vraisemblablement à la phase  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la valeur la plus faible probablement à une phase faiblement cristallisée, amorphe, voire polymère-like de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La figure 4.25 présente les résultats obtenus sur l'échantillon irradié. L'ensemble des résultats, présentés dans le tableau 4.4, montre que les deux vitesses les plus importantes ne sont pas affectées par l'irradiation, alors que la phase la plus molle montre une évolution drastique.

## 4.3 Synthèse de $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Nous avons tout d'abord tenté de synthétiser  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à partir de  $\alpha$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> au sein d'une capsule en fer, à une pression de 23 GPa et une température de 1000°C pendant une heure.



FIGURE 4.26 – Section horizontale (a) et verticale (b) de l'échantillon récupéré après la tentative de synthèse de  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans une capsule de fer.

L'échantillon a ensuite été récupéré (Figure 4.26) et analysé par spectroscopie Raman, par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X. Alors que l'échantillon était inactif en Raman, l'analyse chimique au microscope électronique (EDX) a montré une présence uniforme de Sn, N et O, alors que la diffraction des rayons X ne détectait la présence que de Sn métallique et de SnO<sub>2</sub>. Le protocole n'était donc pas adapté.

Toujours dans l'objectif de synthétiser  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nous avons ensuite effectué un essai de compression dans les mêmes conditions, à 23 GPa et 1000°C avec un maintien d'une heure, de poudre de  $\alpha$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> au sein d'une capsule de rhénium, choisi de par sa grande rigidité mécanique, sa température de fusion élevée, et sa résistance à la corrosion, propriétés qui en font un matériau de choix pour les applications haute pression.

Le spectre Raman obtenu lors de l'analyse de cet échantillon était malheureusement très différent de celui obtenu par Shemkunas et al. [Shemkunas et al., 2004] synthétisé par métathèse à l'état solide entre SnI<sub>4</sub> et Li<sub>3</sub>N (Figure 4.27), nous donnant une première indication que la synthèse de  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> n'était pas réalisée. Par ailleurs, l'analyse EDX effectuée au microscope électronique (Figure 4.28) montrait toujours une légère pollution à l'oxygène, avec une répartition uniforme d'étain et d'azote.

La Figure 4.29 présente le résultat obtenu par diffraction des rayons X avec l'anode de molybdène, ainsi que l'essai de déconvolution que nous avons entrepris à l'aide du logiciel Fityk [Wojdyr, 2010]. Un certain nombre de ces pics peuvent être attribués sans ambiguïté à la phase  $\alpha$ , mais l'essentiel correspond à une phase non identifiée, mais en tout cas non assimilable à la phase  $\gamma$  recherchée.

En posant l'hypothèse que cette autre phase est également constituée de  $Sn_3N_4$ , un rapport des aires sous les pics donne une bonne estimation de la proportion volumique



FIGURE 4.27 – Spectre Raman de l'échantillon récupéré après la tentative de synthèse de  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans une capsule de rhénium, comparé au résultat obtenu par [Shemkunas et al., 2004].



FIGURE 4.28 – Analyse chimique sur la section horizontale de l'échantillon récupéré après la tentative de synthèse de  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans une capsule de rhénium.

des deux phases, et nous pouvons, *a priori*, estimer qu'environ 10% du  $Sn_3N_4$  est demeuré sous la forme  $\alpha$ , le reste ayant subi une transition de phase.

Devant ce deuxième échec, il a finalement été décidé de renoncer aux tentatives de synthèse de  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Cependant, un article récent [Niwa et al., 2020] nous a permis de lever le voile sur ce résultat intriguant. Cette étude portait sur la synthèse de  $Sn_3N_4$  à partir d'une feuille d'étain au sein d'une cellule à enclume de diamant chauffée, le milieu transmetteur étant composé d'azote. Leurs résultats montrent qu'à pression modérée, en deça de 13 GPa, ils obtiennent une phase orthorhombique dont les pics de diffraction correspondent aux pics non identifiés que nous avons obtenus. De 13 à 25 GPa, ils obtiennent une autre phase qu'ils n'ont pas réussi à identifier, et au delà de 25 GPa, une troisième phase, monoclinique, d'une densité significativement supérieure au  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenu sans chauffage (Figure 4.30). Il semble



FIGURE 4.29 – Diffractogramme de l'échantillon de  $Sn_3N_4$ . Les données expérimentales sont en bleu, les pics individuels résultant de la déconvolution en rouge, et la somme de ces pics en vert.



FIGURE 4.30 – Variation des volumes unitaires du Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la pression (d'après [Niwa et al., 2020]). Le volume unitaire pour  $\alpha$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est de 95,52 Å<sup>3</sup>.

malheureusement que cette phase, ainsi que la phase intermédiaire entre 13 et 25 GPa ne puissent pas être récupérées à pression ambiante.

Cette figure nous montre cependant que la densité de cette phase orthorhombique reste très proche de celle que nous aurions pu obtenir pour le  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La poursuite de cette étude qui, réalisée avant la publication de cet article, aurait donc pu nous permettre d'assurer une antériorité sur une partie de ces résultats, pourrait donc conduire à des résultats intéressants en termes de propriétés mécaniques notamment.



FIGURE 4.31 – Comparaison du diffractogramme obtenu sur notre échantillon avec les résultats de Niwa *et al*.

Pour clarifier ce résultat, la figure 4.31 compare le diffractogramme obtenu sur notre échantillon avec celui de la phase orthorhombique décrite dans [Niwa et al., 2020]. Un léger décalage angulaire est présent entre ces deux diffractogrammes, du fait d'une différence de longueur d'onde, avec  $\lambda_{Mo} = 0,709$ Å pour notre échantillon, et  $\lambda_{Synchrotron} = 0,750$ Å dans [Niwa et al., 2020]. On observe également une inversion d'intensité entre les deux derniers pics, mais en dehors de ce dernier détail, probablement lié à la taille de notre échantillon (ou du leur), ces deux diffractogrammes présentent une excellente correspondance.



FIGURE 4.32 – Spectres Raman obtenus sur l'échantillon synthétisé.

## 4.4 Synthèse de $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Nous avons tenté de synthétiser un composé  $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en introduisant un mélange équimolaire de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans une capsule de graphite laquelle, placée dans la presse multi-enclumes, a été soumise à une pression de 23 GPa et 2000°C pendant 30 minutes, conformément au protocole présenté en [Soignard et al., 2004].

Dans un premier temps, quelques spectres Raman ont été mesurés à la surface de l'échantillon, Figure 4.32, sur lesquels on peut observer une assez forte hétérogénéité, notamment entre la partie basse de l'échantillon (spectres 5 à 8) et le reste de l'échantillon.

A partir de ces résultats, l'échantillon obtenu a été analysé, Figure 4.33, le long de trois lignes, représentées par les points 1 à 9, 10 à 22 et 23 à 31 respectivement. Pour chacun de ces points, le décalage Raman de la bande de vibration  $T_{2g}$  a été représenté, conjointement au positions théoriques de ce pic pour les composés purs,  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A partir du décalage observé, une composition moyenne de l'ordre de  $\gamma$ -(Si<sub>0,3</sub>Ge<sub>0,7</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été estimée. Ce résultat indique que le résultat escompté n'a pas été obtenu, mais n'explique que très partiellement l'hétérogénéité des spectres Raman.

Pour compléter cette étude, nous avons donc entrepris d'analyser l'échantillon au microscope électronique à balayage par EDX, afin de révéler la composition chimique. La Figure 4.34 présente les résultats obtenus, sur laquelle on peut constater, outre une répartition homogène de l'azote, une très forte ségrégation dans la répartition du germanium et du silicium. Nous sommes donc en présence d'un composite  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, et non pas en présence du composé  $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



FIGURE 4.33 – Analyse Raman de l'échantillon synthétisé.



FIGURE 4.34 – Analyse EDX de l'échantillon analysé.

Contrairement à ce qui avait été obtenu par [Soignard et al., 2004], les conditions de pression, température et temps de maintien n'ont donc pas été adaptées à la synthèse d'une solution solide.

## 4.5 Bibliographie

- [Bourguille et al., 2015] Bourguille, J., Brinza, O., Tétard, F., Nikitin, S., and Zerr, A. (2015). Elastic moduli and hardness of  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> from nanoindentation measurements. *Europhysics Letters*, 111(1) :18006. 50, 65
- [Deb et al., 2000] Deb, S., Dong, J., Hubert, H., McMillan, P., and Sankey, O. (2000). The raman spectra of the hexagonal and cubic (spinel) forms of  $Ge_3N_4$ : an experimental and theoretical study. *Solid state communications*, 114(3):137–142. 58, 59
- [Feldbach et al., 2021a] Feldbach, E., Museur, L., Krasnenko, V., Zerr, A., Kitaura, M., and Kanaev, A. (2021a). Defects induced by He<sup>+</sup> irradiation in  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of Lumines-cence*, 237 :118132. 77
- [Feldbach et al., 2021b] Feldbach, E., Zerr, A., Museur, L., Kitaura, M., Manthilake, G., Tessier, F., Krasnenko, V., and Kanaev, A. (2021b). Electronic band transitions in  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Electronic Materials Letters*, 17 :315–323. 49, 50, 66
- [Hammersley et al., 1996] Hammersley, A., Svensson, S., Hanfland, M., Fitch, A., and Hausermann, D. (1996). Two-dimensional detector software : From real detector to idealised image or two-theta scan. *International Journal of High Pressure Research*, 14(4-6) :235– 248. 63
- [Harding et al., 1994] Harding, D., Oliver, W., and Pharr, G. (1994). Cracking during nanoindentation and its use in the measurement of fracture toughness. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 356 :663. (Figure 1). 69
- [Hashin and Shtrikman, 1962] Hashin, Z. a. and Shtrikman, S. (1962). On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 10(4) :335–342. 62, 91
- [He et al., 2001] He, H., Sekine, T., Kobayashi, T., and Kimoto, K. (2001). Phase transformation of germanium nitride (Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) under shock wave compression. *Journal of Applied Physics*, 90(9) :4403–4406. 49, 67
- [Johanns et al., 2013] Johanns, K. E., Lee, J. H., Gao, Y. F., and Pharr, G. M. (2013). An evaluation of the advantages and limitations in simulating indentation cracking with cohesive zone finite elements. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 22(1):015011. 69
- [Leggett, 1960] Leggett, D. (1960). Theory of elasticity. ld landau and em lifshitz, translated from russian by jb sykes and wh reid. pergamon press, london, 1959. 134 pp. illustrated. 40s. *The Aeronautical Journal*, 64(591) :176–177. 61
- [Leinenweber et al., 1999] Leinenweber, K., O'keeffe, M., Somayazulu, M., Hubert, H., Mc-Millan, P., and Wolf, G. (1999). Synthesis and structure refinement of the spinel, *γ*-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Chemistry–A European Journal*, 5(10) :3076–3078. 11, 47, 48, 51, 57

