



**HAL**  
open science

# Synthèse hautes pressions et propriétés mécaniques de nouveaux nitrures, $MN$ ( $M=Zr,Hf$ ) en comparaison avec $c\text{-ZrN}$ et $\text{-TaN}$

Judith Bourguille

► **To cite this version:**

Judith Bourguille. Synthèse hautes pressions et propriétés mécaniques de nouveaux nitrures,  $MN$  ( $M=Zr,Hf$ ) en comparaison avec  $c\text{-ZrN}$  et  $\text{-TaN}$ . Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Sorbonne Paris Cité, 2015. Français. NNT : 2015USPCD067 . tel-01690854

**HAL Id: tel-01690854**

**<https://theses.hal.science/tel-01690854>**

Submitted on 23 Jan 2018

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

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

T H E S E

présentée par

Judith BOURGUILLE

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS XIII

Institut Galilée

Spécialité : Physique

Mention : Sciences des Matériaux

Synthèse Hautes-Pressions et  
Propriétés Mécaniques de Nouveaux Nitrures,  $M_7N_9$  ( $M=Zr, Hf$ )  
en Comparaison avec  $c\text{-}Zr_3N_4$  et  $\eta\text{-}Ta_2N_3$

Soutenue le 11 Décembre 2015

JURY

S. BERNARD	Examineur
R. BRENNER	Rapporteur
P. DJEMIA	Président
A. KANAEV	Directeur de thèse
F. TESSIER	Rapporteur
A. ZERR	Encadrant de thèse

Thèse préparée au sein du  
Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux



## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Andrei Kanaev, qui a été mon directeur de thèse, pour son accueil au LSPM et son soutien tout au long de ce travail.

Un merci évident à Andreas Zerr, l'encadrant de cette thèse, pour avoir cru en moi, m'avoir soutenue, encadrée, recadrée et pour nos longues discussions et pour m'avoir apporté l'occasion de faire un stage aux USA. Merci à Oliver Tschauner (UNLV) pour l'accueil, la disponibilité et l'aide apportée durant le stage à l'université du Nevada et après.

Merci aux deux rapporteurs, Renald Brenner et Franck Tessier, pour leur lecture de ce manuscrit, leurs conseils et leur participation au jury de thèse.

Pour tous les précieux conseils sur la nanoindentation et pour avoir accepté de participer au jury comme invité, merci à Florent Tetard.

Pour leur relecture des chapitres 1 et 2, merci à Yves Roussigné et Fatih Zighem.

Cette thèse a nécessité de nombreuses collaborations : Nathalie Bolfan-Casanova (LMV) pour la synthèse HP-HT, les équipes de Petra III en particulier Wolfgang Morgenroth, Nicolay Chiragev (LAUM) pour les mesures LU, Stephan Buhre (Institut für gewissenchaften, Mainz) pour les mesures EPMA, Olivier Castelnaud et Sarah Baiz (PIMM) ainsi que Jean Phillipe Couzinie (ICMPE) pour l'aide matérielle apportée dans nos mesures de dureté de Vickers, et enfin dans notre laboratoire (LSPM), Ovidiu Brinza pour le MEB et le traitement par faisceau d'ions  $Ar^+$ , Azizz Hoccini, Alexandre Tallaire et finalement, Thierry Chauveau pour l'aide apportée sur Maud et pour toutes les discussions, notamment sur la diffraction de rayons X.

De manière plus générale, merci à tous les membres du LSPM.

Un grand merci à Sergey Nikitin (LSPM, LAUM) pour son programme Labview, pour avoir fait sa thèse en même temps que moi et pour les vacances en Russie (mais bien sur que nous n'avons fait que travailler). Merci à tous les doctorants présents avant et après moi pour les discussions, les fous rires et en particulier Hanife, Thiago et Tatiana.

Enfin, comme il faut remercier tout le monde en espérant n'avoir oublié personne, merci à ma famille, à Hime et Zucca (les chats) et à mes amis (désolée Julien, pas de longue liste) pour le soutien moral, la présence, et de m'avoir rappelé que, dans la vie, il n'y a pas que la thèse (mais quand même).

## RESUME

Les nitrures binaires des métaux de transition synthétisés à hautes pressions et hautes températures sont de nouveaux matériaux dont le principal intérêt réside dans leur multifonctionnalité

Dans cette thèse, nous avons synthétisé de nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium, à une pression inférieure à celle de formation des composés cubiques  $c\text{-M}_3\text{N}_4$  ( $M=\text{Zr, Hf}$ ), mais supérieure à la pression de formation des mononitrures  $\delta\text{-MN}$ . Les mesures par diffraction de rayons X, ont montré que la structure cristalline de ces composés est monoclinique de type  $\text{Ca}_3\text{Ti}_4\text{O}_9$ . La composition chimique  $\text{M}_7\text{N}_9$  (avec une substitution mineure de l'azote par l'oxygène) vérifiée par une analyse quantitative par microsonde électronique suggère la présence de cations métalliques dans des états d'oxydation +3 et +4. Cette observation indique, pour les autres métaux de transition, la possibilité de former à hautes pressions divers nitrures thermodynamiquement stable avec un large éventail de valeur pour le rapport N:M. Les valeurs des modules élastiques pour les échantillons poreux de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  ont été obtenus par ultrasons excités par laser (LU) et par nanoindentation. Les résultats pour les matériaux denses ont été dérivés en appliquant l'approche d'Hashin-Shtrickman précédemment développée. Nous obtenons ainsi  $G_0 = 95(9)$  GPa et  $B_0 = 130(10)$  GPa pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $G_0 = 105(10)$  GPa et  $B_0 = 161(10)$  GPa pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ . La mesure de la nanodureté donne  $H_n = 8.0(8)$  GPa et  $H_n = 9.1(7)$  GPa pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  respectivement. Finalement, pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , la dureté de Vickers a été déterminée,  $H_v = 6.5$  GPa et est en accord avec la mesure par nanoindentation. Nous avons dérivé la ténacité soit  $K_{\text{Ic-if}} = 3.7(4)$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ . La propriété de self-healing a été partiellement observée pour le nouveau nitrure de zirconium. Pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , nous obtenons une valeur moyenne  $H_v = 6.4(1.0)$  GPa et une ténacité de  $2.3\text{-}2.9$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Denses, ces matériaux sont supposés avoir une dureté de l'ordre de 10 GPa et la ténacité de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  similaire à celle de  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ .

Pour vérifier la méthode de nanoindentation appliquée dans cette thèse, nous avons réalisé une série de tests sur l'échantillon  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  précédemment étudié par LU et nanoindentations mais à de plus faibles profondeurs. Nous avons mesuré le module d'Young réduit,  $E_r$ , pour le matériau poreux  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et en utilisant la valeur du module d'élasticité isostatique  $B_0$  (mesurée indépendamment par LU ou par l'équation d'état) nous avons déterminé les autres modules élastiques d'un matériau polycristallin, qui sont en accord avec les études LU précédemment présentées. La raison pour laquelle nous avons une moins bonne concordance avec les précédentes données de nanoindentation a été découverte.

Pour vérifier d'avantage l'application des mesures par nanoindentation, étendre notre connaissance des propriétés de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  et comparer ce matériaux avec  $\text{M}_7\text{N}_9$ , nous avons examiné un échantillon poreux de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  plus en détail :  $E_r$  et  $H_n$  ont été obtenus à la fois pour l'échantillon poli mécaniquement et pour l'échantillon non modifié et ont montré une différence de comportement sur les 400 premiers nanomètres de la mesure, ce qui a confirmé l'effet de "self-healing", soit une densification de la surface d'une épaisseur similaire à la taille des grains de polissage. A partir des mesures aux plus grandes profondeurs, nous obtenons  $E_0 = 329\text{-}369$  GPa et  $\nu_0 = 0.28\text{-}0.33$ , après calcul à partir de la valeur de la porosité (14%), de  $B_0$  précédemment mesuré et en utilisant l'approche d'Hashin-Shtrickman. La valeur mesurée de la nanodureté s'est révélée être  $H_n = 18.3$  GPa. Enfin, la mesure par dureté de Vickers,  $H_v$ , a confirmé les mesures par nanoindentation et montré l'existence d'un effet de la taille de l'indentation pour ce matériau. Pour le matériau dense, nous estimons que  $H_v > 24$  GPa. Nous obtenons de plus pour ce matériau poreux une grande ténacité de  $4.5(2)$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , comparable aux valeurs obtenues pour des matériaux tels que  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  et  $\beta\text{-SiC}$ , connus comme d'excellentes céramiques résistantes aux fissures.

## SUMMARY

Binary nitrides of transition metals synthesized at high pressures and high temperatures are new materials which are of interest due to their multifunctionality: They can have combinations of advanced properties, among them elevated elastic moduli, high hardness, high fracture toughness, chemical stability and some of them were found to be suitable for optoelectronic applications. Since the first synthesis of c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in 2003 the studies on such materials extended. For example, c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was found to have a high hardness and an exceptional wear resistance by milling of ferric alloys. η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> having orthorhombic structure has a higher  $B_0$  than c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and a similar shear modulus  $G_0$ . Moreover, a self-healing effect upon mechanical polishing of a porous η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> sample was recognised. There are also reports about synthesis of noble metal nitrides at high pressures and temperatures but these compounds are not recoverable to ambient conditions.

In this work we synthesized new nitrides of zirconium and hafnium at pressures below those where c-M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (M=Zr, Hf) form but above the pressures of formation of mononitrides δ-MN. X-ray diffraction measurements showed that their crystal structure is monoclinic of the type Ca<sub>3</sub>Tl<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. The chemical composition M<sub>7</sub>N<sub>9</sub> (with a minor substitution of nitrogen by oxygen), verified by quantitative microprobe analysis, suggests presence of metal cations in the oxidation states +3 and +4. This observation suggests for other transition metals the possibility to form at high pressures thermodynamically stable nitrides with the N: M ratio varying in a broad range. Elastic moduli of the porous samples of Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> and Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> were measured using laser ultrasonics (LU) and nanoindentation. Values for the dense samples were derived by applying the earlier developed Hashin-Shtrickman approach. We obtained  $G_0 = 95(9)$  GPa and  $B_0 = 130(10)$  GPa for Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> and  $G_0 = 105(10)$  GPa and  $B_0 = 161(10)$  GPa for Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>. The nanohardness was measured to be  $H_n = 8.0(8)$  GPa and  $H_n = 9.1(7)$  GPa for Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> and Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, respectively. Vickers hardness of Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> was determined to be  $H_v = 6.5$  GPa which is in agreement with our nanoindentation measurements. We derived its fracture toughness to be  $K_{Ic-if} = 3.7(4)$  MPa·m<sup>1/2</sup>, similar to that of c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and recognised a weak self-healing behaviour. For Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, we obtained an average value of  $H_v = 6.4(1.0)$  GPa and  $K_{Ic-if} = 2.3-2.9$  MPa·m<sup>1/2</sup>. Hardness of dense samples of Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> and Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> was estimated to be ~10 GPa.

In order to verify the nanoindentation method we applied in this work, we performed tests on the c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sample studied previously by LU and nanoindentation but at much shallower depths. We measured the reduced Young's modulus,  $E_r$ , for the porous sample, and, applying the known  $B_0$  (from laser ultrasonic- or equation of state measurements), we determined other elastic moduli for the porous and dense polycrystalline sample, which were in agreement with the earlier LU studies. Reasons for a less good agreement with the earlier nanoindentation data were disclosed.

In order to further verify the applied nanoindentation method and extend our knowledge about properties of η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and compare this material with M<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, we examined a porous sample of η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> in more detail:  $E_r$  and  $H_n$  obtained for the mechanically polished sample and for the non modified sample showed a distinct behaviour in the first 400 nm of indentation thus confirming the "self-healing" effect at the thickness similar to the size of the polishing grains. From  $E_r$  measured at larger depths we derived  $E_0 = 329-369$  GPa and  $\nu_0 = 0.28-0.33$  using the porosity value (14%), the earlier measured  $B_0$  and applying the Hashin-Shtrickman approach. The nanohardness was measured to be  $H_n = 18.3$  GPa. Measurements of Vickers hardness confirmed our nanoindentation results and revealed the indentation size. For the dense η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> we estimate  $H_v > 24$  GPa. Furthermore, we obtained a high fracture toughness of  $4.5(2)$  MPa·m<sup>1/2</sup> for the porous sample, similar to the values reported for β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and β-SiC known as excellent fracture resistant ceramics.

## TABLE DES MATIERES

<b>Chapitre 1 Introduction et motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Les matériaux durs, rigides et multifonctionnels.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 Les premiers matériaux durs obtenus à HP.....	3
1.1.2 Nouveaux matériaux durs obtenus à HP.....	5
1.1.3 Nitrures des éléments du groupe 4 du tableau périodique.....	8
1.1.3.1 Les phases basse pression existantes.....	8
1.1.3.2 c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> and c-Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	10
1.1.4 Nitrures des éléments du groupe 5 du tableau périodique.....	16
1.1.4.1 Les phases existantes.....	16
1.1.4.2 La phase η-Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> .....	17
1.1.5 Les oxynitrures.....	20
<b>1.2 Chimie des matériaux à hautes pressions.....</b>	<b>22</b>
1.2.1 Dépendance en pression de l'activité de l'azote et oxydation.....	22
1.2.2 Principe de Le Chatelier.....	23
<b>1.3 Modules élastiques, Dureté et Ténacité des matériaux.....</b>	<b>25</b>
1.3.1 Modules élastiques.....	25
1.3.2 Mesures des modules élastiques.....	27
1.3.3 Dureté et ténacité .....	29
<b>1.4 Propos de la thèse.....</b>	<b>32</b>
REFERENCES.....	34
<b>Chapitre 2 Méthodes expérimentales.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1 Synthèse des échantillons, sous presse multi-enclumes.....</b>	<b>43</b>
2.2.1 Principe de l'appareil Multi-enclumes .....	45
2.1.2 Préparation de l'assemblage pour une synthèse HP-HT.....	46
2.1.2.1 Préparation du second étage de l'enclume.....	46
2.1.2.2 Préparation de l'échantillon.....	48

2.1.2.3	Thermocouple.....	49
2.1.3	Déroulement de la synthèse HP-HT.....	49
2.1.3.1	Synthèse.....	49
2.1.3.2	Récupération de l'échantillon.....	50
<b>2.2</b>	<b>Analyse et caractérisation des échantillons.....</b>	<b>51</b>
2.2.1	Diffraction des rayons X.....	52
2.2.1.1	Dispositif expérimental.....	52
2.2.1.2	Analyse des diffractogrammes obtenus.....	53
2.2.2	Spectroscopie Raman.....	54
2.2.3	Microscope électronique à balayage (MEB).....	54
2.2.4	Microsonde de Castaing.....	55
<b>2.3</b>	<b>Traitement de la surface et porosité.....</b>	<b>56</b>
2.3.1	Polissage mécanique.....	57
2.3.2	Traitement par faisceau d'ions Ar <sup>+</sup> .....	57
2.3.3	Porosité et son influence sur les propriétés élastiques.....	58
2.3.3.1	Volume total occupé par les pores.....	59
2.3.3.2	Fonction d'autocorrélation de la distribution des pores.....	60
2.3.3.3	Modules élastiques des matériaux denses à partir des mesures pour des matériaux poreux en utilisant la PAF.....	61
<b>2.4</b>	<b>Propriétés mécaniques.....</b>	<b>62</b>
2.4.1	Nanoindentation.....	62
2.4.1.1	Principe de l'expérience.....	63
2.4.1.2	Calcul des modules élastiques.....	64
2.4.1.3	Méthode Oliver-Pharr.....	65
2.4.1.4	Méthode CSM.....	66
2.4.1.5	Dispositif expérimental.....	67
2.4.1.6	Ténacité K <sub>IC</sub> du matériau par la nanoindentation.....	67
2.4.2	Indentation de Vickers.....	69
2.4.2.1	Mesures.....	69
2.4.2.2	Effet de la taille de l'indentation.....	70

2.4.2.3 Ténacité $K_{Ic-if}$ .....	71
2.4.3 Expérimentation par ultrasons excités par laser.....	73
2.4.3.1 Rappels sur les ondes sonores.....	73
2.4.3.2 Principe de l'expérience.....	74
2.4.3.3 Dispositif expérimental.....	75
2.4.3.4 Calcul des vitesses et des modules élastiques.....	76
REFERENCES.....	77
<b>Chapitre 3 Résultats expérimentaux.....</b>	<b>81</b>
<b>3.1 c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.....</b>	<b>81</b>
3.1.1 Description de l'échantillon.....	82
3.1.2 Mesures de nanoindentation sur c- Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	83
3.1.3 Calcul des modules élastiques.....	86
3.1.4 Conclusion.....	87
<b>3.2 η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> .....</b>	<b>88</b>
3.2.1 Provenance de l'échantillon, structure et composition.....	89
3.2.2 Confirmation de la propriété de "self-healing" par image MEB.....	90
3.2.3 Nanoindentation : Mesure de $E_r$ et $H_n$ .....	91
3.2.4 Nanoindentation : Mesure de $K_{Ic}$ .....	95
3.2.5 Indentation de Vickers : Mesures de $H_V$ et de $K_{Ic-if}$ .....	98
3.2.6 Conclusion.....	102
<b>3.3 Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>.....</b>	<b>102</b>
3.3.1 La synthèse des échantillons à hautes pression et température.....	103
3.3.2 Affinement de la structure.....	103
3.3.2.1 Analyse par diffraction de rayons X.....	104
3.3.2.2 Vérification de la structure par l'utilisation du principe de Le Chatelier.....	109
3.3.2.3 Composition chimique, mesures préliminaires.....	112
3.3.3 Caractérisation de l'échantillon.....	114

3.3.3.1	Analyse Raman.....	114
3.3.3.2	Observation de la porosité et de l'habitus des cristaux.....	116
3.3.3.3	Observation de la propriété de « self-healing ».....	118
3.3.4	Détermination de VFP et PAF.....	119
3.3.5	Propriétés élastiques .....	123
3.3.5.1	Mesures LU.....	123
3.3.5.2	Nanoindentation.....	126
3.3.6	Dureté par nanoindentation.....	128
3.3.7	Dureté et Ténacité par indentation de Vickers.....	130
3.3.8	Conclusion.....	134
	REFERENCES.....	134
	<b>Chapitre 4 Conclusions et Perspectives.....</b>	<b>138</b>
	REFERENCES.....	146

# Chapitre 1 Introduction et motivation

## 1.1 Les matériaux durs, rigides et multifonctionnels

D'une manière générale, il existe un intérêt et un besoin de l'industrie pour les matériaux durs et rigides, utilisés pour diverses applications, et en particulier pour couper, polir et pour la stabilité mécanique (cadre solide pour machines ou outils ou encore surface de protection, *e.g.* d'un DVD ou d'un téléphone portable). La combinaison d'au moins deux de ces propriétés est encore plus intéressante, par exemple, la dureté et la stabilité chimique (stabilité thermique importante (voir le tableau 1.2), bonne résistance à l'usure sur métaux ferriques [Mishima, 2000]) (c-BN), la dureté et une haute conductivité thermique (diamant) ou encore une structure de bande d'énergie utile, *i.e.* une bande interdite directe et des excitons dont l'énergie de liaison est importante (l'énergie de liaison des excitons a une valeur inférieure à celle de la bande interdite). Si les énergies liantes des excitons sont importantes, une haute efficacité de transformation de l'énergie électrique en lumière peut être attendue. Ces deux paramètres augmentent l'intérêt des propriétés optoélectroniques du matériau [Yablonskikh, 2013 ; Boyko, 2013 ; Caskey, 2015]. Pour accroître les propriétés électroniques d'un matériau, une autre possibilité est le dopage des cations et des anions du matériau, comme présenté brièvement dans la partie 1.1.5. N'importe quel composé ayant une combinaison de propriétés, de différentes sortes, intéressantes est considéré ici comme un matériau multifonctionnel. Le diamant est ainsi utilisé aussi bien pour les outils de coupe, pour des scalpels de haute précision, pour le polissage (sous forme de poudre) et dans la fabrication de fenêtre de sortie du gyrotron sous forme de film obtenu par déposition chimique en phase vapeur CVD [Sigalas, 2000]. On notera que certains matériaux, TiC par exemple, sont aussi utilisés pour les bijoux, les miroirs et la décoration. Les carbures sont une famille de matériaux très intéressants, car durs et souvent multifonctionnels. Par exemple, SiC (tableau 1.1) est à la fois dur et avec une stabilité thermique très importante. Ceci est dû au fait que l'oxydation du matériau n'a lieu que sur la surface. En effet, la couche passive SiO<sub>2</sub> créée est une barrière à la diffusion de l'oxygène empêchant la pénétration dans le matériau. Elle est de plus suffisamment dure pour protéger le matériau. Les carbures sont produits industriellement sous forme de poudres. Pour pouvoir fabriquer des outils, une méthode de cémentation a été développée, *i.e.* le carbure est densifié par l'addition d'un liant, le plus souvent le fer, le cobalt ou le nickel [Zerr, 2012]. L'exemple le plus connu est le carbure de tungstène cémenté par du cobalt en quantité typique de 3-15 at.%, utilisé pour la fabrication des outils de coupe mais aussi dans la presse multi enclumes de type kawai (chapitre 2.1.1). L'utilisation de SiC ou de TiC, mais aussi de TiN, en couches minces est également largement répandue [Krall, 1998 ; Lengauer, 2000 ; Zerr, 2012].