- [Nishiyama et al., 2017] Nishiyama, N., Ishikawa, R., Ohfuji, H., Marquardt, H., Kurnosov, A., Taniguchi, T., Kim, B.-N., Yoshida, H., Masuno, A., Bednarcik, J., et al. (2017). Transparent polycrystalline cubic silicon nitride. *Scientific Reports*, 7(1):44755. 71, 80
- [Niwa et al., 2020] Niwa, K., Inagaki, T., Ohsuna, T., Liu, Z., Sasaki, T., Gaida, N. A., and Hasegawa, M. (2020). Crystal structures and electronic properties of Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polymorphs synthesized via high-pressure nitridation of tin. *CrystEngComm*, 22(20) :3531–3538. 83, 84, 85, 92
- [Pharr et al., 1993] Pharr, G. M., Harding, D. S., and Oliver, W. C. (1993). Measurement of Fracture Toughness in Thin Films and Small Volumes Using Nanoindentation Methods, pages 449–461. Springer Netherlands, Dordrecht. 69
- [Raetz et al., 2019] Raetz, S., Kuriakose, M., Djemia, P., Nikitin, S. M., Chigarev, N., Tournat, V., Bulou, A., Lomonosov, A., Gusev, V. E., and Zerr, A. (2019). Elastic anisotropy and single-crystal moduli of solid argon up to 64 GPa from time-domain Brillouin scattering. *Physical Review B*, 99(22) :224102. 50, 64, 65
- [Sandercock, 1970] Sandercock, J. (1970). Brillouin scattering study of sbsi using a double-passed, stabilised scanning interferometer. *Optics communications*, 2(2):73–76. 65
- [Sebastiani et al., 2015] Sebastiani, M., Johanns, K., Herbert, E. G., and Pharr, G. M. (2015).
   Measurement of fracture toughness by nanoindentation methods : Recent advances and future challenges. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19(6) :324–333.
   69
- [Shemkunas et al., 2004] Shemkunas, M., Petuskey, W., Chizmeshya, A., Leinenweber, K., and Wolf, G. (2004). Hardness, elasticity, and fracture toughness of polycrystalline spinel germanium nitride and tin nitride. *Journal of materials research*, 19(5) :1392–1399. 46, 48, 49, 50, 51, 82, 83
- [Soignard et al., 2004] Soignard, E., McMillan, P. F., and Leinenweber, K. (2004). Solid solutions and ternary compound formation among Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nitride spinels synthesized at high pressure and high temperature. *Chemistry of materials*, 16(25) :5344–5349. 86, 87, 93
- [Somayazulu et al., 2000] Somayazulu, M., Leinenweber, K., Hubert, H., McMillan, P., and Wolf, G. (2000). High pressure-high temperature synthesis of spinel Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Science and Technology of High Pressure, Proceedings of AIRAPT*, 17 :663. 50, 51, 57
- [Wilks and Wilks, 1991] Wilks, J. and Wilks, E. (1991). Properties and applications of diamond. (*No Title*). 66
- [Wojdyr, 2010] Wojdyr, M. (2010). Fityk : a general-purpose peak fitting program. *Journal of applied crystallography*, 43(5) :1126–1128. 82
- [Xu et al., 2021] Xu, F., Djemia, P., Belliard, L., Huang, H., Perrin, B., and Zerr, A. (2021). Influence of elastic anisotropy on measured sound velocities and elastic moduli of polycrystalline cubic solids. *Journal of Applied Physics*, 130(3). 64, 65

- [Yu et al., 1997] Yu, G., Wang, G., Ishikawa, H., Umeno, M., Soga, T., Egawa, T., Watanabe, J., and Jimbo, T. (1997). Optical properties of wurtzite structure gan on sapphire around fundamental absorption edge (0.78–4.77 ev) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method. *Applied Physics Letters*, 70(24) :3209–3211. 67
- [Zerr et al., 1999] Zerr, A., Miehe, G., Serghiou, G., Schwarz, M., Kroke, E., Riedel, R., Fueß, H., Kroll, P., and Boehler, R. (1999). Synthesis of cubic silicon nitride. *Nature*, 400(6742):340–342. 41, 46, 47, 48, 77

CHAPITRE

# **CONCLUSIONS**

## **5.1** Sur le $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Cette étude a permis d'investiguer les propriétés élastiques du  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en combinant des méthodes expérimentales et théoriques. Nous avons utilisé des techniques de laser ultrason et de spectroscopie Brillouin pour mesurer les vitesses des ondes sonores de Rayleigh (RW) et longitudinales (LW) dans un échantillon polycristallin à faible porosité, et ainsi déterminer les modules élastiques isotropes B<sub>p</sub> et G<sub>p</sub>. L'application de l'approche de Hashin-Shtrikman [Hashin and Shtrikman, 1962] nous a conduit à des valeurs de B<sub>0</sub>=322 (44) GPa et G<sub>0</sub>=188 (7) GPa pour le  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polycristallin dense.

Les erreurs significatives dans la mesure de  $B_0$  s'expliquent par les faibles amplitudes des signaux des ondes longitudinales (LW) dans nos mesures de laser ultrason. Cependant, cette valeur reste cohérente, dans les marges d'incertitude expérimentale, avec  $B_0$  obtenu à partir de la mesure de l'équation d'état lors de la compression quasi-hydrostatique. Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) antérieurs, y compris ceux effectués dans cette étude, ont systématiquement sous-estimé  $B_0$ , mais l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBEsol-hard PAW a montré le moindre désaccord.

Notre valeur expérimentale de  $G_0$  dépasse d'environ 1,5 fois le résultat expérimental précédent dérivé de tests de nano-indentation, probablement en raison de la porosité présente dans les échantillons précédents de  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> examinés. La porosité peut être significative dans les matériaux durs, atteignant jusqu'à 23%, même s'ils sont synthétisés à des pressions et températures élevées. Les valeurs de G<sub>0</sub> calculées dans cette étude, bien que légèrement sous-estimées, correspondaient beaucoup mieux à nos mesures expérimentales. En particulier, la valeur G<sub>0</sub>=186 (10) GPa obtenue à partir de nos calculs DFT basés sur la fonctionnelle GGA-PBEsol-hard PAW correspondait parfaitement à nos mesures expérimentales.

## **5.2** Sur le $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Grâce à cette recherche, il a été possible d'analyser les caractéristiques mécaniques et structurales du  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polycristallin, fabriqué au Japon dans une presse multi-enclume, à des pressions et à des températures élevées, et soumis à une irradiation aux ions d'He<sup>+</sup> afin de simuler des environnements extrêmes. Des analyses de nanoindentation, de spectroscopie Raman, de diffraction des rayons X et de microscopie électronique à balayage ont permis de mettre en évidence des disparités importantes entre les échantillons analysés.

Le module d'Young et la dureté des échantillons mesurés par nanoindentation était plus importante en périphérie, notamment pour l'échantillon 1b, qui est plus dense et présente moins de phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> que l'échantillon 1a. La présence de la phase  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, plus concentrée au centre des échantillons, a été confirmée par la spectroscopie Raman, tandis que la diffraction des rayons X a permis de quantifier cette phase à divers points des échantillons.

Les spectres Raman ont été modifiés de manière significative par l'irradiation, ce qui laisse supposer une amorphisation partielle de l'échantillon et la découverte d'une phase supplémentaire non identifiée par diffraction des rayons X. Il a été démontré par la spectroscopie Brillouin que les phases présentant les valeurs les plus élevées de la constante élastique C<sub>11</sub> n'étaient pas impactées par l'irradiation, à la différence d'une phase plus molle qui a subi des modifications significatives. En résumé, les études révèlent que le  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> présente une anisotropie élastique et des fluctuations importantes de densité et de composition de phase en fonction de la phase.

## **5.3** Sur le $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Nous avons étudié la possibilité de synthétiser le  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à partir de  $\alpha$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dans des conditions de pression et de température élevées. La synthèse de la phase  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> n'a pas été possible lors des essais effectués à 23 GPa et 1000°C pendant une heure dans des capsules en fer et en rhénium. La présence de Sn métallique et de SnO<sub>2</sub> a été détectée par les analyses Raman, EDX et de diffraction des rayons X, ainsi qu'une phase non identifiée. Malgré ces échecs, l'étude récente de Niwa et al. [Niwa et al., 2020] suggère que la phase obtenue pourrait être une forme orthorhombique de Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Selon cette étude, il a été démontré qu'à des pressions modérées, une phase orthorhombique semblable se produit, correspondant aux pics de diffraction non repérés dans notre modèle. Malgré l'absence de Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, dont les caractéristiques mécaniques méritent d'être approfondies. Poursuivre cette recherche pourrait offrir des perspectives nouvelles et des résultats significatifs pour les applications en environnement extrême.
## 5.4 Sur le $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Nous avons tenté de synthétiser le composé  $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub> selon le protocole de Soignard et al. [Soignard et al., 2004], en utilisant un mélange équimolaire de  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\alpha$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, placé dans une capsule de graphite et soumis à une pression de 23 GPa et à une température de 2000°C pendant 30 minutes.

Les premiers résultats des analyses Raman ont mis en évidence une grande variabilité sur la surface de l'échantillon, en particulier entre la partie inférieure et le reste de l'échantillon. Des différences ont été observées lors des mesures Raman détaillées sur trois lignes différentes de l'échantillon, ce qui suggère que la composition moyenne obtenue serait plus proche de  $\gamma$ -(Si<sub>0,3</sub>Ge<sub>0,7</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Afin d'approfondir cette observation, des analyses par microscopie électronique à balayage et EDX ont été effectuées, montrant une forte ségrégation entre le germanium et le silicium, avec une répartition homogène de l'azote.

L'échantillon obtenu est donc un composite de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, plutôt qu'une solution solide homogène de  $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, comme le révèlent ces résultats. Pour résumer, les conditions de pression, de température et de temps de maintien employées dans cette étude n'ont pas permis de produire une solution solide de  $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, contrairement aux résultats obtenus par Soignard et al. Selon ces recherches, il est nécessaire d'explorer d'autres paramètres expérimentaux afin de garantir une synthèse homogène de ce composé.

## 5.5 Bibliographie

- [Hashin and Shtrikman, 1962] Hashin, Z. a. and Shtrikman, S. (1962). On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 10(4) :335–342. 62, 91
- [Niwa et al., 2020] Niwa, K., Inagaki, T., Ohsuna, T., Liu, Z., Sasaki, T., Gaida, N. A., and Hasegawa, M. (2020). Crystal structures and electronic properties of Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polymorphs synthesized via high-pressure nitridation of tin. *CrystEngComm*, 22(20) :3531–3538. 83, 84, 85, 92
- [Soignard et al., 2004] Soignard, E., McMillan, P. F., and Leinenweber, K. (2004). Solid solutions and ternary compound formation among Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nitride spinels synthesized at high pressure and high temperature. *Chemistry of materials*, 16(25) :5344–5349. 86, 87, 93

## Troisième partie

# Élaboration des polymères ultra-purs sous Haute Pression

#### **Résumé :**

La préparation de matériaux polymère par un procédé radicalaire conventionnel s'effectue en présence d'amorceur de polymérisation (chimique ou photochimique), de catalyseurs...

Cependant, l'ajout de ces éléments réduit la biocompatibilité du polymère synthétisé, et il est de plus difficile d'extraire tous ces additifs après polymérisation. La préparation de matériaux polymère ultra purs (=sans additif) est donc un défi, notamment pour des applications dans le domaine biomédical. Un procédé de polymérisation sous haute pression a été mis en place en utilisant la Cellule à Enclumes de Diamant, permettant ainsi la fabrication de matériaux polymère en absence de tout additif chimique ou photochimique. Le polymère synthétisé est le poly-Ethyle Méthacrylate avec un taux de conversion excédant les 95%.

**Mots-clés :** Polymère pur, Monomère, Éthyle-méthacrylate, poly-éthyle méthacrylate, synthèse haute pression, Cellule à Enclume de Diamant, Taux de conversion, Spectroscopie Raman.

#### Abstract :

The preparation of polymer materials by a conventional radical process takes place in the presence of polymerization primers (chemical or photochemical), catalysts... However, the addition of these elements reduces the biocompatibility of the synthesized polymer, and it is difficult to extract all these additives after polymerization. The preparation of ultrapure polymer materials (=without additives) is therefore a challenge, especially for applications in the biomedical field. A high-pressure polymerization process was implemented using the Diamond Anvil Cell, allowing the manufacture of polymer materials in the absence of any chemical or photochemical additives. The polymer synthesized is poly-ethyl methacrylate with a conversion rate exceeding 95%.

**Keywords :** Pure polymer, Monomer, Ethyl-methacrylate, poly-ethyl methacrylate, high pressure synthesis, Diamond Anvil Cell, Conversion yield, Raman Spectroscopy.



## **GÉNÉRALITÉS ET NOTIONS**

Dans ce chapitre j'expose quelques définitions et notions théoriques qui interviennent dans cette thèse, afin de permettre la bonne compréhension des différentes procédures que nous avons adoptées pour le traitement et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, ainsi que des données bibliographiques sur nos matériaux d'étude.

## 6.1 La chimie des polymères

Les polymères sont des molécules de grande taille composées d'unités fondamentales appelées monomères, qui sont reliées entre elles par des liaisons covalentes. Les monomères sont des composés constitués de molécules simples capables de réagir avec d'autres monomères pour former un polymère. Par rapport aux polymères, les monomères ont une faible masse moléculaire. Parfois, le terme "macromolécule" est utilisé pour désigner un polymère.

La polymérisation est le processus réactionnel qui permet de former des polymères ou des macromolécules à partir des monomères en les liant, ce qui augmente leur masse moléculaire. Les noyaux des monomères sont le plus souvent composés d'atomes de carbone (dans les molécules organiques) ou d'atomes de silicium (dans les polymères siliconés). Un homopolymère est un polymère qui contient des motifs monomères tous identiques, tandis qu'un copolymère est un polymère composé de motifs monomères de deux types ou plus.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle, provenant d'organismes animaux ou végétaux, ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles comprennent des substances telles que le caoutchouc, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN et les protéines. Les macromolécules synthétiques comprennent, par exemple, le polyéthylène, le polypro-



FIGURE 6.1 – Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique et méthacrylique, où A désigne l'amorceur. De haut en bas : initiation de la polymérisation, propagation, co-polymérisation.

pylène, le polystyrène, le PVC, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes et les polyamides [Fontanille and Vairon, 2009].

#### 6.1.1 Polymérisation radicalaire

L'amorçage d'une réaction chimique peut être réalisé par la chaleur ou par la lumière. En odontologie, la technique de photopolymérisation est couramment utilisée pour les matériaux composites dont la matrice est un polymère. Lorsqu'un photo-amorceur est excité, il se transforme en un radical libre extrêmement instable, qui va interagir avec le monomère le plus proche. Ce monomère est une molécule contenant une double liaison réactive. Le radical libre capte alors un électron à partir d'une des paires d'électrons de la double liaison, formant ainsi une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction consomme un électron du radical libre ainsi qu'un électron de la double liaison du monomère. L'autre électron de la double liaison cherche rapidement à se lier et ouvre la double liaison d'un autre monomère. La molécule formée par l'amorceur et le monomère devient alors un radical libre qui réagit avec un autre monomère voisin contenant une double liaison. Cela entraîne la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire. Cette propagation se produit rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à ce qu'elle atteigne la phase de terminaison, conduisant ainsi à la formation de macromolécules à poids moléculaire élevé. A titre d'exemple considérons la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acides acrylique et méthacrylique illustrée dans la figure 6.1.



FIGURE 6.2 – Représentation schématique de la polymérisation du pHEMA.

Chaque monomère excité se lie, grâce à l'ouverture de sa double liaison, à un monomère adjacent qui peut être de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, aboutissant à la formation d'un copolymère.

#### 6.1.2 Les méthacrylates

Les polymères et copolymères méthacryliques sont largement utilisés pour des applications médicales telles que la dentisterie, les ciments osseux et les biomatériaux [Filmon et al., 2002, Mabilleau et al., 2008]. Le méthacrylate de 2-(hydroxyéthyle) ou HEMA est le monomère utilisé pour synthétiser le poly(méthacrylate de 2(hydroxyéthyle)) (pHEMA), et le méthacrylate d'éthyle est le monomère pour synthétiser le polyEthyl Méthacrylate (pEMA).

#### 6.1.2.1 Le Poly (2-hydroxyethyle méthacrylate)

Le 2-(hydroxyéthyl)méthacrylate, ou HEMA, est le monomère utilisé pour synthétiser le poly(2-(hydroxyéthyl)méthacrylate) (pHEMA) (Figure 6.2). C'est un polymère privilégié pour la préparation de microbilles pour l'embolisation vasculaire, l'immobilisation de cellules, d'enzymes ou de médicaments pharmacologiques [Monthéard et al., 1997]. En raison de la présence de groupes pendants hydroxyéthyl, le pHEMA peut également être préparé sous forme d'hydrogel utilisé pour la fabrication de lentilles de contact souples [Nogueira et al., 2012]. La présence de groupes hydroxyle et carbonyle sur chaque unité de répétition du pHEMA rend ce polymère compatible avec l'eau. Ses propriétés de gonflement de l'eau sont renforcées par la copolymérisation avec des monomères plus hydrophiles, et donc utilisé dans la synthèse de copolymères poly (2-hydroxyéthyl méthacrylate) (pHEMA) biologiquement fonctionnels. En outre, il est utilisé pour préparer des membranes sensibles de pHEMA à la lumière. Les effets du HEMA sur la migration des cellules souches de la pulpe dentaire (in vitro) ont notamment été étudiés.



FIGURE 6.3 – Lentille de contact.

Et les lentilles optiques souples sont faites à partir d'hydrogels de ce polymère réticulé, Figure 6.3. Ce dernier, grâce au groupement hydroxyle et à la réticulation avec du diméthacrylate d'éthylène glycol est hydrophile sans être soluble. Ce matériau aurait une faible tenue mécanique en l'absence de réticulation.

En effet, en 1953, une avancée majeure dans le domaine des lentilles de contact a eu lieu lorsque les scientifiques tchèques Otto Wichterle et Jaroslav Lim ont introduit la première lentille de contact souple hydrophile, fabriquée à partir de HEMA.

En 1954, ce matériau a d'abord été utilisé comme implant optique, et en 1961, Otto Wichterle a révolutionné la production de lentilles de contact en inventant un procédé de coulée centrifuge, simplifiant considérablement leur fabrication, il a réussi à produire les quatre premières lentilles de contact hydrogel pHEMA sur un appareil maison [Wichterle and Lim, 1960] Cette innovation a propulsé le port de lentilles de contact vers un niveau de confort élevé, les rendant populaires non seulement pour des activités sportives, mais aussi en tant qu'outil thérapeutique important.