Les premiers matériaux durs connus sont des minéraux, tels que le diamant, le corindon  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le quartz  $\text{SiO}_2$ , le rutile  $\text{TiO}_2$  ou encore le zircon  $\text{ZrO}_2$  (baddeleyite). Par conséquent, ils sont utilisés depuis longtemps dans les outils de coupe, de polissage, pour protéger contre les attaques mécaniques, mais aussi comme bijoux, pour leur stabilité et leur apparence. Cependant, ils ne fournissent pas toujours les propriétés dont a besoin l'industrie moderne. Par exemple, le diamant a une mauvaise résistance à l'usure chimique lorsqu'il est utilisé pour couper des matériaux contenant des métaux de transition, or une grande majorité des alliages de l'industrie contiennent du fer. C'est pourquoi les scientifiques ont cherché à obtenir d'autres matériaux. Dans la nature, on trouve essentiellement des composés avec de l'oxygène : silicates, oxydes, sulfates ou carbonates ainsi que de rares composés binaires ( $\text{TiC}$ ,  $\text{SiC}$ ) et des éléments (carbone). A cause de la présence d'oxygène et de vapeur d'eau dans l'atmosphère, la synthèse des premiers matériaux durs à pression atmosphérique a été limitée à ceux qui contiennent de l'oxygène tels que  $\text{ZrO}_2$ , les oxydes et suboxydes de bore, et a inclus par extension la production de composés présents sur Terre comme minéraux rares.

Tableau 1.1 : Dureté de Knoop et de Mohs de minéraux présents à l'état naturel : en quantité significative<sup>a</sup>, en très petite quantité<sup>b</sup> [Zerr, 2000]

Minéraux	Dureté de Knoop 100 (GPa)	Dureté de Mohs
Diamant ( $\text{C}_d$ ) <sup>a</sup>	75-100	10
Stishovite $\text{SiO}_2$ <sup>b</sup>	33	
suboxydes de Bore $\text{B}_n\text{O}^b$	30-59	
Carbure de Titane (khamrabaevite) $\text{TiC}^b$	28	
Moissanite $\text{SiC}^b$	26	
Corindon $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>a</sup>	21	9
Topaze $\text{Al}_2[\text{F}_2/\text{SiO}_4]^a$		8
Quartz $\text{SiO}_2$ <sup>a</sup>		7
Zircon $\text{ZrO}_2$ <sup>a</sup>		6.5
Rutile $\text{TiO}_2$ <sup>a</sup>		6-6.5

Dû aux propriétés chimiques similaires de l'oxygène et de l'azote (molécule diatomique, chimiquement neutre, sous forme de gaz dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), qui participe aux réactions d'oxydoréduction), un nombre comparable de matériaux à bases d'azote devrait être connu. Cependant, ce n'est pas le cas, le plus probablement à cause de la présence de l'oxygène et de l'eau dans notre environnement. Une estimation récente par Zerr *et al.* [Zerr, 2006] indique qu'il existe trente fois plus de composés de l'oxygène connus que ceux de l'azote. C'est pourquoi nous pouvons considérer les nitrures comme une classe de matériaux dans laquelle nous sommes susceptibles d'obtenir de nouveaux composés intéressants. A la pression atmosphérique, quelques nitrures sont obtenus

en large quantité en utilisant des méthodes hautes températures excluant tout contact avec l'oxygène. On citera entre autres BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou les mononitrides de métaux de transition. Tandis que Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (phases hexagonales  $\alpha$  et  $\beta$ ) et les mononitrides de métaux de transition (TiN, ZrN, TaN) se sont révélés être durs et thermiquement stables, hex-BN, accessible à 1 atm, est mou comme le graphite.

Comparativement aux nitrures (et même aux carbures), les oxydes présentent l'avantage d'avoir une stabilité thermique plus importante, mais une dureté plus faible, due à la nature des liaisons chimiques, plus ioniques, ce qui explique aussi leur caractère plutôt isolant. Ainsi, le nombre d'électrons de valence impliqués dans les liaisons chimiques est souvent inférieur dans les nitrures par rapport aux oxydes des mêmes métaux de transition. Par exemple, pour les éléments du groupe 4, nous avons présenté les mononitrides (TiN, ZrN et HfN), qui ont un degré d'oxydation +3 alors qu'on obtient facilement des oxydes avec un degré d'oxydation +4 (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et HfO<sub>2</sub>). Nous verrons par la suite que le degré d'oxydation des métaux de transition dans les composés avec de l'azote peut être changé quand on applique une haute pression.

### 1.1.1 Les premiers matériaux durs obtenus à haute pression

Comme il était connu que le diamant se forme à l'intérieur de la Terre où de hautes pressions (HP) et hautes températures (HT) règnent, il était évident d'essayer de synthétiser ce matériau à des conditions HP-HT. Les premières synthèses de ce matériau très dur ont été réalisées dans les années 1950 [Bundy, 1955]. Peu de temps après, le nitrure de bore cubique, avec une structure cristalline similaire à celle du diamant a été découvert. Le diamant (C<sub>d</sub>) est composé uniquement de carbone, dans une structure cristalline cubique faces centrées avec un motif composé de deux atomes de carbone C(0,0,0) et C(1/4,1/4,1/4) (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 faces centrées sont occupés. Les liaisons entre les atomes sont parfaitement covalentes, ce qui explique que ce matériau est le matériau le plus dur connu avec une dureté de Vickers comprise entre 78 et 99 GPa. Le nitrure de bore HP (c-BN) [Wentorf, 1957], dont la structure est similaire à celle du diamant, mais dont les liaisons entre atomes ne sont pas parfaitement covalentes, est le deuxième matériau le plus dur avec une dureté entre 39 et 69 GPa (voir le tableau 1.2 pour les différentes valeurs). Ce matériau reste cependant très intéressant car il présente une bonne résistance à l'usure sur métaux ferriques. Ces synthèses par voie HP-HT ont été suivies par l'exploitation industrielle de ces matériaux

[Bailey, 2000]. Puis, la méthode de CVD a été découverte pour  $C_d$ . Pour c-BN, l'obtention de couches minces se fait par dépôt physique en phase vapeur (PVD), dont le coût énergétique est bien plus important. Cependant, si les couches minces de  $C_d$  se déposent facilement et adhèrent bien à différents types de substrats, ce n'est pas le cas de c-BN, pour lequel il n'y a pas de possibilités de faire des couches minces adhérentes [Klages, 2000 ; Bewilogua et Richter, 2000]. Pour les instruments de coupe de l'industrie, il faut donc utiliser des monocristaux, ou des pièces polycristallines densifiées à hautes températures et pressions, ce qui est coûteux. Ces raisons limitent l'utilisation du diamant et de c-BN dans et par l'industrie. C'est pourquoi les mononitrides de métaux de transition, en particulier TiN, sont utilisés aujourd'hui dans l'industrie des outils de coupe en revêtements résistants à l'usure, même s'ils ont une dureté bien plus basse.

Les mononitrides de métaux de transition MN ( $M = \text{Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V}$ ) sont formés par la réaction chimique, à pression ambiante, entre un métal de transition et de l'azote en excès, après chauffage : les liaisons chimiques sont de type métallique et se recouvrent, assurant une liaison forte entre les atomes. Les mononitrides ont, comme les carbures (TiC, WC), une énergie de cohésion du solide cristallin très haute. Les mononitrides des éléments du groupe 4 cristallisent avec une structure de type NaCl et sont nommés  $\delta$ -MN. La place des atomes d'azote dans le réseau cristallin correspond à un site interstitiel dans le sous-réseau métallique. Ils ont des propriétés de hautes résistances à la hausse de température, de dureté (tableau 1.2) et sont souvent supraconducteurs ( $T_c$  est comprise entre 5.49 K pour  $\delta$ -TiN et  $\sim 15$  K pour  $\delta$ -NbN, [Hulm, 1971]). Par rapport à d'autres mononitrides (ceux du groupe 6 par exemple), la stabilité thermique de ces mononitrides est grande dans l'air ( $600^\circ\text{C}$ , voir le tableau 1.2 et [Salamat, 2013]). Par rapport aux mononitrides du groupe 5, ceux du groupe 4 ont aussi l'avantage d'avoir une température de fusion élevée dans une atmosphère  $\text{N}_2$  (NbN et TaN sont décomposés, avec libération d'azote, avant d'atteindre le point de fusion). Par exemple, HfN a la plus haute température de fusion à  $3300^\circ\text{C}$  [Lengauer, 2000]. Il est intéressant de noter aussi que ces mononitrides servent dans des réactions de catalyse. Les nitrides de métaux de transition des groupes 4 et 5 du tableau périodique des éléments sont présentés plus en détails par la suite (voir 1.1.3 et 1.1.4), le lecteur intéressé par les autres nitrides de métaux de transition pourra se référer à [Salamat, 2013].

### 1.1.2 Nouveaux matériaux durs obtenus à HP

Dans les années 1980, des travaux théoriques ont prévu l'existence d'un nouveau matériau,  $\beta$ - $C_3N_4$ , d'une dureté supérieure ou égale à celle du diamant [Cohen, 1985 ; Sung, 1996]. Sa structure cristalline avait été basée sur celle d'un matériau déjà connu,  $\beta$ - $Si_3N_4$  ayant une dureté élevée,  $H_v = 20$  GPa, une haute ténacité et une stabilité thermique dans l'air exceptionnelle de  $1400^\circ C$  (tableau 1.2). Les premières synthèses de  $C_3N_4$  ont été reportées pour des couches minces et des particules solides [Niu, 1993 ; Yu, 1994]. Dans de nombreux travaux, on a affirmé avoir synthétisé  $C_3N_4$ , solide ou en couche mince, mais dans tous les rapports, la quantité de produit était petite et celui-ci n'était pas pur (absence de synthèse d'une phase cristalline pure). De plus, aucune des synthèses mentionnées dans la littérature n'a été confirmée par des travaux indépendants. C'est pourquoi des doutes sur la stabilité thermodynamique et l'accessibilité d'une phase  $C_3N_4$  avec une grande dureté sont apparus [DeVries, 1997 ; Matsumoto, 1999 ; Malkow, 2000].

En conséquence, les chercheurs se sont tournés vers d'autres matériaux en explorant le diagramme  $P$ - $T$  des composés M-N, où M représente les éléments restants du groupe 14 du tableau périodique : Si, Ge et Sn. Avant 1999, les deux phases hexagonales,  $\alpha$ - and  $\beta$ - $M_3N_4$ , étaient connues pour  $Si_3N_4$  et  $Ge_3N_4$  et l'existence de  $Sn_3N_4$  n'était pas vérifiée. En effet, pour  $Si_3N_4$ , on savait que les deux phases hexagonales étaient formées à des pressions égales ou inférieures à 5 GPa et à de hautes températures [Zerr, 1999]. De plus, la stabilité des deux phases à hautes pressions et température ambiante (48 GPa pour  $\alpha$ - $Si_3N_4$  et 28 GPa pour  $\beta$ - $Si_3N_4$ ) était connue [Kruger, 1997 ; Zerr, 1999]. Cependant, le comportement des composés à hautes pressions (supérieure à 9 GPa) et hautes températures n'avait pas été étudié [Zerr, 1999]. Le résultat de l'extension de la recherche aux hautes pressions et températures est la découverte de la phase haute pression (HP) du nitrure de silicium, suivie par la synthèse des nitrures de germanium, et d'étain ce qui a mis en évidence un nouveau groupe de matériaux intéressants [Zerr, 1999 ; Leinenweber, 1999 ; Serghiou, 1999 ; Scotti, 1999]. Ces nitrures possèdent une structure cubique, de type spinelle (figure 1.1) et sont nommés  $\gamma$ - $M_3N_4$ . Au contraire des phases basses pressions  $\alpha$ - and  $\beta$ - $M_3N_4$  où tous les cations ont une coordinence de 4 (i.e. le nombre de plus proches voisins anioniques) et où le polyèdre de coordination est tétraédrique, les cations dans la structure spinelle occupent deux types de sites : octaédrique pour les 2/3 des atomes M (coordinence de 6) et tétraédrique pour le tiers restant [Zerr, 1999].

Ce haut degré de coordinence résulte d'une bien plus grande densité et est une bonne indication que ces matériaux sont durs et possèdent des propriétés élastiques intéressantes.

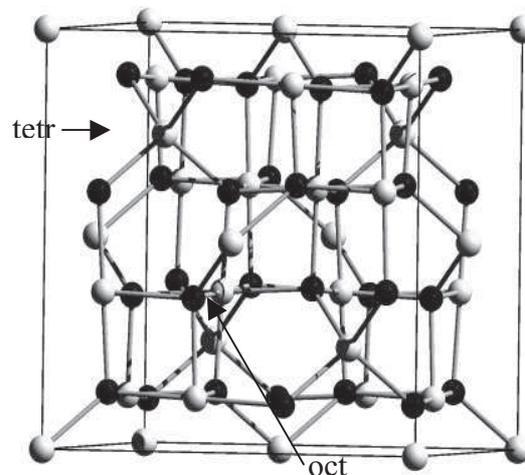


Figure 1.1 : Structure cristalline de type spinelle, ici  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ , avec en blanc Si et en noir N, le paramètre de la maille cubique est  $a = 7.80\text{\AA}$ . Les atomes de silicium appartiennent soit à des sites octaédriques soit à des sites tétraédriques [Zerr, 2006].

La première synthèse de  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  a été réalisée dans une cellule à enclume diamant chauffée par un laser. Un morceau de l'élément silicium enrobé dans de l'azote condensé réagit à hautes pressions 15-30 GPa et hautes températures 2200-2800K pour former une nouvelle phase. Aussi les phases cristallines basses pressions,  $\alpha\text{-}$  et  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , sont transformées en cette nouvelle phase à des conditions P-T similaires [Zerr, 1999]. L'étude par microscope électronique à transmission (TEM) et par analyse dispersive en énergie (EDX) ont montré que cette nouvelle phase avait le même rapport Si/N mais une structure cubique de type spinelle. La mesure de la densité de  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  donne  $3.93\text{ g/cm}^3$ , c'est 26% supérieur à celles des deux phases hexagonales. Par conséquent, on peut attendre de cette phase cubique des modules d'élasticité et une dureté supérieurs à ceux des phases hexagonales pour lesquelles ces paramètres possèdent pourtant des valeurs importantes (tableau 1.2). Dans la même année, les phases spinelles de  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  et  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  ont été découvertes indépendamment par d'autres équipes [Leinenweber, 1999 ; Scotti, 1999]. La découverte de cette famille de nitrures de structure spinelle a entraîné de nombreuses études sur leurs propriétés, aussi bien théoriques qu'expérimentales.

Le matériau,  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ , est métastable jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$  dans l'air. Les premiers calculs du module d'élasticité isostatique donnent une valeur de  $B_0 = 300\text{ GPa}$ , supérieure à celle de  $\alpha\text{-}$  et  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (229 et 250 GPa respectivement) et comparable à celle de  $\text{SiO}_2\text{-stishovite}$ , considéré comme le troisième matériau le plus dur après le diamant et c-BN. Des mesures de l'équation d'état,  $P(V)$ , (EoS) (volume de la maille en fonction de la pression, voir 1.3.2), réalisées par

rayonnement synchrotron ont permis d'obtenir la valeur  $B_0 = 290(5)$  GPa [Zerr, 2002]. En général, l'indice 0, désigne dans ce travail les paramètres des matériaux denses aux CNTP. Le nitrure de structure cubique spinelle  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  possède un module d'élasticité isostatique supérieur à celui de  $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$  et très supérieur à celui de  $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_4$  [Shemkunas, 2004] ainsi qu'une forte dureté et ténacité et une stabilité thermique dans l'air importante (tableau 1.2). La stabilité thermique de  $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$  est moins intéressante que celle de  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Ce dernier est donc le plus intéressant des trois phases spinelles pour des applications dans l'industrie, de type outil de coupe, ou dans des céramiques. Ils pourraient être aussi importants pour leurs propriétés optoélectroniques. Il a en effet été prédit que ces nitrures spinelles ont une structure de bande avec un gap électronique direct [Mo, 1999 ; Byoko, 2013]. Byoko *et al.* ont mesuré par des expériences de spectroscopie d'émission de rayons X (XES) et de spectroscopie d'absorption de rayons X mous (XAS), l'énergie de la bande interdite  $E_g$  qui est 4.8, 3.5 et 1.6 eV pour  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\gamma\text{-Ge}_3\text{N}_4$  et  $\gamma\text{-Sn}_3\text{N}_4$  respectivement. Ces mesures sont ajoutées à des calculs théoriques sur la structure de la bande interdite ainsi que sur les énergies des excitons. Les énergies liantes des excitons sont importantes et de ce fait, une haute efficacité de transformation de l'énergie électrique en lumière peut être attendue. Les résultats ont aussi montré une large gamme continue de bande interdite pour ces trois composés et leurs solutions solides de type  $\gamma\text{-(Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_3\text{N}_4$  et  $\gamma\text{-(Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{N}_4$ , recouvrant le spectre visible ainsi que les régions proches UV et IR. Ces propriétés font que ces composés sont appropriés pour des applications comme les diodes électroluminescentes (LED) en particulier pour l'éclairage dans un environnement exigeant. Les nitrures spinelles sont donc des matériaux multifonctionnels, qui peuvent être utilisés dans des applications structurelles ou fonctionnelles, et dans le cas de  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  dans l'air à des températures très élevées.

Tableau 1.2 : Valeurs de la dureté de Vickers et stabilité thermique dans l'air de divers matériaux, polycristallins et denses [Zerr, 2012 ; Shemkunas, 2004]

Matériaux	$H_v$ (GPa)	Stabilité thermique dans l'air, °C
$C_d$	78-99	500-600
c-BN	39-69	1100
$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	31	1500
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20	1500
$\gamma$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	33-37	1400
$\gamma$ -Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	28	700
$\gamma$ -Sn <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	11	-
$\delta$ -TiN	17-24	600
$\delta$ -ZrN	12-15	600
$\delta$ -HfN	14-18	600
$\delta$ -TaN	25-30	<650
$\delta$ -TiC	24-32	600
$\beta$ -SiC	23	1500
c- Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	>30 (12 poreux)	500
$\eta$ -Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	>24 (16 poreux) *	>550

\* cette thèse (3.2)

### 1.1.3 Nitrures des éléments du groupe 4 du tableau périodique

Après la découverte des nitrures spinelles des éléments du groupe 14 et les rapports sur leurs intéressantes propriétés, il était logique d'essayer de synthétiser à hautes pression et températures de nouveaux nitrures d'éléments du groupe 4, qui possèdent eux aussi 4 électrons de valence, répartis cette fois sur une couche électronique *s* et une *d*. Une vue d'ensemble de ces résultats, publiés dans la littérature, est présentée dans cette partie.