Les copolymères de pHEMA sont encore largement utilisés aujourd'hui. Poly-HEMA fonctionne comme un hydrogel en tournant autour de son carbone central. Dans l'air, le côté méthyle non-polaire se tourne vers l'extérieur, ce qui rend le matériau fragile et facile à usiner dans la forme correcte de la lentille. Dans l'eau, le côté hydroxyéthyle polaire se tourne vers l'extérieur et le matériau devient flexible. Ces lentilles de copolymère d'hydrogel sont souvent appelées "filcon" suffixées, telles que Methafilcon, qui est un copolymère de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'hydroxyéthyle et de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de diméthacrylate d'éthylène glycol. Finalement, le pHEMA est couramment utilisé pour



FIGURE 6.4 – Représentation schématique de la polymérisation du PEMA.

enrober les flacons de culture cellulaire afin d'éviter l'adhérence cellulaire et d'induire la formation de sphéroïdes, en particulier dans la recherche sur le cancer.

Le p-HEMA a été déjà synthétisé sous Hautes Pressions dans le cadre de la thèse de Egor Eveylukhin au LSPM, en 2015. Ma thèse se reposera plutôt sur le poly Ethyl Méthacrylate.

#### 6.1.2.2 Le Poly (éthyle méthacrylate) p-EMA

Le PEMA (polyméthacrylate d'éthyle) est un polymère d'esters méthacryliques caractérisé par une température de transition vitreuse d'environ 60 °C. Il contient une base de Lewis susceptible de coordonner avec les cations d'un sel dopant, ce qui en fait un candidat potentiel en tant qu'hôte dans un système d'électrolyte polymère. La structure chimique du PEMA est illustrée dans la Figure 6.4. Ce polymère présente des paires d'électrons solitaires au niveau des atomes d'oxygène (O) présents dans les groupes carbonyle (C=O) et C–O–C. Les électrolytes polymères représentent des candidats prometteurs pour les batteries au lithium rechargeable, les piles à combustible, les dispositifs électrochromiques et les capteurs, en raison de leur excellente stabilité thermique et mécanique, de leur flexibilité et de leur aptitude au traitement [Rodi et al., 2017].

C'est un monomère facilement polymérisable utilisé pour certains types de résines acryliques. L'éther mono-méthylique hydroxyle quinone présent en lui est un inhibiteur qui empêche la polymérisation.

Le tableau 6.1 présente les informations sur les propriétés chimiques et physiques du HEMA et du EMA.

Maintenant que nous avons introduit les différentes notions concernant ces deux polymères, nous allons par la suite décrire les enjeux de la technologie des Hautes Pressions concernant cette deuxième partie.

	HEMA	EMA
Formule chimique	$C_{6}H_{10}O_{3}$	$C_{6}H_{10}O_{2}$
Etat physique	liquide	liquide
Catégories correspondantes	Monomères acryliques	Monomères acryliques
		Blocs de construction
		Composés carbonylés
		Synthèse chimique
Masse moléculaire	130,14 g/mol	114,14 g/mol
Couleur	incolore	incolore
Point de fusion	-60°C	-75°C
Point d'ébullition	67°C (lit) à 3,5mmHg	118-119°C
Solubilité	soluble dans l'eau	soluble dans l'eau
	le chloroforme	(~ 5 mg/ml)
	et le méthanol	l'éther et les alcools
Pureté	97%	≥ 98%
Densité de vapeur	5 (par rapport à l'air)	≥ 3,9 (par rapport à l'air)
Pression de vapeur	0,01 mmHg (25°C)	15 mmHg (20°C)

TABLE 6.1 – Propriétés générales du HEMA et EMA

## 6.2 Les systèmes chimiques sous Hautes Pressions

### 6.2.1 Introduction

Comme nous l'avons vu pour les propriétés structurales dans la première partie, la pression joue également un rôle crucial dans les propriétés d'un système chimique en tant que paramètre thermodynamique. Les équilibres chimiques et la cinétique chimique d'un système sont influencés par la pression. La pression est généralement classée en faible, modérée, élevée et très élevée selon le domaine scientifique. La gamme des pressions élevées observées dans la nature est très large. Par exemple, la pression exercée par le champ gravitationnel de la Terre est de 0,1 MPa ou plus précisément 101325 Pa, ce qui correspond à ce qu'on appelle par conséquent pression atmosphérique, elle atteint les 100 MPa dans les profondeurs océaniques. Au centre de la Terre, la pression est de 360 GPa, tandis que sur les étoiles (naines blanches), elle est de  $10^{10}$  à  $10^{12}$  GPa. En physique et en chimie, les pressions supérieures à 0,1 GPa (1000 atm) sont considérées comme élevées.

L'augmentation de la pression a pour effet principal de réduire le volume du système. Par exemple, dans le cas de l'azote, une augmentation de la pression de 0 à 1 GPa entraîne une réduction de volume de 25% [Scott, 1976]. Les liquides et les solides sont beaucoup moins compressibles que les gaz. Les systèmes moléculaires se caractérisent par de fortes interactions intramoléculaires responsables de la liaison moléculaire, ainsi que par des interactions intermoléculaires plus faibles de type van der Waals, qui définissent l'état d'agrégation du système.



FIGURE 6.5 – Évolution de la plus courte séparation intermoléculaire  $H \cdots H$  avec la pression dans une structure hypothétique pour SiH<sub>4</sub>. Remarquez la diminution rapide de la séparation  $H \cdots H$  lorsque la pression augmente jusqu'à 10 GPa [Evlyukhin, 2015].

Lorsque le volume du système est comprimé d'un ordre de grandeur supérieur à la pression atmosphérique, les distances intermoléculaires diminuent au point où la partie répulsive du potentiel intermoléculaire est explorée. Les interactions intramoléculaires fortes et les interactions intermoléculaires plus faibles sont alors significativement modifiées. Dans de telles conditions, le système devient thermodynamiquement instable, et l'énergie libre (représentée par le terme pV dans l'énergie libre de Gibbs G = E + pV - TS peut devenir suffisamment élevée pour surpasser l'énergie des liaisons moléculaires. La minimisation de l'énergie libre se traduit par une réorganisation complète de la connectivité des liaisons chimiques, conduisant à des phénomènes tels que l'ionisation, la polymérisation, la formation de réseaux atomiques et la métallisation [Bini, 2004, Schettino and Bini, 2003].

#### 6.2.2 Effet de la pression sur les systèmes moléculaires

L'évolution de la structure électronique des réactifs sous l'effet de la pression peut être significative. Cependant, d'autres aspects pertinents liés aux effets environnementaux et stériques sur les systèmes moléculaires sous haute pression nécessitent une discussion approfondie. Le principal effet de la compression sur un système réside dans la contraction du volume, entraînant ainsi une réduction des distances interatomiques et intermoléculaires. La Figure 6.5 montre un exemple de l'évolution de la plus courte séparation intermoléculaire  $H \cdots H$  en fonction de la pression pour le silane (SiH<sub>4</sub>).

La compression peut atteindre une valeur aussi élevée que  $V/V_0 = 0.5$  pour des pressions dans la plage de plusieurs GPa, correspondant à une réduction d'environ 80% des distances interatomiques. Dans de telles conditions, l'augmentation de la densité d'éner-

gie devient comparable à l'énergie des liaisons chimiques. Par conséquent, on peut anticiper des différences dans les propriétés physiques et chimiques des molécules par rapport à celles observées dans des conditions ambiantes. L'importance des modifications environnementales des systèmes moléculaires sous haute pression est particulièrement significative dans les solides, où les arrangements spatiaux des molécules imposent des contraintes géométriques susceptibles de jouer un rôle fondamental dans la détermination de la voie réactionnelle [Schettino et al., 2005]. La réactivité des matériaux moléculaires à haute pression peut également être envisagée de manière équivalente en tenant compte du fait que, avec la réduction du volume disponible, la densité électronique augmente considérablement, et que l'énergie cinétique des électrons impliqués dans les liaisons chimiques prédomine sur les interactions attractives. À haute pression, le système moléculaire réagit en substituant les liaisons multiples et les liaisons intermoléculaires faibles par une distribution de liaisons simples. Une telle distribution correspond à une topologie conforme au principe de Le Chatelier, favorisant l'évolution du système vers des produits de volume réduit à haute pression [Schettino and Bini, 2003].