#### 1.1.3.1 Les phases basse pression existantes

Comme nous l'avons dit, les mononitrures de matériaux de transition sont largement utilisés dans l'industrie pour leurs diverses propriétés : modules élastiques et dureté importants, température de fusion élevée, conducteurs, une grande stabilité thermique et chimique et leurs couleurs métalliques. Les couches minces, TiN et ZrN notamment, sont principalement déposés à basse température (<400°C) par pulvérisation cathodique magnétron ou par plasmas générés par un arc cathodique. Comme précédemment indiqué, ces mononitrures ont, pour le

cation, un état d'oxydation +3 alors que l'état +4 est permis. Ils cristallisent dans une structure cubique de type NaCl et sont nommés  $\delta$ -MN. L'énergie de cohésion entre les deux éléments est très importante, ce qui fait d'eux des matériaux durs et réfractaires, bien que tous les électrons ne soient pas engagés dans les liaisons chimiques. La composition chimique de  $TiN_x$ ,  $HfN_x$  et  $ZrN_x$  peut varier pour la quantité d'azote de  $0.5 < x < 1.1$ , ce qui modifie les propriétés physiques et chimiques. Lorsque le rapport N/M est supérieur à 1, on parlera de composés surstoéchiométriques. Il est possible d'obtenir des couches minces des nitrures surstoéchiométriques, mais les propriétés de ces couches minces sont moins intéressantes.

La première phase avec les cations dans un état d'oxydation +4 est la phase orthorhombique  $o$ - $Zr_3N_4$ , dont l'existence a été démontrée expérimentalement et étudiée par Juza *et al.*, puis par Lerch *et al.* [Juza, 1964 ; Lerch, 1996]. Cette phase se décompose à 1 atm en  $ZrN + 0.5 N_2$  à des températures supérieures à  $800^\circ C$  [Lerch, 1996]. Ceci n'apparaît pas dans le diagramme de phase Zr-N pour lequel Kroll admet un écart de  $727^\circ C$  et/ou 10 GPa avec les résultats expérimentaux, sans avoir d'explications à proposer (figure 1.2).

Le calcul à  $T = 0 K$  et pression atmosphérique montre que  $o$ - $Zr_3N_4$  est la phase de plus basse énergie (figure 1.3) [Kroll, 2003]. Elle est stable probablement jusqu'à 6 GPa où le calcul théorique indique la transition de la phase orthorhombique à la phase cubique.

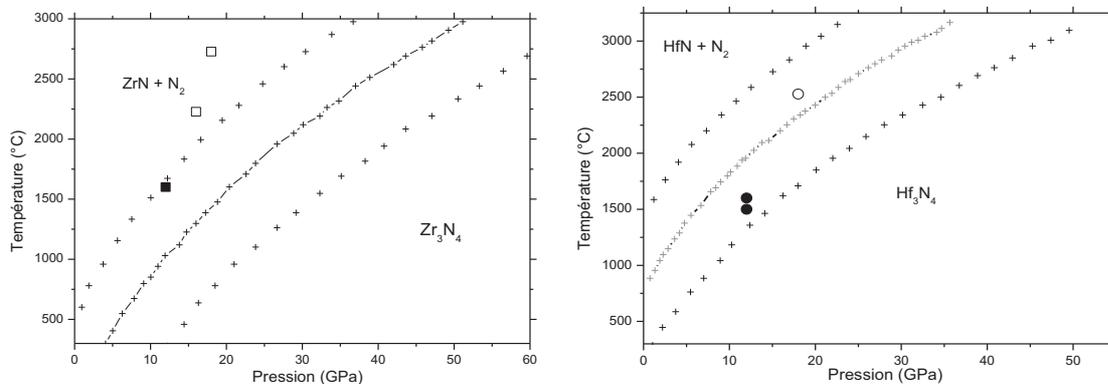


Figure 1.2 : Diagrammes de phase calculés [Kroll, 2003 et 2004] des composés chimiques binaires à base des éléments Zr-N et Hf-N respectivement à gauche et à droite, en fonction de la pression et de la température. Les carrés, pleins et vides, indiquent les conditions P-T dans lesquelles  $c$ - $Zr_3N_4$  a été synthétisé, les ronds, pleins et vides, représentent les conditions P-T pour  $c$ - $Hf_3N_4$ . Ce sont les points expérimentaux correspondant aux travaux de Zerr *et al.* (symboles vides) et de Dzivenko (symboles pleins). Les lignes de points centraux indiquent l'équilibre ( $\Delta G = 0$  kJ/mol) entre les phases où l'on passe du mononitride à une phase de composition chimique  $M_3N_4$ . Les deux autres lignes indiquent l'incertitude sur cette transition ( $\Delta G = +0.5$  kJ/mol et  $\Delta G = -0.5$  kJ/mol respectivement).

Par comparaison, la phase o-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a été prédite théoriquement (figure 1.3) mais aucune synthèse n'a confirmé son existence expérimentalement [Kroll, 2003]. La transition de la phase orthorhombique à la phase cubique de Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est calculée à 9 GPa à T = 0 K.

Ching *et al.* ont supposé, pour Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> à hautes pressions, une phase cubique de type spinelle, prévue par des considérations théoriques basées sur l'existence de la famille du type  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ou une structure de type NaCl ayant des défauts ordonnés, Zr<sub>3</sub>□N<sub>4</sub> [Ching, 2002a et 2002b]. Or, la phase o-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> possède une masse volumique inférieure à celle de la phase Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de structure spinelle, ce qui n'est pas en accord avec le principe de Le Chatelier (chapitre 1.2.2). Il a été montré par la suite que les phases Zr<sub>3</sub>□N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, n'ont pas un comportement énergétique favorable lors de la compression. En effet, lorsqu'on compare les enthalpies relatives des phases cubiques Zr<sub>3</sub>□N<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> avec celles des phases orthorhombique et cubique de type Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, on constate que, pour les deux premières, l'enthalpie relative augmente avec l'augmentation de la pression, (figure 1.3 et [Kroll, 2003 et 2004]).

### 1.1.3.2 c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

D'après les diagrammes de phases calculés théoriquement [Kroll 2004; Horvath-Bordon, 2006], on constate que, à la pression atmosphérique, pour Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, la phase orthorhombique est la phase de plus basse énergie à la différence de Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub> où la phase de plus basse énergie a une structure de type CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (figure 1.3). Pour la composition Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, cinq phases théoriques ont à 1 atm, une énergie plus basse que la phase cubique Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> (découverte expérimentalement à HP [Zerr, 2003], voir ci-après) : o-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est supposé être le composé le plus stable à P = 0 GPa, puis dans l'ordre, les phases spinelle, CaTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Yb<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>Pb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et enfin la phase Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> [Kroll, 2004]. Plus récemment, une autre phase orthorhombique, Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a été reportée par Salamat *et al.*, mais n'est pas bien caractérisée [Salamat 2013]. Pour Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, trois phases ont été considérées en plus de la phase orthorhombique et la phase cubique Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>, mais aucune n'est plus favorable en énergie que cette dernière à pression supérieure à 6 GPa. A hautes pressions cependant, la phase de type Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> est la plus favorable pour les nitrures de zirconium et d'hafnium.

Pour obtenir le nitrure de titane avec une composition Ti<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, d'autres voies de synthèse doivent être envisagées/imaginées car TiN, qui possède à la fois une chaleur de formation exothermique et une phase extrêmement dense, rend difficile une synthèse à partir des éléments ou à partir de TiN+N<sub>2</sub>. Salamat *et al.* (2013) reportent cependant l'existence d'une

phase amorphe  $\text{Ti}_3\text{N}_4$  qui est utilisée dans des matériaux nanocomposites de type  $\text{TiN}_x/\text{a-Ti}_3\text{N}_4$ .

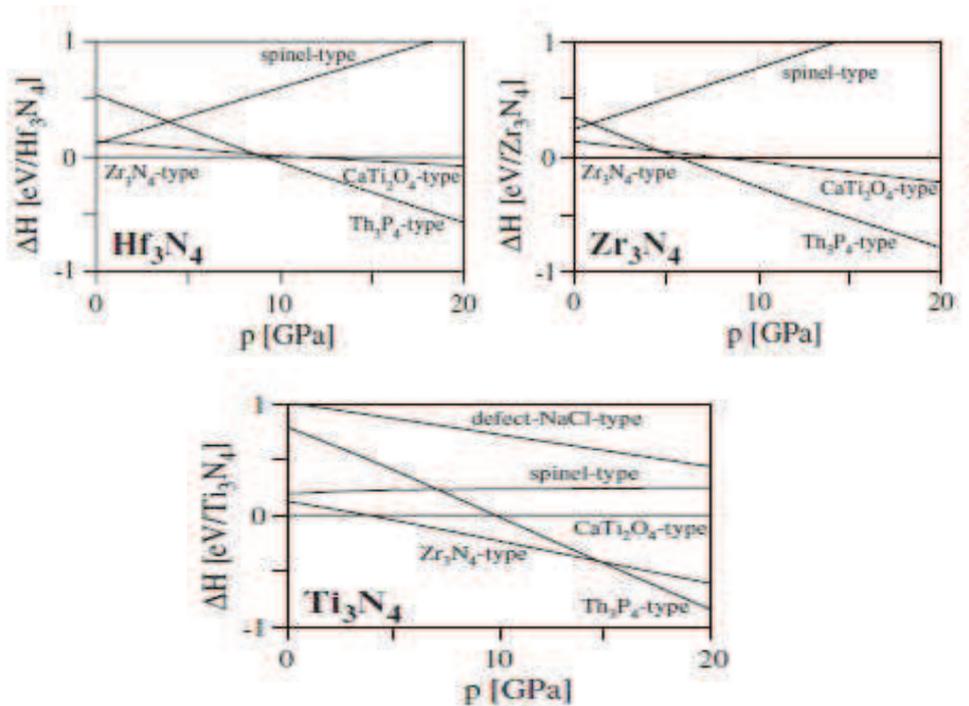


Figure 1.3 : Enthalpies relatives des différentes structures cristallines pour les composés  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  (à gauche),  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  (à droite) et  $\text{Ti}_3\text{N}_4$  (en bas), à  $T = 0$  K en fonction de la pression. La phase  $\text{Zr}_3\text{N}_4$  est la phase orthorhombique déjà connue pour  $\text{Zr}_3\text{N}_4$ , d'après [Kroll, 2004].

En 2003, Zerr *et al.* [Zerr, 2003] reportent la synthèse de deux nouveaux composés  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  ayant une structure cristalline cubique, de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  (figure 1.4), à des pressions situées entre 15.6 et 18 GPa et des températures entre 2500 et 3000 K. Ces nouveaux composés sont métastables aux CNTP. La synthèse se fait à partir des éléments métaux ou comme dans ce cas des mononitrides ( $\text{ZrN}$  et  $\text{HfN}$ ), dans un excès d'azote condensé, placés dans une cellule à enclumes de diamant et chauffés par laser (Laser heated diamond anvil cells, LH-DAC). Les synthèses dans les DAC ne sont donc pas limitées par l'existence d'un réactif de départ contenant de l'azote en quantité nécessaire, au contraire des synthèses en presse multi-enclumes. Le produit de la synthèse est obtenu en petites quantités ( $<10^{-3}$  mm<sup>3</sup>) qui sont cependant suffisantes pour déterminer la structure cristalline, avoir une idée de la composition chimique et même mesurer certaines propriétés telles que le module d'élasticité isostatique à partir de l'équation d'état (chapitre 1.3.2).

Pour obtenir des quantités macroscopiques, une synthèse en presse multi-enclume (Multianvil Apparatus, MA, chapitre 2.1) a été réalisée avec une poudre nanocristalline  $n\text{-M}_3\text{N}_{4+x}$  comme précurseur. Il faut en effet un ratio  $N / M \geq 4 / 3$  pour obtenir  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  et cette

méthode s'est révélée particulièrement adaptée. En partant de dialkylamides de métaux :  $Zr(NEt_2)_4$  et  $Hf(NEt_2)_4$ , liquides, Li *et al.* ont obtenu des poudres nanocristallines :  $n-Zr_3N_{4+x}$ ,  $n-Hf_3N_{4+x}$  en suivant un cycle de chauffe (en moyenne  $600^\circ C$ ) sous atmosphère contrôlée d'ammoniac pour éviter la présence de dioxygène ou d'eau [Li, 2005]. Ces réactions sont réalisées à pression atmosphérique. La réaction chimique se traduit ainsi :



Cette méthode permet de limiter la contamination de l'échantillon par l'oxygène. Les poudres obtenues sont nanocristallines, avec une coordination des plus proches voisins similaire à une structure de type NaCl déformée rhomboédriquement et sont poreuses. Ces synthèses sont différentes des synthèses proposées par Lerch *et al.* [Lerch, 1996], qui utilisent  $ZrCl_4$  comme matériaux de départ et de plus hautes températures ( $850-950^\circ C$ ).

Au contraire de la synthèse par LH-DAC, la contamination par l'oxygène ne peut être complètement évitée dans une presse multi enclumes (chapitre 2.1). En synthétisant  $c-Zr_3N_4$  dans une presse MA à  $P = 12 \text{ GPa}$  et  $T = 1600^\circ C$ , Dzivenko *et al.* [Dzivenko, 2007] ont obtenu une phase  $Zr_{2.86}(N_{0.88}O_{0.12})_4$  où l'oxygène se substitue à l'azote. Par contre, pour  $c-Hf_3N_4$ , la structure de type  $Th_3P_4$  n'accepte pas la substitution de N par O et il y a une contamination par la formation d'une seconde phase identifiée comme étant un oxyde ou un oxynitride d'hafnium. Pour ces deux nitrures ayant une structure de type  $c-M_3N_4$ ,  $M=Zr$  ou  $Hf$ , des travaux préliminaires [Dzivenko, 2010] ont depuis montré que la synthèse peut être réalisée à des pressions aussi basses que  $7 \text{ GPa}$ .

Pour le titane, cependant, cette phase cubique  $Th_3P_4$ , n'a pas été observée pour des pressions allant jusqu'à  $25 \text{ GPa}$ . Seuls des composés cubiques de type  $\delta-TiN_x$  ( $0.76 < x < 1.05$ ) ont été obtenus. Les phases théoriques de type spinelle n'ont pas été observées jusqu'à maintenant.

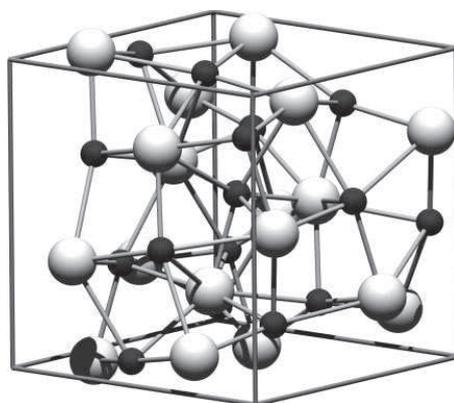


Figure 1.4 : structure cristalline ( $I\bar{4}3d$ ) de  $c-Zr_3N_4$ , en noir les atomes d'azote et en blanc les atomes de zirconium. La structure de  $c-Hf_3N_4$  est identique.

Due à la structure cristalline  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , les cations, Zr et Hf respectivement, ont une coordinence de 8 et les anions N de 6, ce qui est supérieur à celle de structures cristallines déjà connues ou envisagées pour ces composés. La haute coordinence des atomes est la raison principale d'une haute densité du matériau. Les distances cation-anion dans c- $\text{M}_3\text{N}_4$  sont pour l'une supérieure et pour l'autre inférieure à celles de la phase  $\delta$ -MN correspondante. Comme c'est le cas pour les phases de basse pression  $\delta$ -MN, le paramètre de maille de c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$  est supérieur à celui de c- $\text{Hf}_3\text{N}_4$  (voir aussi chapitre 3.3.2.2) Chacun de ces deux composés possèdent un spectre Raman, ils sont donc facilement reconnaissables par cette méthode expérimentale.

Tableau 1.3 : Paramètre du réseau cristallin, masse volumique et module d'élasticité isostatique de c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$  et c- $\text{Hf}_3\text{N}_4$ .

	c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$	c- $\text{Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$	c- $\text{Hf}_3\text{N}_4$
$a_0$ (Å)	6.740(6)	6.7549	6.701(6)
$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	7.159		13.058
$B_0$ (GPa), $B'_0$	250	224, 4 219(13), 4,4	260 241(2), 4 * 227(7), 5.3(6)*

\*[Dzivenko, 2006]

Pour c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$ , les propriétés élastiques ont aussi été étudiées par indentation combinée avec la mesure EoS [Dzivenko, 2007], et par mesures des ultrasons excités par laser [Zerr, 2010]. Ces mesures ont confirmé les valeurs hautes des modules élastiques avec  $B_0 = 217(20)$  GPa (Tableau 1.3). L'absence d'analyse de la porosité n'a pas permis d'évaluer correctement la valeur de  $G_0$  à partir des données de nanoindentation dans le travail de Dzivenko *et al.* [Dzivenko, 2007], mais les valeurs de  $B_0$  obtenues par la mesure EoS d'une part, et par la mesure des ultrasons excités par laser combinée avec l'étude de la porosité du matériau d'autre part, sont similaires (Tableau 1.3). Dzivenko *et al.* [Dzivenko, 2009], pour le matériau poreux, mesurent avec leurs expériences de nanoindentation  $H_n = 18$  GPa. La mesure par indentation de Vickers du matériau donne une valeur de 12 GPa [Dzivenko, 2009] pour le matériau poreux et une valeur d'au moins 30 GPa est estimée pour le matériau dense. La ténacité  $K_{\text{Ic-if}} = 3.2 \text{ MPa m}^{1/2}$ , est mesurée pour c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$  poreux, ce qui laisse supposer une valeur plus importante dans le cas d'un échantillon dense.

Tableau 1.4 : Valeurs de la dureté des modules d'élasticité poreux et denses pour  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$ .

	Dzivenko <i>et al.</i> (2007) EoS + nanoindentation	Zerr <i>et al.</i> (2010) LU
$E_r$ (GPa)	224(16) (méthode O-P)	209 <sup>a</sup>
$B_0$ (GPa)	219(13)	217(20)
$E_p$ (GPa)	-	245(10)
$\nu_p$	-	0.20(3)
$G_p$ (GPa)	-	102(5)
$B_p$ (GPa)	-	136(13)
$E_0$ (GPa)	252 (limite basse)	394(24)
$\nu_0$	0.31 (limite haute)	0.20(4)
$G_0$ (GPa)	96(13) (limite basse)	163(9)
$H_n$ (GPa)	18	-

<sup>a</sup> Calculé d'après les données de l'article

Pour  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$ , l'existence de la seconde phase oxyde qui contamine le matériau est probablement la raison pour laquelle il n'y a eu qu'un nombre limité d'expériences pour connaître les propriétés mécaniques.

Les propriétés électroniques de ces matériaux ont aussi été étudiées théoriquement et expérimentalement. Les calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), soit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) soit par l'approximation de densité locale (LDA) ont montré que les matériaux  $c\text{-M}_3\text{N}_4$  ont une bande interdite quasi directe. La valeur de la bande interdite ( $E_g$ ) est calculée entre 0.7 et 1.8 eV (tableau 1.5). De manière générale, les résultats pour les propriétés électroniques des matériaux ont tendance à être surestimés quand les calculs sont réalisés par GGA en comparaison avec LDA. Les expériences de rayons X mous ont montré que  $E_g = 1.6$  eV et  $E_g = 1.8$  eV pour  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  respectivement [Yablonskikh, 2013]. Les deux matériaux ont de petites valeurs de l'énergie de la bande interdite et sont semi-conducteurs et leurs propriétés sont similaires à un des meilleurs matériaux optoélectroniques et photovoltaïques GaAs.  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  sont donc de sérieux candidats pour fabriquer des diodes lasers ou LED se substituant à celles en GaAs dans le réseau des fibres optiques [Yablonskikh, 2013]. Comparé à GaAs, les matériaux  $c\text{-M}_3\text{N}_4$  sont potentiellement plus intéressants car plus stables mécaniquement et thermiquement et non cancérigènes. De plus, les éléments Zr et N sont plus courants dans la nature et le composé est chimiquement inerte et neutre pour l'environnement au contraire de GaAs. En conclusion,  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  sont des matériaux multi fonctionnels, notamment  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  qui existe aussi sous forme de couches minces [Chhowalla, 2005].

Tableau 1.5 : Valeurs de la bande interdite de c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Yablonskikh, 2013].

$E_g$ (eV)	c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	c-Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
LDA	0.7	1.1
GGA	1.1	1.8
Spectroscopie de rayons X mous	1.6	1.8

Chhowalla *et al.* [Chhowalla, 2005] ont réalisé les premiers dépôts de couches minces de c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par un arc cathodique filtré modifié utilisant seulement deux éléments. La synthèse est faite en deux étapes. Dans l'étape préliminaire, le gaz d'azote introduit par un orifice dans la cathode en zirconium est utilisé pour former une couche ZrN à la surface (empoisonnée) de celle-ci. Dans la deuxième étape qui est le dépôt, la décharge de l'arc sur la surface empoisonnée de la cathode crée le plasma contenant les ions N<sup>+</sup>, Zr<sup>+</sup> et ZrN<sup>+</sup> (mais aucun ions N<sub>2</sub><sup>++</sup>) avec une distribution énergie-ion étroite. L'exclusion des macro particules et des atomes non ionisés est assurée par filtrage magnétique. Tout ceci permet le dépôt de films ayant une couche uniforme à l'échelle atomique, et donc de haute qualité. Cette synthèse, à une énergie optimale comprise entre 100 et 200 eV, permet donc d'obtenir des revêtements adhérents de c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Par rapport à la synthèse en MA, ce procédé de dépôt permet d'obtenir une large surface de ce nitrure dont l'épaisseur est suffisante pour de nombreuses applications dans l'industrie. L'emploi de ce matériau pour protéger les outils servant à découper les alliages ferreux est démontré (figure 1.5) car il est résistant à l'usure et à l'oxydation. D'autres méthodes de dépôt ont aussi été reportées mais la cristallinité du produit était limitée. La possibilité d'obtenir des couches minces d'un matériau dur et résistant à l'usure ainsi que ses propriétés électroniques et élastiques expliquent la grande importance de c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> comme matériau multifonctionnel avec un grand potentiel d'applications industrielles.

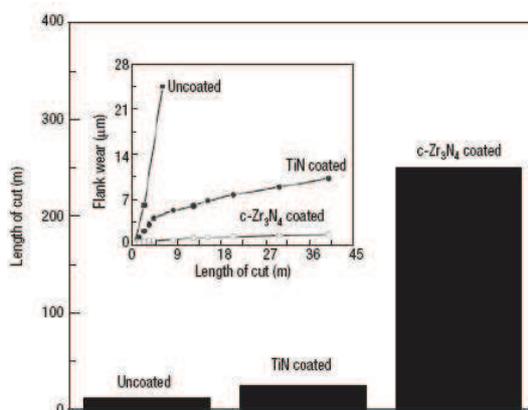


Figure 1.5 : Les résultats des tests de fraiseage de trois fraises à bout à cannelure de 8 mm, faites en carbure fritté sans protection (uncoated), protégé par un revêtement de TiN (TiN coated) qui est couramment utilisé dans l'industrie et enfin protégé par un revêtement c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coated). Dans l'insert, l'usure de ces différents outils en fonction de la longueur de coupe dans un acier à faible teneur en carbone (d'après [Chhowalla, 2005]).

## 1.1.4 Nitrures des éléments du groupe 5 du tableau périodique

### 1.1.4.1 Les phases existantes

Les métaux du groupe 5 permettent un état d'oxydation maximal de +5 mais sont obtenus typiquement à un état d'oxydation +3 lors d'une synthèse à hautes températures et pression atmosphérique, en présence d'azote en excès. Comme pour les nitrures du groupe 4, les mononitrures de V et Nb cristallisent, à pression atmosphérique, dans une structure cubique de type NaCl et sont nommés des phases  $\delta$ . Au contraire, TaN forme une structure hexagonale, identifiée comme  $\epsilon$ -TaN [Brauer, 1954 ; Schonberg, 1954]. La non stœchiométrie n'est pas obtenue pour  $\epsilon$ -TaN, mais est possible pour les systèmes V-N et Nb-N, même si elle reste moins développée pour le moment par rapport à TiN par exemple [Ettmayer and Lengauer, 1991]. L'étude de ces mononitrures n'est pas autant développée que celle des mononitrures du groupe 4. Il apparaît qu'ils possèdent des modules élastiques et des duretés similaires à ceux des mononitrures d'éléments du groupe 4 [Dzivenko, 2010]. Les applications de ces mononitrures dans l'industrie sont moins nombreuses, car les éléments (V, Nb, Ta) sont plus coûteux. C'est pourquoi des systèmes comprenant à la fois des éléments du groupe 4 et du groupe 5 ont aussi été envisagés [Kral, 1998].

D'après Ganin *et al.* [Ganin, 2004], on trouve à 1 atm de nombreux composés dans le système binaire Ta-N, pour un rapport N / Ta  $\geq 1$ : deux différentes formes de mononitride TaN ( $\epsilon$  et  $\theta$ , phases hexagonales), Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> mais aussi Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> (tétragonale) et Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> (hexagonale) [Brauer, 1954 ; Schonberg, 1954 ; Brauer, 1966 ; Gilles, 1968]. Une phase haute pression, appelé  $\delta$ -TaN ayant une structure NaCl, est aussi connue [Gatterer, 1975].

Les phases avec N / Ta > 1 sont synthétisées par des méthodes non thermodynamiques par dépôt à basse pression telles que CVD et ALD (atomic layer deposition, procédé de dépôt de couches minces atomiques utilisant une suite de plusieurs gaz précurseurs) ou en utilisant de l'ammoniac sous forme de fluide supercritique comme réactif [Ganin, 2004 ; Hovarth-Bordon, 2006 ; Salamat, 2013]. D'après les calculs théoriques, à basses températures, la phase orthorhombique Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> est la plus favorable énergétiquement puis une phase cristalline de type U<sub>3</sub>Te<sub>5</sub> (voir figure 1.6) en excès d'azote. Parmi tous ces composés du système Ta-N, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> est le plus connu. Il est utilisé comme pigment orange/rouge et il a été mis en avant pour sa bande d'énergie interdite faible, 2.1 eV [Ettmayer and Lengauer, 1991]. Il a aussi été considéré comme un matériau catalyseur dans la séparation de l'eau utilisant la lumière solaire [Hitoki, 2002 ; Ma, 2012].

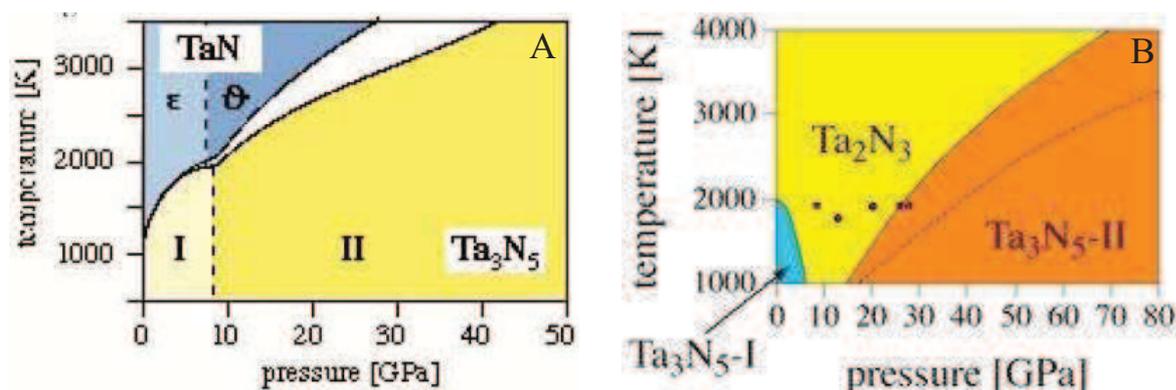


Figure 1.6 : A : Diagramme de phase Pression-Température calculé par DFT [Kroll, 2007] pour Ta en excès d'azote, où deux composés, TaN et Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, sont pris en compte. Les lignes en pointillées indiquent des transformations de phase de ε-TaN vers θ-TaN vers 8 GPa et de la phase orthorhombique I vers la II à 9 GPa. La synthèse de Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>-II (structure de type U<sub>3</sub>Te<sub>5</sub>) à partir de TaN, avec N<sub>2</sub> comme médium, est prédite, par exemple, à 3000K, entre 22 et 30 GPa.

B : Diagramme de phase Pression-Température [Salamat, 2013] calculé pour Ta en excès d'azote, (les composés η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>-I et Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>-II uniquement). Les points noirs indiquent les points expérimentaux de Friedrich *et al.* La ligne en pointillée correspond à la prise en compte, dans les calculs DFT, de l'évolution de la fugacité de N<sub>2</sub> (voir 1.2.1) en fonction de l'augmentation de la pression et de la température, tel que proposé par Kroll *et al.* [Kroll, 2005].

#### 1.1.4.2 La phase η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>

Le composé η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> a une structure cristalline orthorhombique de type U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, de groupe d'espace Pbnm (figure 1.7), a été pour la première fois synthétisé en utilisant une presse multi-enclumes [Zerr, 2009] (voir chapitre 3.2). Il se forme à des pressions de 11 à 20 GPa, pour des températures comprises entre 1773 K et 1973 K respectivement. Pour cette synthèse dans une presse MA, le matériau initial Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, dont la structure cristalline est orthorhombique, est obtenu par une réaction d'ammonolyse de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Brauer, 1966 ; Funk, 1964].

En utilisant une cellule à enclumes de diamant (DAC) chauffée par laser, le composé η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> est obtenu jusqu'à des pressions de 25 GPa, à partir du métal tantale, dans un excès d'azote condensé [Friedrich, 2010]. η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> est considéré comme le premier nitrure de métal de transition binaire thermodynamiquement stable à HP-HT avec un ratio anion/cation supérieur à 4 / 3.

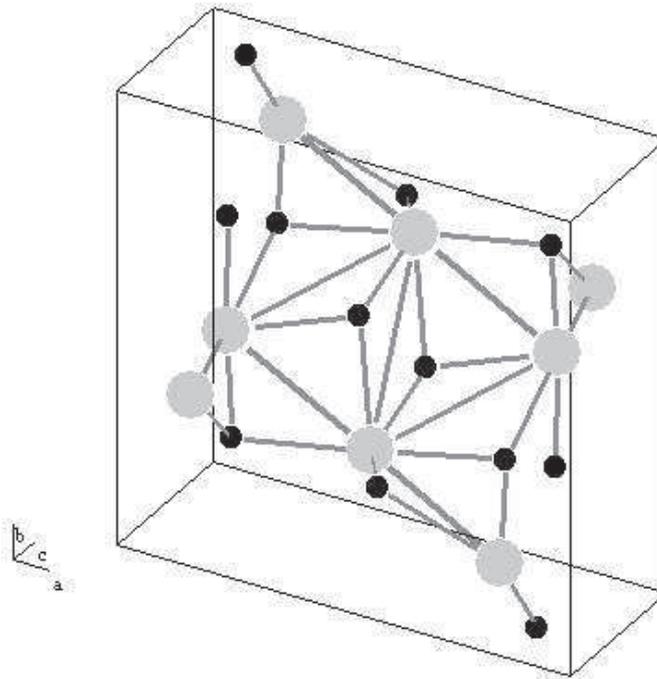


Figure 1.7 : Structure cristalline de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, en noir les atomes d'azote et en gris ceux de tantale.

Une des caractéristiques importantes de ce matériau est qu'il forme à la fois des cristallites granulaires et des cristallites ayant une texture particulière : en forme d'aiguille (figure 1.8). Cette forme rappelle celle de  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, matériau connu pour sa grande dureté et sa haute ténacité (chapitres 3.2.4 et 3.2.5). Une indication de la propriété de « self-healing » a été reconnue sur ce matériau : la surface originale du matériau, après la synthèse HP-HT, présente de nombreux pores ainsi que des nanopores, le plus probablement dû à la très grande dureté du matériau et à la présence d'azote fluide après la décomposition de TA<sub>3</sub>N<sub>5</sub> en TA<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Après un polissage mécanique de la surface de l'échantillon, on constate la fermeture des plus petits pores. Ceci suggère une densification de la couche supérieure du matériau (chapitre 3.2.2), mais la profondeur de cette couche a seulement été estimée grossièrement. C'est sous le nom de « self-healing » (ou auto réparation) que cette propriété est désignée par la suite, bien que cela ne corresponde pas exactement à la définition. Une grande dureté de 16 GPa a été mesurée pour l'échantillon poreux synthétisé par Zerr *et al.* [Zerr, 2009].

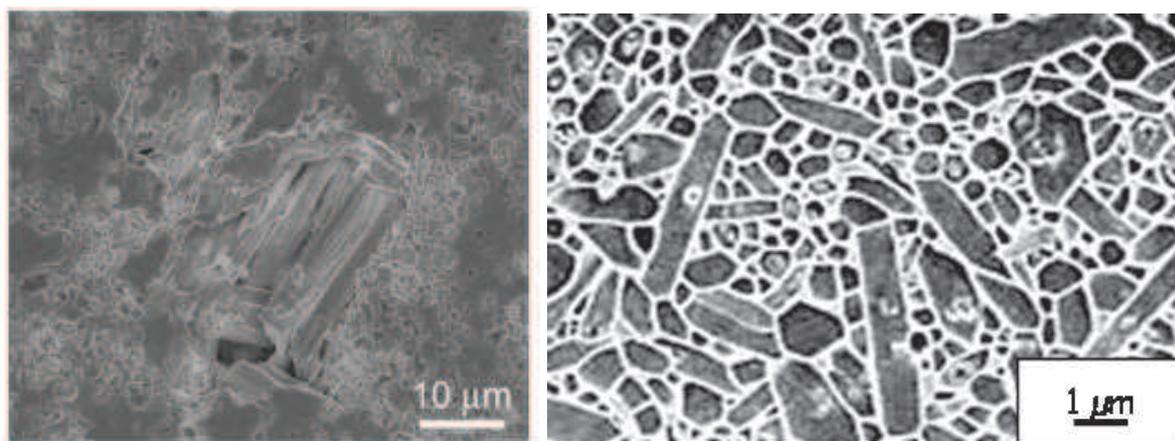


Figure 1.8 : Images MEB de cristaux de  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$  (à gauche, [Zerr, 2009]) et de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (à droite, provenant de Brevier Technische Keramik, ([keramverband.de/brevier\\_dt/brevier.htm](http://keramverband.de/brevier_dt/brevier.htm)) qui montrent les similarités entre les cristallites des deux matériaux.

Outre une dureté importante, il est aussi supposé que ce matériau possède une grande ténacité, similaire à celle de  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  et est potentiellement très intéressant. Ces caractéristiques physiques seront étudiées dans ce travail (chapitre 3.2). Les travaux de Friedrich *et al.* [Friedrich, 2010] ont déterminé à partir de l'EoS, le module d'élasticité isostatique  $B_0$ . Il est de 319(6) GPa (tableau 1.6). Des mesures par ultrasons excités par laser (LU) ont déterminé ce paramètre à 281(15) GPa [Zerr, 2012]. La différence de  $\sim 11\%$  entre les valeurs obtenues par deux méthodes expérimentales s'explique notamment par une dispersion importante des mesures par DAC, due à la difficulté d'assigner correctement les pics de diffraction de rayons X à hautes pressions (chapitre 1.3.2). Les mesures LU ont aussi donné, pour le matériau dense, un module de cisaillement  $G_0 = 123(2)$  GPa, ainsi qu'un module de Young  $E_0 = 322(3)$  GPa et un coefficient de Poisson  $\nu = 0.31(1)$ . Des travaux théoriques [Orisakwe, 2012] ont calculé  $B_0 = 375$  GPa par la méthode LDA (local-density approximation) et  $B_0 = 326$  GPa par la méthode GGA (generalized gradient approximation). Orisakwe *et al.* obtiennent, par LDA,  $G_0 = 181$  GPa,  $E_0 = 467$  GPa et  $\nu = 0.29$ . La stabilité d'une phase cristalline peut être évaluée théoriquement avec le calcul des coefficients élastiques ( $c_{ijkl}$  voir ci-dessous partie 1.3.1). Pour  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$ , la méthode LDA donne, contrairement aux calculs par GGA, un accord avec les critères de stabilité des structures orthorhombiques. Autrement dit, le matériau est théoriquement stable par LDA et instable par GGA et cela ne permet pas de conclure quant à la stabilité du matériau. Des calculs par GGA réalisés précédemment par Jiang *et al.* [Jiang, 2009] suggèrent que la présence d'oxygène, se substituant à l'azote, permet de stabiliser le matériau. Ils prédisent aussi l'existence d'une phase tétragonale  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ , pure, stable à pression et température ambiantes qui devient une phase orthorhombique, thermodynamiquement plus stable, à partir de 7.7 GPa. Par comparaison avec des calculs théoriques faits sur des phases

$\eta$ -Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub> et  $\eta$ -V<sub>2</sub>N<sub>3</sub> [Orisakwe, 2012],  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> est moins compressible, i.e.  $B_0$  est supérieur. Cependant, son module de cisaillement est inférieur à celui de  $\eta$ -V<sub>2</sub>N<sub>3</sub> mais supérieur à celui de  $\eta$ -Nb<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Enfin, les auteurs [Orisakwe, 2012] prévoient que les trois nitrures du groupe 5 des éléments,  $\eta$ -A<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, sont ductiles, indiquant une meilleure ténacité de ceux-ci par rapport aux autres nitrures de métaux de transition, qui pourrait être liée à la nature des liaisons chimiques entre cations et anions.

Tableau 1.6 : Valeurs de  $B_0$  et  $G_0$  obtenues expérimentalement et par calculs théoriques DFT (LDA et GGA) pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, dense et polycristallin

	$B_0$ (GPa)	$G_0$ (GPa)	Méthode / Commentaires	Références		
$\eta$ -Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	281 (15)	123 (2)	LU EoS	Zerr, 2012 Friedrich, 2010		
	319 (6)					
	348 (9)	133	GGA	Friedrich, 2010 Jiang, 2009 Orisakwe, 2012 Orisakwe, 2012 Du, 2011 Zhang, 2013		
	327					
	370-375				181	LDA
	326-331				133	GGA
344	134				GGA	
301	109	GGA				
Ta <sub>16</sub> N <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	315-322	167-173	GGA, N est remplacé par O, phase plus stable	Jiang, 2009		
Ta <sub>8</sub> N <sub>11</sub>	313	197	GGA, lacune en N dans $\eta$ -Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> pour stabiliser la phase	Du, 2011		

$\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> est probablement un matériau multifonctionnel. L'étude expérimentale des propriétés électroniques de ce matériau reste à faire, mais les analyses théoriques ont montré que le matériau possède une structure de bande directe et un comportement métallique [Jiang, 2009 ; Orisakwe, 2012].

### 1.1.5 Les oxynitrures

On appelle oxynitrures les composés comportant comme anions à la fois de l'oxygène et de l'azote. Les oxynitrures sont connus depuis plus longtemps que les nitrures, par des synthèses partant des oxydes et en y introduisant de l'azote. L'utilisation de plusieurs espèces différentes de cations ou d'anions permet de créer de nouveaux composés ce qui pourrait améliorer leurs propriétés, comparées à celles des composants binaires parents déjà existants. Dans les synthèses de nitrures, à pression atmosphérique, l'oxygène se substitue à l'azote si

l'oxygène est présent sous forme d'eau principalement (liaison chimique hydrogène faible) ou de dioxygène : l'apport d'oxygène lors de la synthèse doit donc être évité au maximum.

La formation d'oxynitrides permet de varier la quantité d'azote dans le composé et donc les liaisons chimiques et les propriétés électroniques, car la présence d'azote augmente le caractère covalent des liaisons du composé [Tessier, 2009]. Dans certains nitrures, comme  $Ta_3N_5$ , l'introduction d'oxygène permet de varier la couleur du composé, utilisé comme pigment [Jansen, 1993, 1999 ; Orhan, 2002].