## 6.3 Bibliographie

- [Bini, 2004] Bini, R. (2004). Laser-assisted high-pressure chemical reactions. *Accounts of chemical research*, 37(2):95–101. 105
- [Evlyukhin, 2015] Evlyukhin, E. (2015). *Synthèse avancée de matériaux hybrides pHEMA-TiO*<sub>2</sub> *par méthode sol-gel et polymérisation induite par hautes pressions, analyse de leurs propriétés optiques.* PhD thesis, Sorbonne Paris Cité. 7, 105, 109, 112, 113
- [Filmon et al., 2002] Filmon, R., Baslé, M., Atmani, H., and Chappard, D. (2002). Adherence of osteoblast-like cells on calcospherites developed on a biomaterial combining poly (2-hydroxyethyl) methacrylate and alkaline phosphatase. *Bone*, 30(1):152–158. 101
- [Fontanille and Vairon, 2009] Fontanille, M. and Vairon, J.-P. (2009). Polymérisation. *Techniques de l'ingénieur Plastiques et composites*, base documentaire : TIP100WEB.(ref. article : am3040). 100
- [Mabilleau et al., 2008] Mabilleau, G., Aguado, E., Stancu, I. C., Cincu, C., Baslé, M. F., and Chappard, D. (2008). Effects of FGF-2 release from a hydrogel polymer on bone mass and microarchitecture. *Biomaterials*, 29(11) :1593–1600. 101
- [Monthéard et al., 1997] Monthéard, J., Chatzopoulos, M., and Camps, M. (1997). Desk reference of functional polymers; syntheses and applications. 101
- [Nogueira et al., 2012] Nogueira, N., Conde, O., Minones, M., Trillo, J., and Miñones Jr, J. (2012). Characterization of poly (2-hydroxyethyl methacrylate)(phema) contact lens using the langmuir monolayer technique. *Journal of colloid and interface science*, 385(1):202–210. 101
- [Rodi et al., 2017] Rodi, I., Saaid, F., and Winie, T. (2017). Pema-licf<sub>3</sub>so<sub>3</sub> polymer electrolytes : Assessment of conductivity and transport properties. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1877. AIP Publishing. 103
- [Schettino and Bini, 2003] Schettino, V. and Bini, R. (2003). Molecules under extreme conditions : Chemical reactions at high pressure. *Physical chemistry chemical physics*, 5(10) :1951–1965. 105, 106
- [Schettino et al., 2005] Schettino, V., Bini, R., Ceppatelli, M., Ciabini, L., and Citroni, M. (2005). Chemical reactions at very high pressure. *Advances in Chemical Physics*, 131:105–242. 106
- [Scott, 1976] Scott, T. A. (1976). Solid and liquid nitrogen. *Physics Reports*, 27(3) :89–157. 104
- [Wichterle and Lim, 1960] Wichterle, O. and Lim, D. (1960). Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 185(4706) :117–118. 102



# POLYMÉRISATION DE L'ÉTHYL MÉTHACRYLATE PAR UN PROCÉDÉ À RAMPE HAUTE PRESSION (HIGH PRESSURE RAMP)

## 7.1 Procédé à Rampe Haute Pression (HPR)

Dans ce chapitre, nous allons montrer que la formation de polymères EMA peut se produire grâce à un nouveau procédé de rampe à haute pression (HPR) sans l'utilisation d'un initiateur photochimique ou thermique. Le produit récupéré ressemble au pEMA fabriqué à l'aide de méthodes traditionnelles. En plus de son efficacité remarquable, la polymérisation HPR présente un avantage majeur : elle permet de générer de longues chaînes de polymères en un temps de réaction très court (quelques minutes). Il a été supposé par E. Evlyukhin lors de la polymérisation de HEMA, que i) pendant la compression, des radicaux de polymérisation sont créées par la dimérisation des monomères HEMA; ii) néanmoins, les pressions élevées entravent le mouvement des monomères et empêchent la formation de chaînes polymères; iii) lorsque l'échantillon est décompressé, les contraintes géométriques et structurelles sont relâchées et la polymérisation se produit [Evlyukhin, 2015].

Cependant, une chute complète de la pression ne conduit pas au même résultat, annihilant les radicaux et une rampe de pression est donc nécessaire.

Le but de cette étude est la détermination et l'optimisation des conditions de polymérisation afin de réussir une polymérisation ultra-rapide induite par la rampe de compression et de décompression (High Pressure Ramp : HPR), afin d'obtenir le meilleur rendement. Cette optimisation se fait en 2 étapes. Dans un premier temps, on choisit une pression



FIGURE 7.1 – Cycle de pression du procédé HPR.

 $P_1=9$  GPa arbitraire et à laquelle on va tout d'abord compresser l'échantillon, afin de générer les radicaux, puis nous allons décompresser à des pressions  $P_2^*$  variant de 0,2 à 1,8 GPa, afin de rendre de la mobilité au monomère sans détruire les radicaux, dans le but de déterminer la  $P_2$  optimale correspondant au maximum du taux de conversion. L'échantillon est maintenu à cette pression  $P_2$  pendant 5 min, et est ensuite récupéré (Figure 7.1).

Au cours de cette étude, le rendement *CY* sera suivi par spectroscopie Raman afin d'obtenir une fonction  $CY(P_2)$ .

Une fois la  $P_2$  optimale est déterminée, on passe à la deuxième étape de notre optimisation, qui consiste à compresser l'échantillon à des pressions  $P_1$  allant de 3 à 12 GPa et le décompresser à cette  $P_2^*$  déjà déterminée, ce qui nous permettra de connaître l'évolution du taux de conversion en fonction de  $P_1 : CY(P_1)$ .

### 7.2 Spectre Raman de l'EMA

Le laser utilisé pendant toutes nos expériences est le laser rouge He-Ne, dont la longueur d'onde est 632.8 nm. Nous n'avons pas pu utiliser le laser bleu, car sa trop forte intensité accélère la réaction de polymérisation, et donc nous fausse les taux de polymérisation.

La figure 7.2 montre le spectre Raman du EMA liquide sous pression ambiante. Les énergies de toutes les bandes Raman observées sont présentées dans le tableau 7.1, ainsi que les modes de déformation des liaisons chimiques auxquelles elles sont attribuées.

À pression ambiante, quatre bandes vibrationnelles principales sont observées entre 1380 et 1800 cm<sup>-1</sup> : l'élongation de la liaison C=CH<sub>2</sub> à 1404 cm<sup>-1</sup>, la déformation C-CH<sub>2</sub>



FIGURE 7.2 – Spectre Raman du monomère EMA liquide à la pression ambiante.

Décalage Raman (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	références
1404	$\nu$ (C=CH <sub>2</sub> )	[Faria et al., 1991]
		[Kulbida et al., 1995]
1455	déformation C-CH <sub>2</sub>	[Colthup, 2012]
		[Lambert, 1987]
1640	v (C=C)	[Bertoluzza et al., 1986]
		[Faria et al., 1991]
		[Kulbida et al., 1995]
1705	v (C=O) libre	[Bertoluzza et al., 1986]
		[Faria et al., 1991]
		[Kulbida et al., 1995]
1714	v (C=O) H-bounded	[Bertoluzza et al., 1986]
		[Faria et al., 1991]
		[Kulbida et al., 1995]

TABLE 7.1 – Décalage Raman des différents modes de vibration.

à 1455 cm<sup>-1</sup>, l'élongation de la liaison C=C aliphatique à 1640 cm<sup>-1</sup> et l'élongation de la liaison C=O à 1710 cm<sup>-1</sup>.

## 7.3 Mesure du taux de conversion de la polymérisation

Nous avons utilisé la spectroscopie Raman in situ pour suivre la cinétique de la réaction de polymérisation. En effet, les bandes caractéristiques du monomère et du polymère changent d'intensité lorsque la polymérisation progresse. Par exemple, dans la polymérisation de monomères vinyliques, les doubles liaisons du C=C sont cassées et les simples liaisons du C-C sont formées et il est donc possible de suivre l'avancement de la réaction en mesurant la diminution des bandes de vibration associées aux liaisons C=C et l'accroissement de celles liées aux liaisons C-C.

Dans notre cas, nous avons préféré prendre comme référence les liaisons C=O, qui demeurent inchangées lors de la réaction, afin de pouvoir suivre la disparition progressive des liaisons C=C. Notre étude de référence consistait en la thèse de Egor Evlyukhin [Evlyukhin, 2015] sur le HEMA, molécule qui, en dehors d'une liaison C-OH, possède la même structure moléculaire (Figures 6.2 et 6.4), et donc les même modes de vibration que le EMA. Ainsi, la Figure 7.3 montre l'évolution des spectres Raman avant et après polymérisation du HEMA. L'avancement de la réaction de polymérisation peut être suivi in situ en mesurant la diminution de l'intensité des bandes vibrationnelles associées aux doubles liaisons C=C par rapport aux bandes d'élongation associées à C=O dont l'intensité ne change pas lors de la polymérisation.

Dans nos expériences, la même démarche a été adoptée pour suivre la polymérisation du EMA, et le taux de conversion (CY) de polymérisation des méthacrylates au moment *t* a été déterminé selon la formule :

$$CY(t) = 1 - \frac{(A_{C=C}/A_{C=O})_{produit}}{(A_{C=C}/A_{C=O})_{monom \`{e}re}}$$
(7.1)

où  $A_{C=C}$  et  $A_{C=O}$  sont respectivement l'aire sous les pics v (C=C) et v (C=O) des bandes Raman.

Les taux de conversion ont été calculés en mesurant les aires sous les pics avec le logiciel Peakfit. La figure 7.4 montre comment ces aires sont mesurées sur le spectre du monomère EMA. Le spectre est ajusté en utilisant des fonctions de Voigt, le logiciel nous fournissant les aires sous chacun de ces pics. Ainsi, selon les résultats fournis dans la figure 7.4, une aire de 2727 est mesurée pour le pic C=C à 1640 cm<sup>-1</sup> et de 2871 pour le pic C=O à 1717 cm<sup>-1</sup>. Le rapport  $\left(\frac{A_{C=C}}{A_{C=O}}\right)_{monomère}$  peut donc être alors remplacé par sa valeur, 0,95, dans l'équation 7.1.



FIGURE 7.3 – Spectres Raman du HEMA liquide à pression ambiante (a) et HEMA polymérisé (b) entre 1350 and 1800 cm<sup>-1</sup> [Evlyukhin, 2015].



FIGURE 7.4 – Exemple de mesure des aires sous les pics des spectres Raman.

## 7.4 Compression simple du EMA

La figure 7.5 présente quelques-uns des spectres Raman obtenus lors de différentes compressions de l'EMA, de la pression ambiante à 13 GPa, cette technique nous ayant servi, comme mentionné ci-dessus, de méthode de référence pour observer la polymérisation. En effet, pendant la polymérisation des monomères insaturés, les doubles liaisons C=C se rompent et des liaisons simples C–C se forment. La spectroscopie Raman est donc bien adaptée pour analyser ce type de réaction en temps réel en observant la diminution de l'aire sous les pics des bandes des réactifs ou l'augmentation des nouvelles bandes propres aux polymères. A mesure que la polymérisation progresse, dans le cas de l'EMA, les vibrations caractéristiques des doubles liaisons C=C du monomère, situées à 1404 et 1640 cm<sup>-1</sup>, doivent diminuer, tandis que la bande C–CH<sub>2</sub> à 1455 cm<sup>-1</sup> augmente en intensité, reflétant la croissance de la chaîne polymère.

Ces spectres montrent un décalage naturel des pics vers les grands nombres d'onde, ce qui est un comportement classique sous haute pression (à l'exception de quelques modes, assez rarement observés, et qualifiés pour cette raison de « modes mous ») [Lucazeau, 2003]. Les nombres d'onde indiqués ci-dessus se réfèrent donc à la valeur de référence observée à pression ambiante.

A l'exception de celui obtenu à 5 GPa, ces spectres montrent clairement qu'aucune polymérisation ne se produit lors de la compression du EMA, puisque nous n'observons pas de diminution de l'intensité du pic C=C par rapport au pic C=O. En effet, la liaison C=O n'étant pas impliquée dans la polymérisation, nous utilisons l'intensité de la bande d'élongation C=O à 1710 cm<sup>-1</sup> pour normaliser les autres intensités des bandes Raman.

L'évolution de l'intensité du pic C–CH<sub>2</sub> est plus difficile à suivre, car le décalage des bandes Raman du fait de la pression peut conduire à une possible superposition des bandes C=CH<sub>2</sub> et C–CH<sub>2</sub> (comme ce que nous observons probablement sur le spectre à 13 GPa) et l'élargissement des bandes Raman peut également rendre la lecture des différentes bandes difficile (comme ce que nous observons à 8 GPa).

Le spectre à 5 GPa est plus problématique, dans le sens où il ne correspond à aucune évolution logique par rapport à ce qui est observé à plus basse et à plus haute pression : ce qui semble être un résidu du pic C=C est décalé vers les faibles nombres d'onde, ainsi que les pics des liaisons C=CH<sub>2</sub> et C-CH<sub>2</sub>, qui ont par ailleurs gagné considérablement en intensité, et l'accroissement du pic C=CH<sub>2</sub>, paradoxal au vu de la diminution du pic C=C, va naturellement à l'encontre d'une hypothèse d'un début de polymérisation.

Ceci pourrait s'expliquer par des interférences, liées à une interaction avec le rubis lors de l'acquisition du spectre, ou à la fluorescence du diamant, étant donné que les spectres Raman ont été effectués in situ au sein de la DAC. En effet, les diamants peuvent émettre de la fluorescence lorsqu'ils sont exposés à certaines longueurs d'onde, et cette fluorescence peut masquer ou interférer avec les signaux Raman des échantillons étudiés. Cela peut compliquer l'analyse spectroscopique, surtout si les bandes de fluorescence sont larges et chevauchent les bandes Raman de l'échantillon.



FIGURE 7.5 – Spectres Raman du EMA à pression ambiante et sous pression jusqu'à 13 GPa.

De l'ensemble de ces résultats, nous concluons qu'il n'y a pas de polymérisation induite par HP lorsque l'EMA est comprimé dans une plage de pression de 3 à 13 GPa. L'absence de polymérisation est par ailleurs confirmée par le fait que, lorsque l'échantillon sous pression est rapidement décomprimé à la pression ambiante, il reste liquide et son spectre Raman est similaire à celui du monomère, justifiant le développement d'un protocole particulier, comme le High Pressure Ramp, ou de l'utilisation techniques complémentaires, comme l'utilisation de torsion sous pression, pour provoquer la polymérisation.

## 7.5 Polymérisation de l'EMA induite par le procédé HPR

#### 7.5.1 Cellule à enclumes de diamant

Afin de déterminer les conditions ( $P_1$ ,  $P_2$ ) optimales permettant un meilleur taux de conversion, nous avons commencé par faire varier la pression  $P_1$  en utilisant arbitrairement une pression  $P_2$  aux alentours de 0,5 GPa. En effet, cette pression nous semblait à la fois suffisamment forte pour maintenir l'existence de radicaux libres, et suffisamment faible pour permettre une bonne mobilité des monomères permettant la polymérisation. La variation de  $P_1$  nous permet alors d'avoir un aperçu de la quantité de radicaux formés lors de la compression.

La figure 7.6 montre les spectres Raman obtenus lors de ces expériences.

De nombreux enseignements peuvent déjà être tirés de ces expériences. Tout d'abord, pour l'ensemble de ces spectres, nous notons une diminution importante de l'aire du pic C=C par rapport au pic C=O, indiquant la présence d'une polymérisation. Une pression P<sub>1</sub> est donc suffisante pour créer un quantité significative de radicaux.

Par ailleurs, en comparant les spectres obtenus à  $P_1$ =8,6 GPa et  $P_1$ =9,5 GPa, pour lesquels les pressions  $P_2$  étaient pratiquement identiques, on constate une amélioration quantitativement faible, mais qualitativement importante à la pression la plus élevée, indiquant qu'à la pression de 8,6 GPa, nous n'avons pas encore tout à fait atteint la pression  $p_1$  optimale. Par ailleurs, si l'on compare maintenant ces deux spectres avec celui obtenu à  $p_1$ =8,9 GPa, pour lequel la pression  $P_2$  était presque deux fois plus faible, on constate que la polymérisation est beaucoup moins avancée. Une pression de  $P_2$ =0,36 GPa est donc sans doute trop faible pour une polymérisation optimale, la mobilité étant alors trop importante et permettant alors aux radicaux de se détruire.

A l'opposé, le spectre obtenu à  $P_1$ = 10,5 GPa indique également une baisse de la quantité de polymère. Étant donné qu'il a été obtenu avec une pression  $P_2$  ici beaucoup plus importante, on peut supposer que la mobilité des molécules de monomère est ici insuffisante pour que la réaction de polymérisation puisse se propager de manière efficace. L'optimum de  $P_2$  se trouve donc probablement dans l'intervalle entre 0,5 et 2,1 GPa.

Finalement, si l'on regarde le spectre obtenu à 12 GPa, on constate une légère baisse du taux de polymérisation. Il est alors probable que nous ayons ici dépassé la pression  $P_1$  optimale.



FIGURE 7.6 – Spectres Raman du EMA soumis au procédé HPR en faisant varier la pression  $P_1$  et en fixant la pression  $P_2 \approx 0.5$  GPa.

P <sub>1</sub> (GPa)	P <sub>2</sub> (GPa)	CY (%)
7	0,46	86
8	0,5	72
8,6	0,6	96
8,9	0,36	79
9,5	0,57	88
10,5	2,1	89
12	0,5	73

TABLE 7.2 – Taux de polymérisation mesuré en fixant  $P_2 \approx 0.5$  GPa et en faisant varier  $P_1$ .

P <sub>1</sub> (GPa)	P <sub>2</sub> (GPa)	CY (%)
9	0,5	90
9	0,7	93
9	0,8	90
9	0,87	80
9	1,8	83
9	2,9	70

TABLE 7.3 – Taux de polymérisation mesuré en fixant  $P_1 = 9$  GPa et en faisant varier  $P_2$ .

L'ensemble des résultats obtenus par la déconvolution des pics par le logiciel FitPeak est présenté dans le tableau 7.2.

Afin de pouvoir parfaire cette analyse, nous avons entrepris d'optimiser le couple  $(P_1,P_2)$  en fixant alors  $P_1$  et en faisant varier  $P_2$ . Au vu des résultats présentés ci-dessus, la valeur de  $P_1$  a été choisie à 9 GPa.

Les échantillons sont donc comprimés à une pression initiale  $P_1=9$  GPa, avant d'être rapidement décomprimés à  $P_2$  allant de 2,9 à 0,5 GPa, pression à laquelle l'échantillon est maintenu pendant 5 min. La figure 7.7 montre les différents spectres Raman qui correspondent aux différentes  $P_2$ . Le taux de conversion est calculé une fois le p-EMA est récupéré. Le taux de conversion atteint un maximum à  $P_2 \approx 0,7$  GPa et diminue progressivement lorsque la pression de décompression  $P_2$  augmente. Il est nul à  $P_2 \ge 3,4$  GPa.

Contrairement à ce qui était observé pour la compression simple, figure 7.5, les figures 7.6 et 7.7 montrent que le procédé HPR permet une polymérisation ultra rapide et très efficace de l'EMA. Le pic C=C s'est quasiment effacé à  $P_1=9$  GPa et  $P_2=0,5$  GPa; quant au pic C-CH<sub>2</sub>, il présente un élargissement d'autant plus important que l'on diminue la  $P_2$ .

Le tableau 7.3 présente les résultats obtenus pour cette deuxième partie de notre étude du procédé HPR en cellule à enclumes de diamant.



FIGURE 7.7 – Spectres Raman de l'EMA soumis au procédé HPR en fixant la pression  $P_1$  à 9 GPa et en variant la pression  $P_2$ .



FIGURE 7.8 – Photographies de l'échantillon de p-EMA récupéré de la cellule à enclume de diamant.

a	b	С	d	е	f	g	h
91,275	-5,578	-123,66	0,387	-34,547	37,689	2,071	-2,1719

TABLE 7.4 – Valeurs des paramètres optimisés de l'équation 7.2.

La Figure 7.8 présente des photos de l'échantillon de p-EMA récupéré de la cellule à enclume de diamant : (a) échantillon de EMA polymérisé à HP et fraîchement récupéré sur la surface du culet du diamant, (b) vue latérale de l'échantillon récupéré de p-EMA, et (c) vue du dessus de p-EMA dans le trou du joint.

A partir de l'ensemble de ces résultats, nous avons essayé de déterminer une fonction polynomiale de la forme

$$CY(\%) = a + b \cdot P_1 + c \cdot P_2 + d \cdot P_1^2 + e \cdot P_2^2 + f \cdot P_1 P_2 + g \cdot P_1 P_2^2 + h \cdot P_1^2 P_2$$
(7.2)

L'ensemble des différents paramètres de cette équation est déterminé par un solveur utilisant une méthode des moindres carrés, et le tableau 7.4 donne les valeurs obtenues.