Après la découverte et le développement de  $\gamma$ - $Si_3N_4$ , on a cherché à améliorer les qualités du matériau : une solution proposée est de remplacer une partie le silicium par de l'aluminium et l'azote par de l'oxygène. Le système  $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $Si_3N_4$ - $AlN$  a été étudié à partir des années 70, donnant lieu à une nouvelle famille de céramiques nommée SiAlONs. Aujourd'hui, les sialons,  $((Si_xAl_{1-x})_3(O_yN_{1-y})_4)$ , sont largement utilisés dans l'industrie [Ekström, 1992 ; Chen, 2001 ; Riley, 2000 ; Zerr, 2002]. Pour les nitrures composés de Zr, Ta ou Hf, l'oxygène pourrait permettre d'obtenir soit des propriétés électroniques et mécaniques de nature intermédiaire entre l'oxyde et le nitrure correspondant, soit un comportement différent. L'idée est souvent de combiner des états d'oxydation hauts (O) et des matériaux denses (N). Il existe pour Zr et Hf des oxynitrides préparés à pression atmosphérique mais la possibilité et l'existence de composés par synthèse HP-HT est encore à développer. Par exemple, Locherer *et al.* présentent une phase basse pression  $Zr_7O_{11}N_2$  dont la structure cristalline est rhomboédrique et dont le module d'élasticité isostatique,  $B_0 = 254$  GPa est similaire à celui de la phase  $ZrO_2$  (267 GPa) et supérieur à celui de la phase monoclinique  $ZrO_2$  (212 GPa) [Locherer, 2007 ; Lowther, 1999 ; Desgreniers, 1999]. De plus, pour c- $Zr_3N_4$ , il semble que l'oxygène se substitue à l'azote dans la phase cubique (voir ci-dessus). Pour c- $Hf_3N_4$ , au contraire, l'oxygène est rejeté du composé et une deuxième phase se forme lors de la synthèse par presse multi-enclumes (chapitre 3.3.3.3). Dans le cas du tantale, nous connaissons l'existence de TaON ayant une structure monoclinique [Brauer, 1965, 1966 ; Buslaev, 1966, 1969]. Pour ce composé, une dureté de Vickers  $H_v$  de 16-17 GPa et une ténacité de  $K_{Ic} = 3-4$  MPa.m<sup>1/2</sup> ont été indiquées [Matizamhuka, 2007]. Sa dureté est légèrement supérieure à celle de  $ZrO_2$ , tétragonal (voir tableau 1.1), tandis que ses autres caractéristiques mécaniques sont similaires. Comme déjà mentionné ci-dessus, les oxynitrides ont donc souvent des bandes interdites qui rendent leur utilisation dans les applications électroniques intéressante. Récemment, il a été découvert qu'ils sont de bons photocatalyseurs [Tessier, 2009]. Ceci ouvre de nouvelles perspectives telles que la dépollution de l'eau et/ou de l'air par décomposition des molécules polluantes ou la séparation de l'eau par irradiation

de lumière visible [Takata, 2015]. En particulier, les oxynitrides de titane et de tantale sont très étudiés [Asahi, 2001 ; Zou, 2001 ; Hara, 2004 ; Hitoki, 2002 ; Ma, 2012]. Enfin, la phase  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$ , précédemment décrite, contient en réalité une très petite quantité d'oxygène, la composition chimique exacte étant  $\text{Ta}_{1.94}(\text{N}_{0.95}\text{O}_{0.05})_3$ . D'après Jiang *et al.* [Jiang, 2009], c'est cet ajout d'oxygène qui permet de stabiliser la phase à basse pression. Il propose donc l'existence d'une phase  $\text{Ta}_{16}\text{N}_{22}\text{O}_2$  plus stable. La limite haute de la substitution de l'oxygène tolérée par la structure  $\text{U}_2\text{S}_3$  n'a pas été déterminée expérimentalement.

## 1.2 Chimie des matériaux à hautes pressions

### 1.2.1 Dépendance en pression de l'activité de l'azote et oxydation

Les résultats décrits ci-dessus peuvent être résumés ainsi : les métaux de transition sont, dans les composés avec de l'azote formés à des pressions atmosphériques, bien souvent dans un état d'oxydation moindre (+3 au lieu de +4 pour les mononitrides du groupe 4, +3 au lieu de +5 pour ceux du groupe 5), ce qui conduit à des composés ayant des électrons de valence non utilisés dans les liaisons chimiques. L'explication typique que l'on trouve dans la littérature est que la molécule de diazote gazeux est très stable et relativement peu réactive par rapport à l'oxygène ou aux halogènes. Dans la molécule de diazote, les deux atomes d'azote sont triplement liés (enthalpie de la liaison :  $946 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), le potentiel d'ionisation de cette molécule est haut ( $1505 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Par comparaison, l'énergie de la liaison du dioxygène est ( $498 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et son potentiel est  $1165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et pour les halogènes ( $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$ ), le potentiel d'ionisation est compris entre 151 à  $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les mononitrides qui se forment dans une atmosphère d'azote à basse pression ont une tendance à être réfractaire dans une atmosphère inerte ou dans le vide. Cependant, les nitrides ont tendance à réagir avec la vapeur d'eau ou l'oxygène à hautes températures, autour de  $600^\circ\text{C}$  (tableau 1.2).

La pression change le comportement chimique des éléments, ils sont plus réactifs. Tandis que  $\text{N}_2$  est chimiquement passif à pression atmosphérique, son activité chimique à haute pression augmente. Dans l'équation d'état du système, avec la présence d'un gaz, la pression est remplacée par une pression effective, appelée la fugacité du gaz ( $f$ ), reliée à la pression par  $f = P\gamma$ . Si pour un gaz idéal, nous avons  $\gamma = 1$ , la dépendance en pression de  $\gamma$  est mal connue expérimentalement. On retiendra qu'à  $P = 2 \text{ GPa}$  et  $T = 2000 \text{ K}$ , la pression effective est 20 fois supérieure à la pression réelle de  $\text{N}_2$  [Kroll, 2007].

C'est pourquoi la haute pression en  $N_2$  permet d'entrer dans les régions P-T de la stabilité thermodynamique des nitrures dont le ratio  $N / M$  surpasse significativement l'unité. La faible vitesse cinétique de la transition réversible à basse température permet de plus facilement récupérer les produits HP-HT synthétisés [Hovarth-Bordon, 2006].

### 1.2.2 Principe de Le Chatelier

Les synthèses réalisées à HP-HT sont de deux types :

- Soit nous avons une transition de phase, par exemple le passage d'une phase orthorhombique à la phase cubique pour  $Zr_3N_4$ ,  $Hf_3N_4$
- Soit nous avons un nouveau produit ayant une composition différente de celle du composé initial.

Dans les deux cas, la transformation est possible seulement si le principe de Le Chatelier est satisfait : *“Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures, qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.”*

Dans une forme plus générale, Atkins, en 1998, a redéfini ainsi le principe de Le Chatelier :

*“A system at equilibrium, when subjected to a disturbance, responds in a way that tends to minimize the effect of the disturbance”.*

Dans le cas d'une transformation causée par la compression (à hautes pressions), le principe de Le Chatelier impose une diminution du volume du système participant à la transformation. Par système, nous considérons un état final (à hautes pressions) et un état initial (à basses pressions) qui contiennent le même nombre d'atome de chaque type (chapitre 3.3.3.2). Par exemple, dans le cas de la synthèse de c- $Zr_3N_4$  (l'état final), l'état initial est  $(3 \cdot ZrN + 0.5 \cdot N_2)$ . En conséquence, dans nos expériences sur la synthèse de  $M_7N_9$  (partie 3.3) qui apparaît à des pressions intermédiaires entre le champ de stabilité des mononitrures et des nitrures dans l'état d'oxydation le plus haut possible  $M_3N_4$ , la masse volumique de notre produit (dans un excès d'azote) doit être comparée avec celle des deux composés à des pressions plus basses et plus hautes que leur pression de formation. Plus précisément, il faut comparer des systèmes équivalents, la même quantité de chaque élément dans un excès d'azote, soit les systèmes  $(21 \cdot ZrN + 3.5 \cdot N_2)$ , où ZrN est le composé formé à basse pression, et  $7 \cdot c\text{-}Zr_3N_4$ , où c- $Zr_3N_4$  est

le composé formé à plus haute pression. Pour notre composé, nous utilisons le système ( $3 \cdot \text{Zr}_7\text{N}_9 + 0.5 \cdot \text{N}_2$ ). Nous le voyons sur la figure 1.9, le système répond à une diminution du volume en cherchant un état où l'énergie est la plus favorable.

Le second terme que nous utilisons dans le présent travail est la métastabilité d'un matériau qui est un état stable cinétiquement, moins stable que l'état thermodynamique stable du système mais ayant (à basses températures) une durée de vie très importante, rendant le retour à l'état stable très lent voire impossible. Les phases présentées et étudiées dans le présent travail (chapitre 3) sont métastables. Ce qui pourrait être expliqué qualitativement comme suit : L'état dans lequel est le système est un état stable (minimum d'énergie) à la pression de la synthèse. Lorsque la pression diminue, il faut donc que le matériau dépasse une certaine quantité d'énergie pour retourner dans l'état stable (énergie d'activation de la réaction). A température ambiante, la quantité d'énergie n'est pas suffisante pour retourner dans l'état stable, le matériau formé à HP-HT peut donc être récupéré aux CNTP.

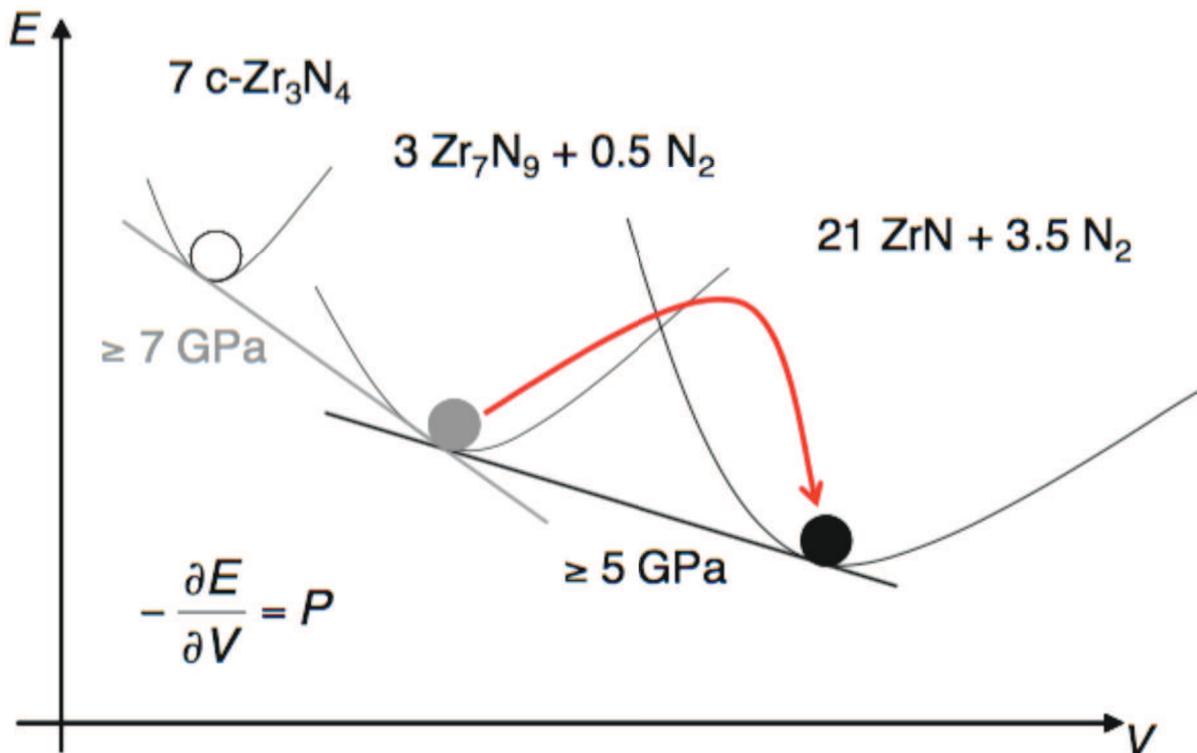


Figure 1.9 : États d'un système : en noir, l'état stable du système à 1 atm (ici  $21 \cdot \text{ZrN} + 3.5 \cdot \text{N}_2$ ), et en gris et en blanc, deux états métastables du système, qui deviennent successivement stable lorsqu'on augmente la pression. Le graphique montre l'énergie interne en fonction du volume pour les 3 systèmes. Les courbes correspondent à l'équation d'état de chaque système. Les droites correspondent aux pressions des transitions de phase. La flèche indique le sens de la réaction pour retourner à l'état stable. La transition est empêchée cinétiquement à température ambiante.

### 1.3 Modules élastiques, Dureté et Ténacité des matériaux

Connaître le comportement du matériau sous l'effet d'une charge permet notamment d'utiliser le matériau approprié pour des composants/éléments structuraux, pour des outils d'usinage ou pour protéger et isoler différentes parties d'une construction. Tous les corps solides ont, dans une certaine mesure, la capacité de se déformer de manière élastique. Cette propriété, décrite par les modules élastiques est nécessaire pour faire le meilleur choix possible du matériau qui sera utilisé dans une construction précise. Tant que le matériau reprend son apparence originale (forme et dimensions) lorsqu'il n'est plus soumis à des contraintes, on parle de déformation élastique. Au contraire, si le matériau est déformé de manière irréversible, on parle de comportement plastique, ce qui peut être décrit par la valeur de la limite d'élasticité ou la dureté. Un cas particulier de changement irréversible de la forme est la propagation d'une fissure dans le matériau qui peut être décrit par la valeur de la ténacité. Les modules élastiques ainsi que la dureté et la ténacité dépendent de l'état de l'échantillon et de la façon de le fabriquer ce qui inclut la formation des pores, la texture cristallographique, la présence d'impuretés ou les défauts internes.

#### 1.3.1 Modules élastiques

La réponse réversible d'un matériau à l'action d'une force extérieure est décrite par ses modules élastiques. Lorsqu'un matériau subit une force ou plus précisément une contrainte ( $\sigma$ , exprimée en  $\text{N/m}^2$ ) extérieure, il va se déformer : changement du volume ou de la forme. Par définition, la déformation est une grandeur sans dimension, mesurant le rapport entre le changement dans les distances avant et après la contrainte dans la direction  $i$  ( $\partial u_i$ ) et la distance initiale dans la direction  $j$ ,  $\varepsilon_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$ . L'allongement relatif est  $\frac{\delta L}{L} = \sum_{ij} \alpha_i \alpha_j \varepsilon_{ij}$  où  $\alpha_i$  sont les cosinus directeurs de la direction dans laquelle on mesure la déformation et où  $\varepsilon_{ij}$  est le tenseur de déformation défini plus bas. Pour obtenir le module de Young, par exemple, on applique une traction dans la direction  $i$  et on observe la réponse du matériau dans cette même direction. De manière plus générale, on utilise le tenseur de déformation pour décrire les déformations subies par le matériau :

$$\varepsilon_{ij} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Le tenseur de déformation est symétrique ( $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ , avec  $i \neq j$  et  $i, j = 1, 2, 3$ ). Les composantes de type  $\varepsilon_{ii} = \partial u_i / \partial x_i$  décrivent des déformations suivant la normale aux axes (1, 2, 3) respectivement et les composantes  $\varepsilon_{ij} = (1/2)(\partial u_i / \partial x_j + \partial u_j / \partial x_i)$  sont des déformations de cisaillement. La trace du tenseur est un invariant qui exprime la variation de volume du système (ou déformation volumique) :

$$\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = \Delta V / V \quad (1.2)$$

La loi de Hooke suppose un effet linéaire de l'application d'une force sur un corps. Cette loi se généralise pour les petites déformations, sous forme tensorielle :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.3)$$

avec  $\sigma_{ij}$  une composante du tenseur des contraintes définissant l'état de sollicitation en chaque point du corps déformé et  $c_{ijkl}$  les coefficients élastiques d'un matériau anisotrope quelconque comme par exemple, les monocristaux. Il existe 21 coefficients élastiques indépendants que nous exprimons, durant cette thèse, comme pour les autres modules élastiques en GPa.

Dans le cas d'un corps homogène et isotrope, l'équation (1.3) devient :

$$\sigma_{ij} = 3B \left( \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \delta_{ij} \right) + 2G \left( \varepsilon_{ij} - \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} \delta_{ij} \right) \quad (1.4)$$

avec  $B$  et  $G$  les modules d'élasticité isostatique et de cisaillement du matériau isotrope respectivement. Ils sont définis par  $\sigma_{ii} = 3B\varepsilon_{ii}$  et  $\sigma_{ij} = 2G\varepsilon_{ij}, i \neq j$ . Or, les composantes diagonales du tenseur des contraintes sont reliées à la pression exercée sur le système par la formule  $P = -\frac{1}{3} \sum \sigma_{ii}$ . On peut donc écrire que  $P = -B \frac{\Delta V}{V}$ , avec  $B$  la constante décrivant la résistance du matériau à un changement de volume sous pression. Cette expression est une équation d'état à température constante (partie 1.3.3). Le module de cisaillement  $G$  décrit uniquement les déformations dues au cisaillement, ou glissement, *i.e.* un changement de forme du corps solide tandis que le volume reste constant (la trace du tenseur de déformation est nulle). Le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , sont deux autres modules décrivant les propriétés élastiques d'un solide isotrope. En reprenant la loi de Hooke,  $E = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_i}$  est la réponse uniaxiale à une déformation par traction. Le coefficient de Poisson, exprimé par  $\nu = -\varepsilon_j / \varepsilon_i$  avec ( $i \neq j$ ), décrit la contraction du corps dans les autres directions par rapport à la direction de tension. Dans le modèle simple d'une poutre (parallélépipède rectangle), si on

étire celle-ci dans une direction parallèle à sa longueur, l'allongement de la poutre permettra d'obtenir le module de Young et la contraction subie par l'épaisseur de la poutre (soit dans sa largeur et dans sa hauteur, les deux autres directions perpendiculaires à la longueur de la poutre) fournira le coefficient de Poisson de la poutre.

Pour nos matériaux, que nous considérons comme des matériaux homogènes et isotropes, nous utilisons dans ce travail les deux couples de modules d'élasticité indépendants ( $E, \nu$ ) et ( $B, G$ ) qui sont reliés par les formules (nommées (2.2) par la suite) :

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \text{et} \quad B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}$$

### 1.3.2 Mesure des modules élastiques

En général, le module d'élasticité isostatique et le module de cisaillement changent avec l'augmentation de la pression. Il y a différents moyens d'obtenir les modules d'élasticité et leur dépendance en pression. Principalement, on peut utiliser le comportement uniaxial pour déterminer  $E$  et  $\nu$ , la spectroscopie Brillouin, la mesure de l'équation d'état  $V(P)$  ou l'expérimentation par ultrasons excités par laser pour déterminer  $B$ . Les mesures sont généralement (et originellement) faites sur un monocristal, mais elles ont été dérivées et adaptées aux matériaux polycristallins [Hashin, 1961 ; Hashin and Shtrikman, 1961 ; Watt, 1976] Dans la plupart des cas, quand ces techniques sont appliquées à des corps polycristallins, les valeurs des modules obtenues sont influencées par la texture cristallographique et les imperfections telles que les pores et les mélanges de différentes phases. Cependant, il existe une méthode où l'influence des imperfections peut être exclue. A savoir, quand la diffraction de rayons X (DRX) est utilisée pour mesurer les paramètres de maille de la phase cristalline et évaluer le volume si la structure est connue. Dans ce cas, la masse volumique idéale du matériau examiné est directement reliée aux paramètres de mailles du cristal et est indépendante de la microstructure et de la porosité, mais découle effectivement de la température et de la pression. En compressant l'échantillon dans une DAC, nous pouvons mesurer le changement de la maille avec la pression et, de là, déterminer l'équation d'état (equation of state, EoS)  $V(P)$ , puis déduire le module d'élasticité isostatique aux CNTP,  $B_0$ , et sa dépendance en pression,  $B_0'$ . Le fait que la technique de mesures de l'EoS dans une DAC en utilisant la diffraction de rayons X ne nécessite qu'une petite quantité d'échantillon peut être ici un avantage, notamment par rapport aux autres techniques. Mesurer le changement de volume pour une large gamme de pressions permet d'obtenir  $B_0$  et  $B_0'$  par

interpolation de l'équation de Birch-Murnaghan, valable jusqu'à de très hautes pressions [Murnaghan 1944; Birch 1947, 1978].

$$P(V) = \left(\frac{3}{2}\right) B_0 \left[ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-5/3} \right] \times \left[ 1 - \frac{3}{4} (4 - B_0') \cdot \left[ \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} - 1 \right] \right] \quad (1.5)$$

L'équation d'état de Birch-Murnaghan, développée au 3<sup>ème</sup> ordre, est utilisée ici car de nombreuses études ont montré sa validité pour la majorité des matériaux. Il est connu dans la littérature pour un grand nombre de matériaux que  $B_0'$  est assimilé à 4. C'est valide pour la plupart des matériaux examinés durant cette thèse, c'est pourquoi pour les nitrures synthétisés à hautes pressions, nous avons aussi supposé que  $B_0' = 4$ .

Mais, cette méthode de mesure de l'équation d'état présente deux désavantages : la difficulté d'identifier la structure à partir des différentes lignes de diffraction de rayons X si l'échantillon est inconnu (une phase HP, par exemple) ou si la symétrie cristalline du matériau examiné est basse. Dans le premier cas, on peut utiliser des analogues structuraux pour identifier la structure cristalline du matériau, mais la texture cristallographique du matériau, la qualité du diffractogramme et la possibilité d'avoir synthétisé plusieurs phases dont les pics se chevauchent, compliquent la résolution. Dans le second cas, il est difficile de suivre les pics de diffractions de rayons X quand la pression augmente. Pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, ayant une structure orthorhombique où les paramètres de mailles  $a$  et  $b$  sont similaires, indexer et suivre correctement l'évolution des pics sous compression peut être plus difficile. Les pics peuvent en effet ne plus être distinguables l'un de l'autre ou, comme le précise Friedrich on peut avoir des « cross over » et obtenir  $b > a$  à hautes pressions, si initialement  $a > b$  [Friedrich, 2010]. Finalement, on doit garder à l'esprit que la validité de l'équation de Birch-Murnaghan est limitée par la condition que la différence du volume spécifique entre les valeurs à la pression atmosphérique et à la pression maximale de l'expérience doit rester inférieure à 30% [Jeanloz, 1988 ; Hama and Suito, 1996; Holzapfel, 1996 ; Singh, 2005]. Pour des matériaux céramiques, cette valeur de compression n'est typiquement pas atteinte dans ces expériences. Pour les matériaux avec une densité d'électrons de valence importante et une structure cristalline rigide, il est attendu de hauts modules  $B$  et  $G$ . Les matériaux à haute densité d'électrons covalents, composés d'éléments légers ou les matériaux partiellement covalents (borures, carbures, nitrures et oxydes de métaux de transitions) avec un réseau cristallin rigide dû aux cations avec un haut nombre de coordination sont dans ce cas. Comme nous le verrons

dans la partie suivante, si ces deux modules sont élevés, il est probable que le matériau soit dur.

### 1.3.3 Dureté et ténacité

La dureté des matériaux est une propriété physique qui décrit la capacité d'un matériau à résister à une déformation plastique. La définition et la mesure de cette propriété ne sont pas simples. Une des définitions les plus utilisées est de Szymanski and Szymanski [Szymanski and Szymanski, 1989] dans laquelle la dureté est "*the resistance offered by a given material to external mechanical action endeavouring to scratch, abrade, indent or in any other way permanently affect its surface*". Différentes méthodes ont été développées pour mesurer la dureté d'un matériau, par conséquent plusieurs échelles existent pour cette propriété. L'échelle de Mohs, la plus ancienne, utilise la capacité d'un matériau à rayer un autre matériau pour mesurer la dureté. Ainsi, le diamant est le matériau le plus dur (10 sur l'échelle de Mohs) et les autres matériaux sont classés en fonction. Cette échelle est non linéaire et ne permet qu'une comparaison. D'autres échelles, basées sur des méthodes d'indentations ont été développées : Brinell, Knoop, Vickers ou nanoindentation. Ces méthodes définissent la dureté comme le rapport de la charge appliquée par l'indenteur sur la surface de l'indentation résiduelle (empreinte après indentation) faite dans l'échantillon. Elles diffèrent essentiellement par la forme et le choix du matériau utilisé pour l'indenteur. Dans le présent travail, l'indentation de Vickers et la nanoindentation sont utilisées. Les deux méthodes utilisent des indenteurs en diamant ( $C_d : H_v = 78-99$  GPa). Lorsque la charge appliquée est inférieure ou égale à 2 N, on parle de microdureté [Zerr, 2012]. Si la charge est supérieure à 2N (et jusqu'à 30 kN), on parle de dureté (domaine macroscopique). Pour la nanodureté, la norme ISO 14577-1 considère que la profondeur de pénétration dans le matériau doit être inférieure à 200 nm. Aux plus petites charges, on peut observer un effet de la taille de l'indentation (chapitre 2.4.2.2). Dans le tableau 1.2, les duretés sont données pour des charges supérieures ou égales à 5 N. La définition d'un matériau ultra-dur est que sa dureté est comparable à celle du diamant. On peut aussi définir ces matériaux par le fait que la dureté est supérieure à 40 GPa puisque la probabilité d'obtenir un matériau aussi dur que le diamant est très faible. Un matériau dont la dureté est supérieure à 15 GPa est considéré comme dur [Zerr, 2012].

Un bon critère pour savoir si un matériau sera dur est d'utiliser le module de cisaillement  $G_0$ . En effet, la dureté augmente de manière presque proportionnelle avec l'augmentation de  $G_0$

[Gilman, 1968 ; Gerk, 1977 ; Teter, 1998 ; Zerr and Riedel, 2000]. De fait, les tests de nanoindentation montrent d'abord le comportement élastique du matériau avant que la déformation ne devienne plastique et irréversible (chapitre 2.4.1). De manière similaire, lorsque la limite élastique établie par le module de cisaillement est dépassée, la forme du matériau est définitivement transformée [Kelly and Macmillan, 1986 ; Hertzberg, 1996].

Ce critère reste cependant informel : la proportionnalité entre les deux grandeurs est plutôt une "zone" dans laquelle le matériau doit se trouver (figure 1.10). La connaissance du module de cisaillement permet donc de se faire une idée de la dureté du matériau. Pour le module d'élasticité isostatique  $B_0$ , on peut constater la même tendance. Cependant, si ce critère fonctionne pour la plupart des cas, on constate qu'ils existent des exceptions pour certains composés, tel que Os, qui possède une faible dureté (4 GPa) mais un module de cisaillement important (~230 GPa) et un module d'élasticité isostatique (410 GPa) proche de celui du diamant (442 GPa) [Pantea, 2009]. De manière générale, si les deux modules sont importants, c'est une bonne indication que le matériau est dur, même très dur. Comparé aux phases préparées aux CNTP, les matériaux synthétisés HP-HT ont des structures plus denses (et de ce fait, on observe souvent un nombre de coordination des atomes constituant le composé plus grand) ainsi qu'une structure cristalline de plus grande symétrie. C'est pourquoi on peut s'attendre à obtenir des matériaux rigides et durs après synthèse HP-HT. Plus le matériau possède des liaisons proches de liaisons covalentes et un volume molaire bas, plus la dureté du matériau est importante.

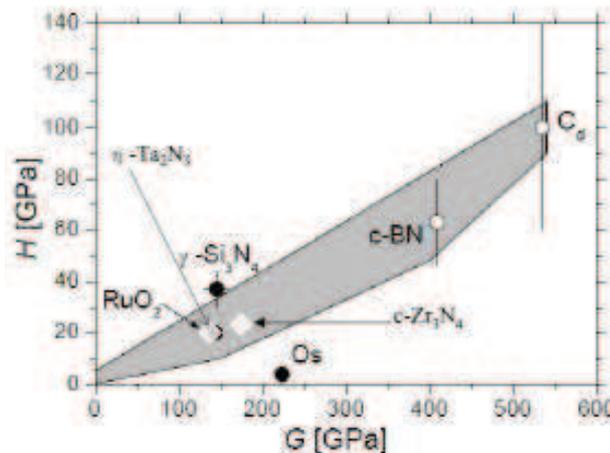


Figure 1.10 : D'après [Dzivenko, 2009], la dureté en fonction du module de cisaillement : la zone grise correspond aux données résumées de Teter [Teter, 1998], les cercles blancs au diamant superdur et au nitrure de bore cubique, les cercles noirs à l'osmium [Cynn, 2002] et à des matériaux très durs :  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  [Zerr, 1999] et  $\text{RuO}_2$  [Leger, 2001]. Les losanges blancs sont les composés  $\text{c-Zr}_3\text{N}_4$  [Zerr, 2003] et  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$  [Zerr, 2009], matériaux plus récents et d'intérêt pour cette thèse.

La ductilité d'un matériau est sa capacité à se déformer plastiquement, sans se rompre, lorsque le matériau subit une traction ou une compression. Cette propriété est reliée à la résistance à la propagation d'un certain type de défaut : la fissure. Reliée qualitativement à la ductilité, la malléabilité décrit la capacité d'un matériau à se laisser couper. Le critère  $B_0/G_0$  peut être utilisé comme une indication de l'étendue de la malléabilité d'un matériau. Pugh a suggéré d'utiliser ce paramètre pour les métaux et obtient par exemple 6.14 pour l'or, très malléable et seulement 1.74 pour l'iridium qui est un des métaux purs le moins malléable [Pugh, 1954]. Gandhi *et al.* étendent ce critère à des oxydes et à d'autres céramiques [Gandhi, 1979]. On considère par la suite que si  $B_0/G_0$  supérieur à 1.75, le matériau est considéré comme malléable, dans le cas contraire il est dit fragile [Pugh, 1954]. La majorité des métaux, en particulier s'ils cristallisent dans un réseau cubique, sont donc malléables. Les céramiques sont elles situées en dessous de cette valeur, de même que les métaux cristallisant dans une structure hexagonale, comme le rhénium. On notera que le diamant a une valeur de 0.83.

La ténacité d'un matériau ( $K_{Ic}$ ) est le paramètre quantifiant la capacité de celui-ci à résister à la propagation de la fissure. Par définition, la ténacité est  $K_{Ic} = \sqrt{2E\gamma}$  [Griffith, 1970], avec  $E$  le module d'Young et  $\gamma$  l'énergie spécifique de fissure, *i.e.* l'énergie mécanique dépensée pendant une extension infinitésimale de la fissure divisée par la superficie de la surface de fissure nouvellement créée. L'énergie spécifique est reliée à la force d'extension critique de la fissure [Turner, 1973 ; Marshall, 1973]. Il existe diverses méthodes pour mesurer la ténacité d'un matériau : mesures de la longueur des fissures après une indentation, méthode dite de la lame de rasoir (double cantilever test) qui consiste à séparer par une lame d'épaisseur spécifique les deux parties d'un matériau, l'obtention de fissures en courbant l'échantillon (surface cracks flexure, SCF) ou encore le test de Chevron (Chevron notch beam) où la fissure se propage à partir d'une encoche réalisée dans le matériau que l'on courbe [Morell, 2006]. Nous utilisons durant cette thèse la mesure de la ténacité par indentations (chapitres 2.4.1 et 2.4.2). Ceci nous permet, sur de petits échantillons, de réaliser un certain nombre d'expériences pour augmenter notre statistique et assurer une certaine reproductibilité expérimentale. L'épaisseur des échantillons, bien que petite, est suffisante pour permettre de supposer que le matériau ne conserve pas de mémoire des empreintes après une abrasion mécanique de la surface examinée. Enfin, cette méthode expérimentale ne nécessite pas d'avoir un échantillon dans une forme précise ce qui, pour des matériaux synthétisés à hautes pressions et de surcroît durs, serait difficilement mis en œuvre. Malgré tout, cette méthode,

comme nous le verrons par la suite, présente des désavantages, notamment l'état de la surface (doit être lisse, sans traces de rayures, non rugueuse, voir chapitre 2.3), l'utilisation de plusieurs grandeurs expérimentales qui augmentent l'incertitude de la valeur finale et des coefficients de calibration empiriques.

Les premières équations développées pour déterminer la ténacité à partir des longueurs des fissures obtenues après indentation de Vickers (chapitre 2.4.2) sont appliquées pour des mesures faites avec des charges importantes et sur des monocristaux en bloc. Lorsque la mesure de la ténacité est faite par indentation (chapitres 2.4.1 et 2.4.2), les travaux d'Evans puis de Lawn [Evans, 1976 ; Lawn, 1980] ont permis de développer une équation générale :

$$K_{Ic} = A \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (1.6)$$

avec  $H$  la dureté de l'échantillon,  $c$  la distance entre le centre de l'indentation et le bout de la fissure,  $P$  la charge appliquée à l'échantillon et  $A$  un facteur géométrique. Cette formule a ensuite été adaptée et/ou modifiée pour correspondre aux couches minces ou à des solides polycristallins et aux différentes formes des indenteurs (Berkovich, cube corner (coin de cube), cône), mais n'est applicable que pour certains types de fissures [Schiffmann, 2010] (voir notamment la figure 2.17).

## 1.4 Propos de cette thèse

Les travaux de cette thèse ont pour but de rechercher de nouveaux composés dans les systèmes binaires Zr-N et Hf-N, de les caractériser et d'étudier les propriétés mécaniques. Ces nouveaux composés n'ont pas été reportés jusqu'alors dans la littérature (figure 3.14). Ces nitrures de zirconium et d'hafnium sont synthétisés à des pressions inférieures à celles auxquelles les phases cubiques c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apparaissent. De précédents travaux non publiés [Dzivenko, 2010, résumé de conférence] indiquent l'existence d'une nouvelle phase de zirconium, avec une structure monoclinique qui suggérerait une composition chimique de type M<sub>7</sub>N<sub>9</sub>. Dans ce travail, nous avons cherché à reproduire cette phase de nitrure de zirconium et à obtenir pour la première fois la phase équivalente dans le système Hf-N. Les composés obtenus par synthèse HP-HT à partir des poudres nanocristallines,  $n$ -Zr<sub>3</sub>N<sub>4+x</sub> et  $n$ -Hf<sub>3</sub>N<sub>4+x</sub> respectivement, ont ensuite été analysés pour obtenir la composition chimique et la stœchiométrie M<sub>7</sub>N<sub>9</sub> a été confirmée expérimentalement pour la première fois (chapitre 3.3.2). Les diagrammes de diffraction de rayons X (chapitre 2.2) ont permis de résoudre la structure

crystalline de ces nouveaux composés (chapitre 3.3.3). Nous avons mesuré les propriétés mécaniques de ces composés, pour un matériau poreux et dense. Pour déterminer les modules élastiques de  $Zr_7N_9$  et  $Hf_7N_9$ , nous avons utilisé deux méthodes indépendantes, ultrasons excités par laser et nanoindentation. L'approche Hashin-Shtrikman a été utilisée pour obtenir les valeurs des modules élastiques pour les matériaux denses en utilisant les résultats expérimentaux des modules élastiques pour les matériaux poreux. La technique de nanoindentation a aussi permis de mesurer la dureté et d'estimer la ténacité. Nous avons alors comparé ces résultats avec ceux que nous avons obtenus par l'indentation de Vickers. Nous avons cherché à voir si la propriété de "self-healing" observée pour  $\eta-Ta_2N_3$  était aussi présente dans ces nouveaux nitrures.

Dans le but de comparer ces nouveaux matériaux avec d'autres déjà existants (chapitre 4), nous avons réalisé des mesures des propriétés mécaniques de c- $Zr_3N_4$  et de  $\eta-Ta_2N_3$  pour compléter les informations déjà présentes dans la littérature. En particulier, nous avons mesuré la nanodureté et le module d'Young d'un échantillon c- $Zr_3N_4$ , dont les propriétés mécaniques étaient déjà parfaitement connues (mesures réalisées par ultrasons excités par laser, par mesure de l'équation d'état  $V(P)$  et par nanoindentation, voir ci-dessus, partie 1.3.3). Cette étude (chapitre 3.1) a pour but de valider l'utilisation de notre dispositif de nanoindentation, et la procédure pour calculer les modules élastiques pour l'échantillon poreux et dense en utilisant la valeur expérimentale obtenue pour le module d'Young réduit ( $E_r$ ) de l'échantillon poreux (chapitre 2.4.1) et en ne connaissant que le module d'élasticité isostatique  $B_0$ .

Nous avons étudié les propriétés mécaniques d'un échantillon  $\eta-Ta_2N_3$ , déjà synthétisé, par des expériences de nanoindentation et d'indentation de Vickers. Comme nous l'avons précédemment présenté, les propriétés élastiques ont déjà été mesurées par EoS et par LU (chapitre 2.4.3). L'utilisation de la nanoindentation (chapitre 2.4.1) permet de valider que les deux méthodes, LU et nanoindentation, fournissent des résultats similaires (chapitre 3.2.3). De plus, la propriété de "self-healing" du matériau, précédemment reconnue, a été vérifiée et étudiée. En effet, aucun travail n'a été fait pour étudier si cet effet de surface avait des conséquences sur les propriétés mécaniques du matériau. Nos mesures de nanoindentations des propriétés mécaniques de  $\eta-Ta_2N_3$ , sur une surface polie mécaniquement, ce qui introduit une densification de la surface, ou sur la surface originale poreuse, permettent de reconnaître une différence entre les deux états. Comme la propriété de "self-healing" du matériau change la porosité visible de l'échantillon, une attention particulière a été portée à l'étude de la distribution de la porosité (chapitres 2.3.3, 3.2.2 et 3.3.2.3). Enfin, la mesure par indentation

de Vickers (chapitre 2.4.2) nous permet d'obtenir une valeur de la dureté qui peut être comparée à celles obtenues pour d'autres matériaux durs. Nous mesurons aussi la ténacité de cet échantillon de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, qui est un matériau prometteur pour des applications industrielles requérant une combinaison rare de hautes dureté et ténacité. Finalement, nous discutons les résultats obtenus pour les différents matériaux et nous les comparons entre eux (chapitre 4).

## REFERENCES

Asahi, R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides", *Science* 293, 269 (2001). Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, (1998).

Bailey, M.W., "Diamond Materials and their Applications" in *Handbook of Ceramic Hard Materials* (ed. I. Sigalas and R.J. Caveney), pp. 479-572 (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).

Bewilogua, K. and F. Richter, "Vapor Phase Deposition of Cubic Boron Nitride Films" in *Handbook of Ceramic Hard Materials*, pp. 420-445 (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).

Birch, F., "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals", *Phys. Rev.* 71, 809 (1947).

Birch, F., "Finite Strain Isotherm and Velocities for Single-Crystal and Polycrystalline NaCl at High-Pressures and 300 K", *J. Geophys. Res.* 83, 1257 (1978).

Boyko, T.D., A. Hunt, A. Zerr and A. Moewes, "Electronic Structure of Spinel-Type Nitride Compounds Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and Sn<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Tunable Band Gaps: Application to Light Emitting Diodes", *Phys. Rev. Lett.* 111, 097402 (2013).

Brauer, G. and K. H. Zapp, "Die Nitride des Tantals", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 277, (1954).

Brauer, G. and J.R. Weidlein, "Synthesis and properties of tantalum oxide nitride TaON", *Angew. Chem. Internat. Edit.* 4,10 (1965).

Brauer, G., J. Weidlein and J. Strähle, "Über das Tantalnitrid Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> und das Tantaloxinitrid TaON", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 348, 298 (1966).

Bundy, F.P., H.T. Hall, H.M. Strong and R.H. Wentorf, "Man-made diamonds", *Nature* 176, 4471, 51-55 (1955).

Buslaev, Y.A., G.M. Safronov, V.I. Pakhomov, M.A. Glushkova, V.P. Repko, M.M. Ershova, A.N. Zhukov and Z.H. Danova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* 5, (1) 45 (1969).