Une représentation graphique de cette fonction est donnée sur la figure 7.9. Les projections de cette courbe tridimensionnelle parallèlement à chacun des deux axes nous permettent ainsi de déterminer une valeur optimale du couple ( $P_1$ ;  $P_2$ ) aux environs des valeurs (9,5 GPa; 1,3 GPa), avec un rendement CY prédit de 98%.



FIGURE 7.9 – Représentation graphique de la fonction polynomiale de CY (%) en fonction de  $P_1$  et  $P_2$  (GPa).



FIGURE 7.10 – Photographie d'un joint d'une cellule de Bridgman.

### 7.5.2 Cellule de Bridgman

#### 7.5.2.1 Procédé HPR simple

Nous avons utilisé la cellule de Bridgman pour une autre série d'expériences afin d'obtenir des échantillons plus volumineux, d'un diamètre de 1 mm, afin de pouvoir effectuer des caractérisations par spectroscopie Brillouin.

De même que précédemment, nous avons utilisé le procédé HPR. L'échantillon est ici, comme dans le cas des cellules à enclumes de diamant, placé dans un joint d'épaisseur  $250\mu$ m (Figure 7.10), la surface d'appui ayant un diamètre de 1,7 cm, percé en son centre d'un trou de 1mm de diamètre. La pression n'est pas directement mesurée, mais estimée à partir d'expériences précédentes. Nous parlerons donc préférentiellement de la charge, exprimée en kN, et donnerons une estimation de la pression (uniaxiale) entre parenthèses.

La charge (Load) L<sub>2</sub> a toujours été fixée à L<sub>2</sub>=3,5 kN (0,5 GPa), et nous avons ensuite enregistré les différents spectres Raman des échantillons récupérés après HPR en ayant fait varier L<sub>1</sub> de 27,5 à 53 kN (6,5 GPa). Pour l'ensemble des échantillons où L<sub>1</sub>  $\leq$  25 kN, aucun échantillon solide n'a été synthétisé, la goutte du monomère s'étant évaporée.

La figure 7.11 montre les différents spectres Raman du EMA polymérisé sous HP, où l'on peut voir que le taux de conversion augmente lorsque la charge  $L_1$  croît. Les valeurs du taux de conversion CY déterminées à partir de ces spectres sont reportées dans le tableau 7.5.

Le procédé HPR a donc prouvé sa faisabilité, à la fois en cellule à enclume de diamant et en cellule de Bridgman, en obtenant des taux de conversion très importants (90%). Cette dernière méthode a permis de polymériser de grands volumes (diamètre 1mm, épaisseur 250 $\mu$ m, là où l'utilisation de la DAC ne permettait l'obtention que d'un échantillon de 150  $\mu$ m de diamètre.



FIGURE 7.11 – Spectres Raman de l'EMA soumis au procédé HPR sous enclume de Bridgman.

L <sub>1</sub> (kN)	L <sub>2</sub> (kN)	CY (%)
27,5	3,5	59
30	3,5	60
40	3,5	73
51,8	3,5	83
53	3,5	89

TABLE 7.5 – Taux de polymérisation obtenu en cellule de Bridgman en fixant  $L_2 = 3,5$  kN et en faisant varier  $L_1$ .



FIGURE 7.12 – Principe de la torsion sous pression.

#### 7.5.2.2 Procédé HPR combiné à la torsion sous pression

Le principe de la torsion sous pression est décrit sur la figure 7.12. On commence par effectuer une compression uniaxiale de l'échantillon avec une charge  $L_1$  comme dans le cas précédent, en appliquant alors que l'échantillon est sous pression, une rotation d'un angle variable. L'échantillon est ensuite décomprimé à la charge  $l_2$  fixée à 3,5 kN comme précédemment, maintenu ainsi pendant 5 minutes, puis finalement récupéré et caractérisé.

L'ensemble des spectres Raman obtenus est présenté sur la figure 7.13, et les conditions expérimentales avec lesquelles ces échantillons ont été obtenus, ainsi que les résultats, sont présentés dans la tableau 7.6.

Il est difficile, au vu de la dispersion des conditions expérimentales, de donner une tendance claire aux résultats obtenus. Nous allons tenter de proposer une analyse de ces résultats.

Avec une charge  $L_1$  de 20 kN seulement, un rendement de polymérisation de 98% a été obtenu par combinaison avec une torsion de 180°. Ce rendement est bien supérieur à ce qui avait été obtenu par procédé HPR seul (tableau 7.5). En augmentant la charge à 23 kN, on



FIGURE 7.13 – Spectres Raman de l'EMA soumis au procédé HPR sous enclume de Bridgman combiné à la torsion sous pression.

L <sub>1</sub> (kN)	L <sub>2</sub> (kN)	Torsion (°)	CY (%)
20	3,5	180	98
23	3,5	50	72
25	3,5	90	92
26	3,5	50+50	56
26 + 24h		—	74
27	3,5	100	98

TABLE 7.6 – Taux de polymérisation obtenu en cellule de Bridgman combiné à la torsion sous pression.

aurait pu penser à une amélioration du rendement. Cependant, une torsion de 50° seulement ayant été utilisée, ce rendement n'atteint que 72%. En augmentant encore légèrement la charge  $L_1$  à 25 kN, et en ré-augmentant la torsion à 90°, le rendement atteint désormais 92%. Sur ces trois expériences, il devient évident que la torsion effectuée apporte un bénéfice indiscutable sur le taux de polymérisation final. Malheureusement, il est difficile, avec ces trois expériences seules, d'estimer l'influence réelle de la charge appliquée.

Notre quatrième échantillon a été synthétisé avec une charge de 26 kN, et la torsion a été appliquée en deux temps, à chaque fois de 50°. Nous constatons alors une nouvelle diminution, avec un rendement de 56%. Ce résultat semble indiquer que la manière dont la torsion est appliquée est cruciale, si l'on compare ce résultat à celui obtenu sur l'échantillon précédent (25 kN – 90°), où un rendement de 92% avait été obtenu. Cependant, ce résultat reste problématique si l'on compare maintenant avec le deuxième échantillon (23 kN – 50°). Ce quatrième échantillon (26 kN – 50°+50°) était du reste visqueux lorsqu'il a été récupéré, mais devait certainement maintenir un taux de radicaux assez important, car une analyse effectuée 24 heures plus tard a révélé un taux de polymérisation de 74%. La polymérisation s'est donc poursuivie à pression ambiante.

Enfin, notre dernier échantillon a été synthétisé à une charge de 27 kN et en appliquant une torsion de 100°, et nous obtenons pour cet échantillon un taux de polymérisation de 98%. En comparant ce résultat avec le troisième échantillon (25 kN – 90°), effectué avec une torsion proche, nous pouvons constater une amélioration significative de la polymérisation grâce à l'augmentation de la charge.

Ainsi, ces expériences montrent que le procédé HPR combiné à la torsion sous pression bénéficie à la fois de l'amplitude de l'angle de torsion appliqué ainsi que de l'importance de la charge. Ces deux paramètres contribuent à l'augmentation du rendement de la polymérisation. Mais surtout, il faut noter la diminution considérable de la charge nécessaire à l'amorçage de la polymérisation par rapport au procédé HPR seul, tout en soulignant l'amélioration du rendement optimal obtenu.



FIGURE 7.14 – Spectre Brillouin du pMMA utilisé comme référence.

## 7.6 Propriétés mécaniques du pEMA déterminées par BLS

De manière similaire à ce que nous avions fait dans la première partie de ce manuscrit pour les nitrures, les propriétés mécaniques du pEMA ont été déterminées par spectroscopie Brillouin.

Afin d'avoir un point de comparaison, nous avons commencé par mesurer le spectre Brillouin d'un polymère bien connu et bien référencé, le poly(methyl metacrylate), pMMA, figure 7.14, toujours en utilisant une longueur d'onde d'irradiation de  $\lambda$  = 532 nm. Le pic observé est situé à une fréquence f = 14,3 GHz.

En utilisant la valeur de n=1,49 pour l'indice de réfraction [Sultanova et al., 2009, Polyanskiy, 2024], une valeur de  $\rho$  = 1,18 g·cm<sup>-3</sup> pour la densité [Sperling, 2005], on en déduit la valeur de C<sub>11</sub> :

$$C_{11} = \rho \left(\frac{f \cdot \lambda}{2n}\right)^2 = 7,7GPa \tag{7.3}$$

Finalement, en utilisant la valeur v = 0,4 pour le coefficient de Poisson [Callister et al., 2007] nous pouvons calculer le module d'Young E :

$$E = C_{11} \cdot (1+\nu) \frac{1-2\nu}{1-\nu} = 3,6GPa$$
(7.4)

Pour le pEMA, nous avons acquis un spectre sur un échantillon de 1mm de diamètre obtenu avec la cellule de Bridgman, Figure 7.15 sur laquelle nous observons un pic à la fréquence f=12,7 GHz.



FIGURE 7.15 – Spectre Brillouin du pEMA obtenu en enclume de Bridgman.