- Buslaev, Y.A., M.A. Glushkova, M.M. Ershova and M.M. Shustorovich, *Neorg. Mat.* 2, 2120 (1966).
- Caskey, C.M., J.A. Seabold, V. Stevanovic, M. Ma, W.A. Smith, D.S. Ginley, N.R. Neale, R.M. Richards, S. Lany and A. Zakutayev, “Semiconducting properties of spinel tin nitride and other IV<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polymorphs”, *J. Mater. Chem.* 3, 1389-1396 (2015).
- Chen, I.-W. and R. Shuba, “Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, Structure and Properties of” *Encyclopedia of Materials : Science and technology*, 8471-8475 Elsevier, Amsterdam (2001)
- Chhowalla, M. and H.E. Unalan, “Thin films of hard cubic Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stabilized by stress”, *Nat. Mater.* 4, 317 (2005).
- Ching, W.Y., S.D. Mo, L.Z. Ouyang, P. Rulis, I. Tanaka and M. Yoshiya, “Theoretical prediction of the structure and properties of cubic spinel nitrides”, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 75 (2002).
- Ching, W.Y., Y.N. Xu and L. Ouyang, “Electronic and dielectric properties of insulating Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Phys. Rev. B* 66, 235106 (2002).
- Cohen M.L., “Calculation of Bulk Moduli of Diamond and Zinblende Solids”, *Phys. Rev. B* 32, 7988-7991 (1985).
- Cynn, H., J. E. Klepeis, C. S. Yoo and D. A. Young, “Osmium has the lowest experimentally determined compressibility”, *Phys. Rev. Lett.* 88, 135701 (2002).
- Desgreniers, S. and K. Lagarec, “High-density ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub>: Crystalline structures and equations of state”, *Phys. Rev. B* 59, 13, 8467–8472 (1999).
- DeVries R.C., “Inventory on innovative research: the case of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Mat. Res. Innovations* 1, 161 (1997).
- Du X.P., Y.X. Wang and V.C. Lo, “Vacancy and oxygen substitution for nitrogen-induced structural stability of Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>”, *J. Phys. Chem. C* 115, 7, 3129-3135, (2011).
- Dzivenko, D.A., A. Zerr, R. Boehler and R. Riedel, “Equation of state of cubic hafnium(IV) nitride having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure”, *Solid State Commun.* 139, 255 (2006).
- Dzivenko, D.A., A. Zerr, V.K. Bulatov, G. Miehe, J. Li, B. Thybusch, J. Brötz, H. Fuess, G. Brey and R. Riedel, “High-pressure multi-anvil synthesis and structure refinement of oxygen-bearing cubic zirconium(IV) nitride”, *Adv. Mater.* 19, 1869 (2007).
- Dzivenko, D. A., A. Zerr, E. Schweitzer, M. Göken, R. Boehler and R. Riedel, “Elastic moduli and hardness of c-Zr<sub>2.86</sub>(N<sub>0.88</sub>O<sub>0.12</sub>)<sub>4</sub> having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 191910 (2007).
- Dzivenko, D.A., “High-pressure synthesis, structure and properties of cubic zirconium(IV)- and hafnium(IV) nitrides”, Thesis (2009).

- Dzivenko, D.A., A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, "Synthesis and properties of oxygen-bearing c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *J. Alloys Compd.* 420, 46 (2009).
- Dzivenko, D.A., G. Miehe, R. Riedel and A. Zerr, "High-pressure synthesis of low-symmetry zirconium(IV) (oxy)nitride", 48th EHPRG International Conference, Sweden (2010).
- Dzivenko, D.A., A. Zerr, N. Guignot, M. Mezouar and R. Riedel, "Compressibility of cubic vanadium mononitride", *EPL* 92, 66001 (2010).
- Ekström, T. and M. Nygren, "SiAlON Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 75, 2, 259-276 (1992).
- Evans, A.G. and E.A. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.* 59, 371 (1976).
- Ettmayer, P. and W. Lengauer, "Nitrides" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, p. 341 (Wiley-VCH, Weinheim, 1991).
- Friedrich, A., B. Winkler, L. Bayarjargal, E.A. Juarez Arellano, W. Morgenroth, J. Biehler, F. Schröder, J. Yan, and S. M. Clark, "In situ observation of the reaction of tantalum with nitrogen in a laser heated diamond anvil cell", *J. Alloys & Compounds*, 502, 5-12 (2010).
- Funk, H. and H. Böhland, "Zur Darstellung von Metallnitriden aus Ammoniumfluorometallaten und Ammoniak", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 334, 155 (1964)
- Ganin, A.Yu., L. Kienle and G.V. Vajenine, "Plasma-Enhanced CVD Synthesis and Structural Characterization of Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3233-3239 (2004).
- Gandhi, C. and M.F. Ashby, "Fracture-mechanism maps for materials with cleave: f.c.c., b.c.c and h.c.p. metals and ceramics", *Acta Metallurgica* 27, 1565 (1979).
- Gatterer, J., G. Dufek, P. Ettmayer and R. Kieffer, "Das kubische Tantalmononitrid (B 1-Typ) und seine Mischbarkeit mit den isotypen Übergangsmetallnitriden und -carbiden", *Monatsh. Chem.* 106, 1137-1147 (1975).
- Gilles, J.C., "Sur deux nouveaux nitrures de tantale", *C.R. Acad. Sci. Paris* 266, 546 (1968).
- Griffith, R. and D.G. Holloway, "The Fracture Energy of Some Epoxy Resin Materials", *J. Mat Sci* 5, 302-307 (1970).
- Hama, J. and K. Suito, "The search for a universal equation of state correct up to very high pressures", *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 67 (1996).
- Hara, M., T. Takata, J. N. Kondo and K. Domen, "Photocatalytic reduction of water by TaON under visible light radiation", *Catalysis Today* 90, 313 (2004).
- Hashin, Z., "The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials", Office of Naval Research, Nonr 1866(02) TR9 Div. Engng. Appl. Phys. Harvard University (1960).
- Hashin, Z. and Shtrikman, S. "Note on a variational approach to the theory of composite elastic materials", *J. Franklin Institute* 271, 336-341 (1961).

- Hertzberg, R.W., “Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials”, J.Wiley & sons, New York (1996).
- Holzappel, W.B., “Physics of solids under strong compression”, *Rep. Prog. Phys.* 59, 29 (1996).
- Horvath-Bordon, E., R. Riedel, A. Zerr, P.F. McMillan, G. Auffermann, Y. Prots, W. Bronger, R. Kniep and P. Kroll, “High-pressure chemistry of nitride-based materials”, *Chem. Soc. Rev.* 35, 987 (2006).
- Hitoki, G., A. Ishikawa, T. Takata, J.N. Kondo, M. Hara and K. Domen, “Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> as a Novel Visible Light-Driven Photocatalyst ( $\lambda < 600$  nm)”, *Chem. Lett.* 31,7, 736 (2002).
- Hulm, J.K., M.S. Walker and N. Pessal, “High T<sub>c</sub>- experimental achievement”, *Physica* 55, 60 (1971).
- Jansen, M., H.P. Letschert and D. Speer, European Patent: 592876, “Method of producing Tantalum (V) Nitride and its use” (1993).
- Jansen, M., E. Guenther and H.P. Letschert, German Patent: 199 07 618.9, “Verfahren zur Herstellung von gelben und roten Pigmenten auf der Basis von Nitriden und Oxidnitriden” (1999).
- Jeanloz, R., “Universal equation of state”, *Phys. Rev. B* 38, 805 (1988).
- Jiang, C., Z.Lin and Y. Zhao, “Thermodynamic and Mechanical Stabilities of Tantalum Nitride”, *Phys. Rev. Lett.* 103,18, 185501 (2009)
- Juza R., A. Rabenau and I. Nitschke, “Über ein braunes Zirkonnitrid Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 332, 1 (1964).
- Gerck, A.P., “Effect of Work-Hardenning Upon Hardness of Solids – Minimum Hardness”, *J. Mater. Sci.*, 12, 73, (1977)
- Gilman, J.J., “Escape of Dislocations from Bound States by Tunneling”, *J. Appl. Phys.* 39, 6086 (1968).
- Kelly, A. and N.H. Macmillan, “Strong Solids”, Clarendon Press, Oxford, (1986).
- Klages, C.-P., “Chemical Vapor Phase Deposition of Diamond Films” in *Handbook of Ceramic Hard Materials*, pp. 390-419 (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).
- Kral, C., W. Lengauer, D. Rafaja and P. Ettmayer, “Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides”, *J. Alloys Compd.* 265, 215 (1998).
- Kroll, P., “Hafnium nitride with thorium phosphide structure: Physical properties and an assessment of the Hf-N, Zr-N, and Ti-N phase diagrams at high pressures and temperatures”, *Phys. Rev. Lett.* 90,125501 (2003).

- Kroll, P., “Assessment of the Hf-N, Zr-N and Ti-N phase diagrams at high pressures and temperatures: balancing between MN and M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (M = Hf, Zr, Ti)”, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S1235 (2004).
- Kroll, P., T. Schroeter and M. Peters, “Prediction of Novel Phases of Tantalum(V) Nitride and Tungsten(VI) Nitride That Can Be Synthesized under High Pressure and High Temperature”, *Angew Chem. Int. Ed.* 44, 4249 (2005).
- Kroll P., “Computation of Temperature-Pressure Phase Diagrams of High-Pressure Nitrides”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 987, (2007).
- Kruger, M.B., J. H. Nguyen, Y. M. Li, W. A. Caldwell, M. H. Manghnani, and R. Jeanloz “Equation of State of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Phys. Rev. B* 55, 3456 (1997).
- Lawn, B.R., A.G. Evans and D. B. Marshall, “Elastic-Plastic Indentation Damage in Ceramics – the Median-Radial Crack System”, *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 574 (1980).
- Le Chatelier H., “Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques”, *C. R. Acad. Sci. Paris* 99, 786 (1884).
- Leinenweber, K., M. O’Keeffe, M. Somayazulu, H. Hubert, P. F. McMillan and G. H. Wolf, “Synthesis and structure refinement of the spinel, gamma-Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Chem. Eur. J.* 5, 3076 (1999).
- Lerch M., E. Füglein and J. Wrba, “Synthesis, crystal structure, and high temperature behavior of Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622, 367 (1996).
- Leger, J. M., P. Djemia, F. Ganot, J. Haines, A. S. Pereira and J. A. H. daJornada, “Hardness and elasticity in cubic ruthenium dioxide”, *Appl. Phys. Lett.* 79, 2169 (2001).
- Lengauer W., “Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides”, *Handbook of Ceramic Hard Materials* (ed. Riedel, R.), pp. 202-252 (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).
- Li, J.W., D.A. Dzivenko, A. Zerr, C. Fasel, Y.P. Zhou and R. Riedel, “Synthesis of nanocrystalline Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders from metal dialkylamides”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631, 1449 (2005).
- Locherer, T., L. Dubrovinsky and H. Fuess, “Isothermal compression of nitrogen doped zirconia/zirconium oxonitride Zr<sub>7</sub>O<sub>11</sub>N<sub>2</sub> and equation of states”, *Solid State Communications* 143, 408–411 (2007).
- Lowther, J.E. and J.K. Dewhurst, “Relative stability of ZrO<sub>2</sub> and HfO<sub>2</sub> structural phases” *Phys. Rev. B* 60, 21, 14485–14488 (1999).
- Ma, S. S. K., T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya and K. Domen, “Enhanced Water Oxidation on Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> Photocatalysts by Modification with Alkaline Metal Salts”, *J. Am. Chem. Soc.* 134,

19993–19996 (2012).

Malkow T., “Critical observations in the research of carbon nitride”, *Mater. Sci. Eng. A* 292, 112 (2000).

Marshall, G.P., J.G. Williams and C.E. Turner, “Fracture toughness and absorbed energy measurements in impact tests on brittle materials ”, *J.Mat Sci* 8, 949-956 (1973).

Matizanhuka, W.R., M. Herrmann, I. Sigalas and K. Sempf, “Preparation, Hardness, and Fracture Toughness of Tantalum Oxynitride Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 ,7 2280–2282 (2007).

Matsumoto S., E.Q. Xie and F. Izumi, “On the validity of the formation of crystalline carbon nitrides,  $C_3N_4$ ”, *Diamond Relat. Mater.* 8, 1175 (1999).

Mishima, O. and K. Era, “Science and technology of boron nitride”, in *Electric refractory Materials*, Marcel Dekker Inc., New York, p 495-556 (2000).

Mo, S.D., L.Z. Ouyang, W.Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama and R. Riedel, “Interesting physical properties of the new spinel phase of  $Si_3N_4$  and  $C_3N_4$ ”, *Phys. Rev. Lett.* 83, 5046 (1999).

Morrell, R., “Fracture toughness testing for advanced technical ceramics : internationally agreed good practice”, *Advances in Applied Ceramics* 105, 88 (2006).

Murnaghan, F. D., “The Compressibility of Media under Extreme Pressures”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30, 244 (1944).

Niu C., Y.Z. Lu and C.M. Lieber, “Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride”, *Science* 261, 334-337 (1993).

Orhan, E., F. Tessier and R. Marchand, “Synthesis and energetics of yellow TaON”, *Solid State Sciences* 4, 1071–1076 (2002).

Orisakwe, E.N., V. Sharmat and J.E. Lowther, “Elastic moduli of advanced ternary metal nitrides”, *Phys. Status Solidi B* 249, 1020–1026 (2012).

Pantea, C., I. Mihut, H. Ledbetter, J.B. Betts, Y.Zhao, L.L. Daemen, H. Cynn and A. Migliori, “Bulk modulus of osmium, 4-300K”, *Acta Materialia* 57, 544-548 (2009).

- Pugh, S.F., "Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7*, 45:367, 823-843 (1954).
- Riley, F.L., "Silicon Nitride and Related Materials " *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 246-265 (2000).
- Salamat A., A.L. Hector, P. Kroll and P.F. McMillan, "Nitrogen-rich transition metal nitrides", *Coordination Chemistry Reviews* 257, 2063– 2072 (2013).
- Salamat, A., A.L. Hector, B.M. Gray, S.A.J. Kimber, P. Bouvier and P.F. McMillan, "Synthesis of Tetragonal and Orthorhombic Polymorphs of  $\text{Hf}_3\text{N}_4$  by High-Pressure Annealing of a Prestructured Nanocrystalline Precursor", *J. Am. Chem. Soc.* 135, 9503 (2013).
- Schiffmann, K.I., "Determination of fracture toughness of bulk materials and thin films by nanoindentation: comparison of different models", *Philosophical Magazine* 91, 1163 (2011).
- Schönberg, N., "A X-Ray study of the tantalum-nitrogen system", *Acta Chem Scand* 8, 199 (1954).
- Schwarz, M., A. Zerr, E. Kroke, G. Miehe, I-W. Chen, M. Heck, B. Thybusch, B.T. Poe and R. Riedel, "Spinel Sialons", *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 5, 789-793 (2002).
- Scotti, N., W. Kockelmann, J. Senker, S. Trassel and H. Jacobs, " $\text{Sn}_3\text{N}_4$ , a tin(IV) nitride – Syntheses and the first crystal structure determination of a binary tin-nitrogen compound", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625, 1435 (1999).
- Serghiou, G., G. Miehe, O. Tschauer, A. Zerr and R. Boehler, "Synthesis of a cubic  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  phase at high pressures and temperatures", *J. Chem. Phys.* 111, 4659 (1999).
- Shemkunas, M.P., W.T. Petuskey, A.V.G. Chizmeshya, K. Leinenweber and G.H. Wolf, "Hardness, elasticity, and fracture toughness of polycrystalline spinel germanium nitride and tin nitride", *J. Mater. Res.* 19, 5 (2004).
- Sigalas, I., R.J. Caveney and M.W. Bailey, "Diamond Materials and their Applications" in *Handbook of Ceramic Hard Materials* (ed. Riedel, R.), pp. 478-572 (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).
- Singh, B.P., "A comparison of equations of state including the generalized Rydberg EOS", *Physica B* 369, 111 (2005).
- Sung C.M. and Sung M., "Carbon nitride and other speculative superhard materials", *Mater. Chem. Phys.* 43, 1-18 (1996).

Szymanski A. and J.M. Szymanski, "Hardness Estimation of Minerals, Rocks and Ceramic Materials" (Elsevier, Amsterdam, 1989).

Takata, T., C. Pan and K. Domen, "Recent progress in oxynitride photocatalysts for visible-light-driven water splitting", *Sci. Technol. Adv. Mater* 16 (2015).

Tessier, F., P. Maillard, F. Cheviré, K. Domen and S. Kikkawa, "Optical properties of oxynitride powders", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 117, 1, 1-5 (2009).

Teter, D.M., "Computational alchemy: The search for new superhard materials", *MRS Bull.* 23, 22 (1998).

Turner, C.E., "Fracture Toughness and Specific Fracture Energy: A Re-analysis of Results", *Materials Science and Engineering* 11, 275-282 (1973).

Watt, J.P., G.F. Davies, and R.J. O'Connell, "The elastic properties of composite materials", *Rev. Geophys. Space Phys.*, 14, 541-563 (1976).

Wentorf, R.H., "Cubic form of boron nitride", *J. Chem. Phys* 26, 956 (1957).

Yablonskikh, M., D. Dzivenko, J. Bourguille, R. Riedel, E. Magnano, F. Parmigiani and A. Zerr, "Electronic structure and band gap of oxygen bearing c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by soft X-ray spectroscopy", *Phys. Status Solidi A*, 1-18 (2013).

Yu, K.M., M.L. Cohen, E.E. Haller, W.L. Hansen, A.Y. Liu. and I.C. Wu, "Observation of crystalline C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>" *Phys. Rev. B* 49, 5034 (1994).

Zerr, A., G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel, H. Fuess, P. Kroll and R. Boehler, "Synthesis of cubic silicon nitride", *Nature* 400, 340 (1999).

Zerr, A., G. Miehe, G. Serghiou, M. Schwarz, E. Kroke, R. Riedel and R. Boehler, *Proc. Of Int. Conf. On High Pressure Science and Technology (AIRAPT-17)*, Universities press (India), Honolulu, HI 1999, p 914.

Zerr A. and R. Riedel, "Introduction: Novel Ultrahard Materials" in *Handbook of Ceramic Hard Materials* (ed. Riedel, R.), pp. XLV-LXXVII (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).

Zerr, A., M. Kempf, M. Schwarz, E. Kroke, M. Goken and R. Riedel, "Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 86 (2002).

Zerr, A., G. Miehe and R. Riedel, "Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> structure", *Nat. Mater.* 2, 185 (2003).

Zerr, A., R. Riedel, T. Sekine, J.E. Lowther, W.Y. Ching and I. Tanaka, “Recent advances in new hard high-pressure nitrides”, *Adv. Mater.* 18, 2933 (2006).

Zerr, A., G. Miehe, J.-W. Li, D.A. Dzivenko, V.K. Bulatov, H. Höfer, N. Bolfan-Casanova, M. Fialin, G. Brey, T. Watanabe and M. Yoshimura, “High-pressure synthesis of tantalum nitride having orthorhombic  $U_2S_3$  structure”, *Adv. Funct. Mater.* 19, 2282 (2009).

Zerr, A., N. Chigarev, R. Brenner, D.A. Dzivenko and V. Gusev, “Elastic moduli of hard c- $Zr_3N_4$  from laser ultrasonic measurements”, *Phys. Status Solidi RRL* 4, No. 12, 353–355 (2010).

Zerr, A., H. Eschnauer and E. Kny, “Hard Materials”, *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry* (2012).

Zerr, A., N. Chigarev, O. Brinza, S.M. Nikitin, A.M. Lomonosov and V. Gusev, “Elastic moduli of  $\eta$ - $Ta_2N_3$ , a tough self-healing material, via laser ultrasonics”, *Phys. Status Solidi RRL* 6, 12, 484-486 (2012).

Zhang, J.D., H.F. Wang and X.Y. Huang, “Theoretical study of elastic and thermodynamic properties of  $\eta$ - $Ta_2N_3$ ”, *Comput. Mater. Sci.* 79, 698-702 (2013).

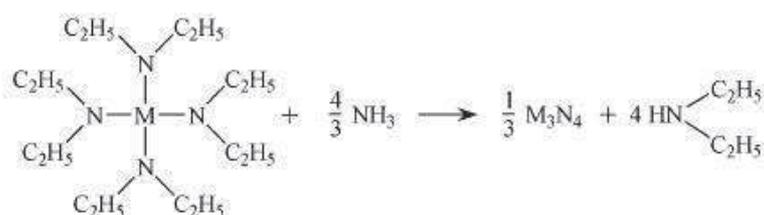
Zou, Z., J. Ye, K. Sayama and H. Arakawa, “Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst”, *Nature* 414, 625 (2001).