En utilisant la même démarche, avec n=1,49 [Sultanova et al., 2009],  $\rho = 1,1$  g·cm<sup>-3</sup> [Sperling, 2005], on obtient

$$C_{11} = 5,7GPa$$
 (7.5)

En utilisant la valeur v = 0,35 [Shamsieva et al., 2023], nous obtenons la valeur suivante pour le module d'Young :

$$E = 3,5GPa \tag{7.6}$$
## 7.7 Bibliographie

- [Bertoluzza et al., 1986] Bertoluzza, A., Monti, P., García-Ramos, J. V., Simoni, R., Caramazza, R., and Calzavara, A. (1986). Applications of raman spectroscopy to the ophthalmological field : Raman spectra of soft contact lenses made of poly-2-hydroxyethylmethacrylate (phema). *Journal of Molecular Structure*, 143 :469–472. 111
- [Callister et al., 2007] Callister, W. D., Rethwisch, D. G., Blicblau, A., Bruggeman, K., Cortie, M., Long, J., Hart, J., Marceau, R., and Mitchell, R. (2007). *Materials science and engineering : an introduction*, volume 7. John wiley & sons New York. 127
- [Colthup, 2012] Colthup, N. (2012). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier. 111
- [Evlyukhin, 2015] Evlyukhin, E. (2015). *Synthèse avancée de matériaux hybrides pHEMA-TiO*<sub>2</sub> *par méthode sol-gel et polymérisation induite par hautes pressions, analyse de leurs propriétés optiques.* PhD thesis, Sorbonne Paris Cité. 7, 105, 109, 112, 113
- [Faria et al., 1991] Faria, M. D. G., Teixeira-Dias, J., and Fausto, R. (1991). Conformational stability for methyl acrylate : a vibrational spectroscopic and ab initio mo study. *Vibra-tional spectroscopy*, 2(1):43–60. 111
- [Kulbida et al., 1995] Kulbida, A., Ramos, M. N., Rasanen, M., Nieminen, J., Schrems, O., and Fausto, R. (1995). Rotational isomerism in acrylic acid. a combined matrix-isolated ir, raman and ab initio molecular orbital study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(11) :1571–1585. 111
- [Lambert, 1987] Lambert, J. (1987). Introduction to Organic Spectroscopy. Macmillan. 111
- [Lucazeau, 2003] Lucazeau, G. (2003). Effect of pressure and temperature on raman spectra of solids : anharmonicity. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(7-8) :478–496. 114
- [Polyanskiy, 2024] Polyanskiy, M. N. (2024). Refractive index. info database of optical constants. *Scientific Data*, 11(1):94. 127
- [Shamsieva et al., 2023] Shamsieva, A., Evseev, A., Piyanzina, I., Nedopekin, O., and Tayurskii, D. (2023). Molecular dynamics modeling for the determination of elastic moduli of polymer–single-walled carbon nanotube composites. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(14). 128
- [Sperling, 2005] Sperling, L. H. (2005). *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons. 127, 128
- [Sultanova et al., 2009] Sultanova, N., Kasarova, S., and Nikolov, I. (2009). Dispersion Properties of Optical Polymers. *Acta Physica Polonica A*, 116(4):585. 127, 128



## **CONCLUSIONS**

Dans cette partie de thèse, nous avons prouvé que la synthèse de polymères d'éthyle méthacrylate (p-EMA) peut être effectuée de manière efficace en utilisant un nouveau procédé de rampe à haute pression (HPR). Ce procédé, qui permet d'éliminer l'utilisation d'initiateurs photochimiques ou thermiques, a été mis en place par Egor Eveylukhin, qui a réussi à synthétiser des poly-(hydroxy éthyle méthacrylate) p-HEMA.

Le procédé HPR se caractérise par la possibilité de produire de longues chaînes de polymères en un temps de réaction très court, environ quelques minutes. Notre méthode a été axée sur l'amélioration des conditions de polymérisation en deux étapes essentielles. Pour le p-HEMA, pression de décompression optimale ( $P_2$ ) avait été établie dans un premier temps à partir d'une pression de compression initiale ( $P_1$ ) de 9 GPa, dans le but d'avoir un taux de conversion très élevé.

Après une série d'expériences menées avec une cellule à enclume de diamants permettant un taux de conversion élevé de polymérisation, une pression  $P_2$  de 0,7 GPa a été déterminée comme optimale. La deuxième étape a impliqué de modifier la pression  $P_1$  tout en maintenant la pression  $P_2$  optimale, ce qui a révélé que des pressions proches de 9 GPa sont les plus efficaces.

La spectroscopie Raman a confirmé les résultats obtenus, démontrant des modifications significatives dans les bandes vibrationnelles spécifiques du monomère et du polymère, ce qui confirme l'efficacité du procédé HPR. Par la suite, grâce à l'obtention d'échantillons de plus grand volume obtenus par presse de Bridgman, la spectroscopie Brillouin a été utilisée pour étudier les caractéristiques mécaniques du p-EMA obtenu, ce qui a révélé un module d'Young similaire à celui du poly(methyl metacrylate) (p-MMA), même s'il est légèrement plus faible. Enfin, la combinaison du procédé HPR avec une torsion sous pression, toujours en utilisant la cellule de Bridgman, a montré une amélioration significative du rendement de polymérisation, ce qui a permis de réduire la charge requise pour commencer la polymérisation tout en augmentant le taux de conversion.

En conclusion, le procédé HPR se révèle être une méthode rapide, efficace et prometteuse pour la polymérisation des EMA, avec des conséquences potentielles significatives pour la fabrication industrielle de polymères à haute performance sans ajout d'amorceurs, permettant d'améliorer la biocompatibilité du matériau.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE.**

Ce travail de thèse avait pour objectif de synthétiser, de caractériser et d'examiner les différentes propriétés de nouveaux matériaux appartenant à deux grandes familles de matériaux : des matériaux optiques, semi-conducteurs ultra durs, et des matériaux polymères ultra purs.

La première famille présente une forte résistance à des agressions extérieures de différentes nature, telles que l'abrasion et le chauffage, jusqu'à l'irradiation par des particules accélérées. Ces matériaux joueront un rôle important dans divers futurs dispositifs comme les LED, fournissant une faible consommation d'énergie dans les applications optoélectroniques, telles que les cellules photovoltaïques à haut rendement et différents systèmes de diagnostic fonctionnant dans un environnement agressif (un rayonnement élevé par exemple). Une partie de ce travail de thèse s'est donc concentrée sur les nitrures de spinelle des éléments du groupe  $14 : \gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ainsi que leurs solutions solides  $\gamma$ -(Si<sub>0,5</sub>Ge<sub>0,5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La synthèse de ces composés céramiques sous haute pression a comblé certaines des lacunes importantes des travaux précédents, dans la connaissance du module d'élasticité au cisaillement, de la dureté, tout en prenant en considération l'influence de la porosité sur ces différentes propriétés mécaniques. Les modules élastiques ont été obtenus à partir de mesures de compression à haute pression, de nanoindentation et de laser ultrason. Les essais de nanoindentation ont été utilisés pour déterminer la dureté des matériaux et la ténacité à la rupture. La structure et la composition des produits obtenus ont été déterminées en utilisant la diffraction des rayons X et la microscopie électronique (MEB) combinées.

La deuxième famille des matériaux étudiés a concerné la deuxième partie de cette thèse, qui s'est concentrée sur la synthèse des polymères d'éthyle méthacrylate. Ce projet de recherche avait pour objectif de produire des polymères pour des applications biocompatibles, sans ajouter aucun amorceur ou initiateur de polymérisation afin d'obtenir des polymères ultra purs, en obtenant des rendements très importants, frôlant les 98%.

Le fil conducteur entre ces deux parties est la technique de synthèse basée sur la technologie de très hautes pressions. Ce parcours m'a permis, en intégrant l'axe MINOS, précédemment dénommé l'équipe NINO, de découvrir les différentes cellules , telles que la cellule à Enclume de Diamant et la cellule de Bridgman, qui génèrent de très hautes pressions/ de très fortes charges. Ces équipements sont disponibles au bâtiment L2 du Laboratoire des Sciences et Procédés des Matériaux. Cette technique est très sophistiquée et très pertinente pour nos recherches et investigations.

Mon travail s'est également élargi sur un autre type de presse, appelé Multi-Enclumes, et, en introduisant la haute température comme paramètre, j'ai pu découvrir cette autre technique en collaboration avec le laboratoire Magmas et Volcans à Clermont Ferrand.

Le tableau ci-dessous résume les différentes caractéristiques de ces cellules et presses :

Caractéristique	Cellule à enclumes	Cellule de	Presse
	de diamant	Bridgman	multi-enclumes
Pression maximale	Très élevée	Modérée	Elevée
	(jusqu'à plusieurs	(jusqu'à quelques	(jusqu'à plusieurs
	centaines de GPa)	dizaines de GPa)	dizaines de GPa)
Conception	Deux diamants comprimant un échantillon	Enclumes cylindriques comprimant un échan- tillon dans une gaine	Plusieurs enclumes comprimant unifor- mément un échantillon
Uniformité de la pression	Modérée	Variable	Très bonne
Transparence pour observation	Oui (grâce aux diamants)	Non	Non
Applications	Etudes avancées en science des matériaux physique, chimie	Recherches à pressions modérées, transitions de phase	Etudes sous haute pression/température, synthèse de matériaux

De manière générale, des progrès importants ont été accomplis dans la maîtrise des techniques de recherche sous haute pression, permettant le développement de dispositifs tels que les cellules à enclume de diamant, les cellules de Bridgman et les presses multienclumes pour produire des pressions élevées en laboratoire, chacun adapté à des besoins particuliers : grâce à la grande dureté des diamants, la cellule à enclumes de diamant permet d'atteindre des pressions très élevées (jusqu'à plusieurs centaines de GPa), tout en offrant, grâce à leur transparence, l'avantage d'une observation in situ, ce qui la rend parfaite pour des études avancées en science des matériaux, physique et chimie. La cellule de Bridgman, plus simple et moins coûteuse, utilise des enclumes cylindriques et convient à des pressions plus modérées (jusqu'à quelques dizaines de GPa), et, permettant d'opérer sur des volumes plus importants, est fréquemment employée pour les études sur les transitions de phase et les caractéristiques des matériaux. La presse multi-enclumes, combinant plusieurs enclumes, comprimant l'échantillon dans au moins trois directions de l'espace pour une compression homogène, offre la possibilité d'atteindre des pressions élevées tout en assurant un contrôle optimal de la pression et de la température, ce qui la rend très utile pour la fabrication de nouveaux matériaux et les recherches en géophysique et science des matériaux. Chaque dispositif présente donc des avantages différents en fonction des conditions expérimentales nécessaires.