## Chapitre 2 Méthodes expérimentales

Les nitrures de zirconium et d'hafnium étudiés dans cette thèse ont été synthétisés à hautes pressions-hautes températures (HP-HT) à partir de matériaux riches en azote, obtenus antérieurement sous forme de poudres nanocristallines. Les synthèses HP-HT ont été réalisées par compression statique et chauffage dans une presse multi-enclumes (mavo press, LP 1500-1000/200) au laboratoire magmas et volcans de Clermont-Ferrand, sous la direction de Nathalie Bolfan-Casanova. Nous considérons comme haute pression, des pressions au dessus de 0.1 GPa et comme haute température, des températures de l'ordre de 500°C et au-delà. La caractérisation des produits obtenus a été effectuée par diffraction des rayons X issus d'un synchrotron, par microscopie électronique à balayage (MEB), par microsonde électronique et par spectroscopie Raman. Nous avons ensuite réalisé des études des propriétés mécaniques des matériaux par indentations (dureté de Vickers), nanoindentations et mesures ultrasoniques par excitation et détection par lasers (LU). Ces méthodes expérimentales seront décrites dans ce chapitre.

### 2.1 Synthèse des échantillons, sous presse multi-enclumes

Les nitrures de métaux de transition avec un rapport N/M significativement supérieur à l'unité ne sont pas disponibles dans le commerce, en particulier les poudres nanocristallines des nitrures de zirconium et d'hafnium. C'est la raison pour laquelle les poudres utilisées durant cette thèse ont été synthétisées antérieurement en laboratoire, à haute température, par ammonolyse de dialkylamides de métal (plus précisément,  $M(N(C_2H_5)_2)_4$  avec  $M=Zr, Hf$ ). Dans le cas des nitrures de zirconium et d'hafnium, l'ammonolyse utilise des précurseurs (disponible dans le commerce) dans une synthèse relativement simple à mettre en œuvre [Li, 2005 ; Dzivenko, 2009]. L'équation de la réaction chimique est présentée ci-dessous :



Cette méthode permet d'obtenir des cations métalliques dans le matériau de départ dont l'état d'oxydation est +4, comme pour les produits de la synthèse HP-HT, car les cations de

zirconium et d'hafnium sont connectés aux 4 anions d'azote. Les poudres sont cependant produites en petite quantité, cela est dû aux prix élevés des dialkammides de métal. La synthèse par ammonolyse des nitrures de zirconium et d'hafnium a notamment été développée par Li *et al.* et améliorée par Dzivenko *et al.* [Li, 2005 ; Dzivenko, 2009] ce qui a permis de diminuer la quantité d'oxygène dans la nanopoudre finale,  $n\text{-M}_3\text{N}_{4+x}$ , et d'augmenter la quantité d'azote au dessus de la stœchiométrie, comme nous le voyons dans le tableau 2.1 pour les échantillons Z2-Z4 notamment. Cette réaction d'ammonolyse est métastable et nécessite des températures peu élevées pour réaliser la synthèse, ce qui prévient la décomposition du produit, comme observé par [Lerch, 1996].

**Tableau 2.1 :** Composition chimique en pourcentage massique (wt%) en azote et en oxygène des poudres nanocristallines  $\text{M}_3\text{N}_4$  avec  $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ , obtenues par [Li, 2005], et par [Dzivenko, 2009]. Le reste de la poudre est soit Zr, soit Hf, suivant le nom de l'échantillon.

Nom de l'échantillon	N	O
Zr1 <sup>a</sup>	16.05-16.61	0.52-1.42
Hf1 <sup>a</sup>	11.55	0.36
Z1 <sup>b1</sup>	16.72	1.73
Z2-Z4 <sup>b2</sup>	18.28-18.44	0.53-0.67
H1 <sup>b2</sup>	10.9-11.1	0.57-0.61
Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>c</sup>	16.99	0
Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub> <sup>c</sup>	9.47	0

<sup>a</sup> Résultats des réactions de synthèse réalisées par Li *et al.*

<sup>b</sup> Résultats des réactions réalisées par Dzivenko *et al.* : <sup>b1</sup> synthèse réalisée dans les mêmes conditions que celles de Li *et al.* <sup>b2</sup> synthèse réalisée après avoir préalablement chauffé la verrerie utilisé pour l'ammonolyse pour diminuer la quantité d'oxygène dans la poudre finale

<sup>c</sup> valeurs théoriques pour les composés stœchiométriques

La synthèse sous presse MA est une réaction chimique sous conditions statiques, consistant à exercer une forte pression et une haute température sur l'échantillon. Il existe différents types d'appareils pour obtenir des hautes pressions : les systèmes piston-cylindre, les appareils de type belt, les cellules toroïdales, les presses multi-enclumes (multianvil apparatus, MA) et enfin les cellules à enclume de diamant. L'avantage des presses MA est la possibilité de synthétiser, avec une large gamme de pression (jusqu'à 25 GPa) et de température (jusqu'à 3000 K), un échantillon de taille macroscopique, ainsi que d'obtenir une distribution de la pression et de la température homogène dans l'échantillon [Kawai, 1966 ; Ito, 2007]. L'utilisation des presses MA dans ce travail est de plus dû au fait que celles-ci sont les plus courantes pour les raisons exposées ci-dessus, et donc facile d'accès. Enfin, les synthèses dans les presses MA nécessitent un faible apport en matériau de départ dont la quantité est limitée et la production chère.

### 2.1.1 Principe de l'appareil Multi-enclumes

La première presse multi-enclumes (MAA) a été construite en 1958 par Hall [Hall, 1958]. Elle était composée de 4 enclumes triangulaires qui transfèrent la charge de 4 pistons dans le volume d'un tétraèdre fait de pyrophyllite servant à la transmission de la pression (figure 2.1).

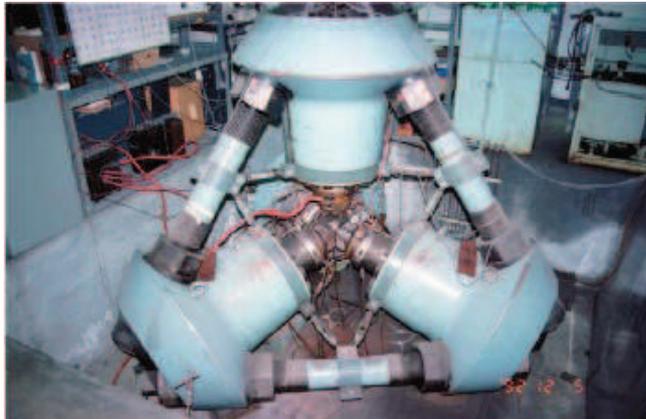


Figure 2.1 : Presse à enclumes tétraédrique de Hall. Cet appareil a été utilisé par le groupe d'Akimoto, l'image provient de l'article [Ito, 2007].

Pour cette géométrie, on a cependant observé une reproductibilité des pressions moindre et une nouvelle génération de presse multi-enclumes basée sur une géométrie « 6-8 » a été développée [Kawai, 1966]. Cette géométrie « 6-8 » est celle de la presse que nous avons utilisée pour nos synthèses. La charge uniaxiale de la presse est transférée dans le volume de l'échantillon en deux étapes. La presse applique une charge sur deux enclumes, chacune d'entre elles ayant la forme d'un sommet de cube. Elles sont orientées et alignées de telle manière qu'elles adaptent un objet cubique avec une haute précision (figure 2.2). 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 en carbure de tungstène cémenté (cubes WC) possédant chacun un angle tronqué. Au centre de ces 8 cubes WC, un octaèdre est installé. Dans nos expériences, la troncature triangulaire, ayant la forme d'une face de l'octaèdre, a un côté de 11 mm de longueur (figure 2.3). Les cubes en carbure de tungstène cémenté transfèrent la charge dans les 8 faces de l'octaèdre (20mm) fabriqué en oxyde de magnésium et contenant l'échantillon cylindrique (figure 2.3). La pression, initialement unidirectionnelle est donc répartie à travers les 6 surfaces des enclumes de la presse sur l'assemblage contenant les 8 cubes formant le 'grand' cube, puis dans l'octaèdre de manière continue. Le matériau des 8 cubes est le carbure de tungstène fritté avec du cobalt. Ce

choix de matériau assure la rigidité nécessaire de l'ensemble, tout en lui conservant une certaine plasticité, et réduit aussi la fragilité de l'ensemble.

L'avantage de cette géométrie 6-8 est donc de fournir une compression homogène et presque hydrostatique sur un échantillon de taille macroscopique et pour ces raisons des pressions jusqu'à 25 GPa sont atteignables. De plus, cette géométrie est bien plus stable, même quand l'échantillon est chauffé à 3000 K, comparée à celle de la presse tétraédrique, et permet de générer des conditions P-T reproductibles dans les expériences suivantes, à la condition que toutes les parties utilisées pour construire l'assemblage gardent les mêmes tailles.

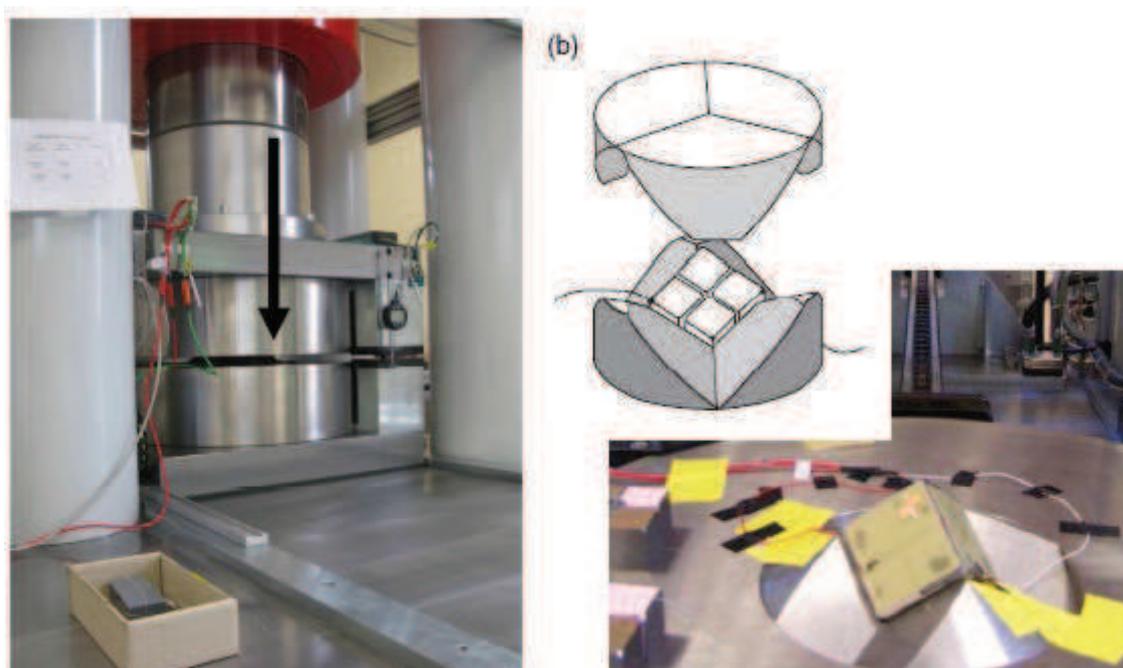


Figure 2.2: Photographie de gauche : une vue générale de la presse multi-enclumes, LMV, Clermont-Ferrand. La flèche indique le sens de la pression. (b) : schéma des deux enclumes de la presse [Ito, 2007]. Photographie de droite : la même presse, ouverte, on peut voir comment la partie basse de la presse a été conçue pour recevoir le 'grand' cube.

## 2.1.2 Préparation de l'assemblage pour une synthèse HP-HT

### 2.1.2.1 Préparation du second étage de l'enclume

Comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, l'échantillon ayant une forme cylindrique sera placé dans la partie centrale de l'octaèdre en céramique MgO, lui-même compressé entre les 8 cubes WC tronqués. Cette géométrie permet une transmission homogène de la pression à l'intérieur de l'échantillon. Outre l'échantillon, l'octaèdre contient un micro four semi conducteur en chromite  $\text{LaCrO}_3$ , permettant de chauffer l'ensemble de l'octaèdre. L'échantillon est isolé du micro four par un cylindre en MgO. Les autres éléments de

l'assemblage sont (de bas en haut dans la figure 2.3) : une électrode en molybdène, un isolant en MgO, puis (après l'échantillon) une partie isolante contenant le thermocouple et enfin une seconde pastille en Mo, laissant passer le thermocouple. Avant de les installer, toutes les parties en céramique ont été séchées par chauffage à 1000°C pendant 3h.

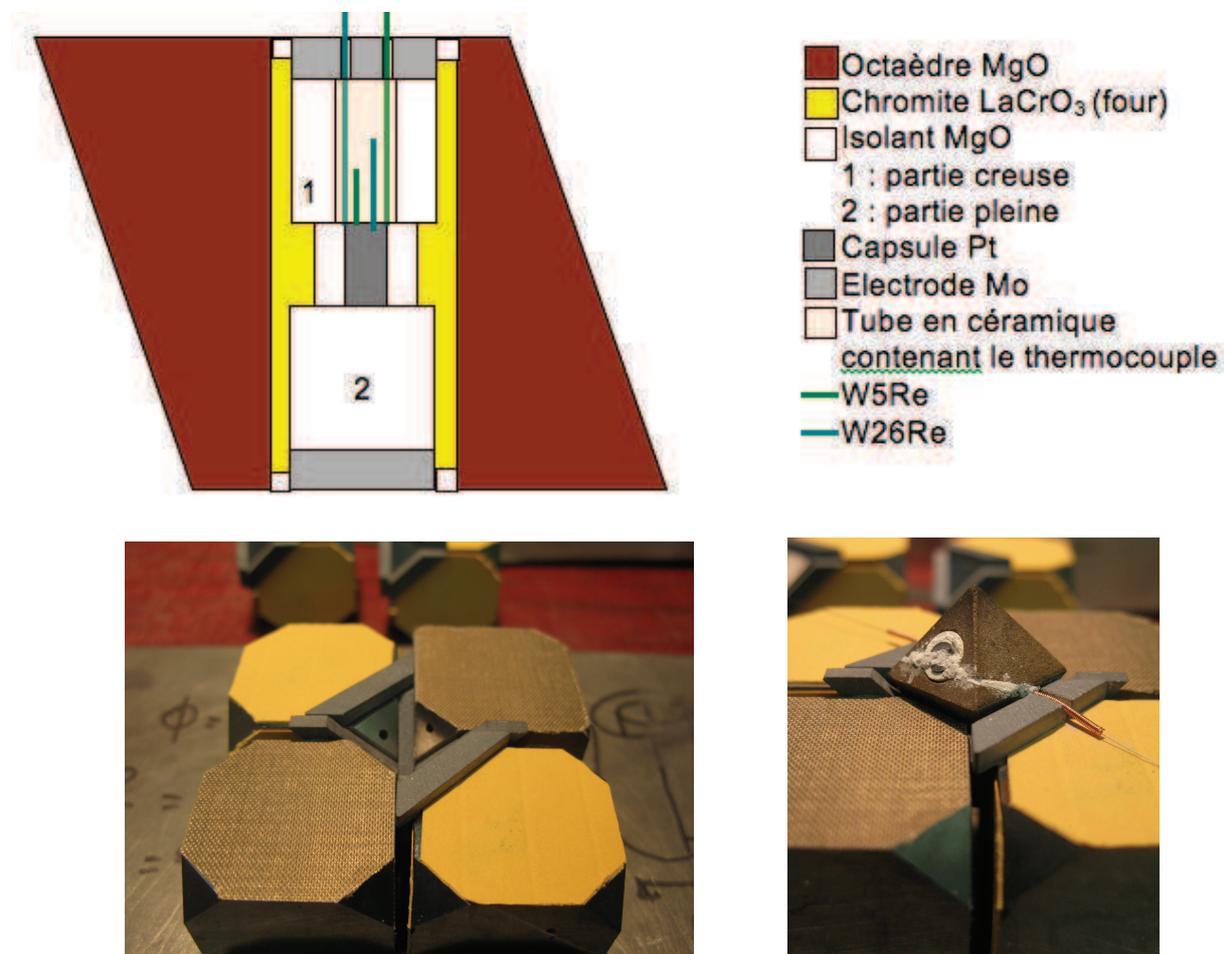


Figure 2.3 : Coupe transversale de l'octaèdre représentant les éléments contenus à l'intérieur de celui-ci. Sur les deux photos : les cubes en carbure de tungstène, isolés les uns des autres, en marron l'isolant est du téflon, en jaune l'isolant est du carton. A gauche les troncatures sont visibles, à droite l'octaèdre, représenté en coupe au dessus, a été installé.

La construction finale de l'assemblage est telle que l'unique contact entre les fils du thermocouple est fait à côté de l'échantillon (elle exclue tout contact électrique après, voir figure 2.3) et que la destruction des fils du thermocouple lorsqu'ils sortent de l'octaèdre en passant entre les cubes WC (pour être ensuite récupéré entre les sommets cubiques de la presse MA) est empêchée (tout du moins évitée au maximum). Sur chaque troncature correspondant avec une face de l'octaèdre, on pose des joints en pyrophyllite (milieu transmetteur isolant) qui permettent à la fois d'éviter un contact direct entre les cubes WC durs (ce qui pourrait causer leur défaillance lors de la charge) et de remplir l'espace entre les cubes pendant l'application de la charge sur l'assemblage. Ceci assure aussi l'isolation

électrique de chaque cube par rapport à ses voisins, isolation renforcée par l'utilisation d'isolant sur les faces internes des cubes WC et de plaque d'époxy pour les faces extérieures des cubes WC (voir photos de la figure 2.3). Comme nous le voyons sur le schéma et les photos présentés dans la figure 2.3, le four en chromite dans l'octaèdre (en jaune sur le schéma) est isolé électriquement du reste de l'assemblage notamment de la capsule métallique de l'échantillon et des fils du thermocouple. Les deux pastilles de molybdène assurent le passage du courant électrique dans le four. A l'extérieur de ce 'grand' cube formé des 8 cubes WC, on fixe 6 plaques d'époxy qui l'isolent des enclumes de la presse. Sur deux des plaques d'époxy, au niveau des deux cubes WC dont les troncutures correspondent aux pastilles Mo en contact avec le four, on installe des électrodes en cuivre, à l'opposé l'une de l'autre. Le courant électrique circule d'une électrode de cuivre à l'autre, en passant par deux cubes WC opposés qui font face aux pastilles de molybdène. Ceci permet de faire circuler un courant électrique dans le four en chromite et donc de chauffer l'échantillon à hautes pressions.

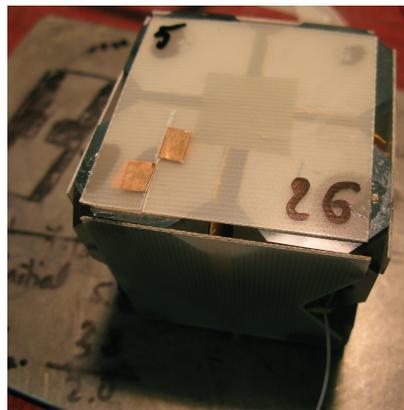


Figure 2.4 : Photographie de l'assemblage cubique, prêt à être installé dans la presse MA. Sur la gauche de la face supérieure, on voit l'électrode de cuivre et à droite, sortant de l'intérieur de l'assemblage, on distingue le fil W26Re du thermocouple, repéré par le numéro 26 inscrit sur la face supérieure.

### 2.1.2.2 Préparation de l'échantillon

Dans nos expériences, le matériau de départ, la poudre nanocristalline ( $n\text{-Zr}_3\text{N}_{4+x}$ ,  $n\text{-Hf}_3\text{N}_{4+x}$ ), est compacté dans une capsule en platine d'une longueur de 4 mm et de diamètre 1 mm. La capsule est fermée en soudant pour le bas et en pliant les bords, après l'avoir rempli, pour le haut. La capsule en platine, qui ne réagit pas avec l'échantillon, est utilisée pour limiter l'apport d'oxygène, provenant des matériaux alentour, dans l'échantillon. En effet, l'isolant MgO et le four entourant la capsule contiennent de l'oxygène et lorsque l'assemblage est chauffé (voir la figure 2.3), la diffusion de l'oxygène de ces parties de l'assemblage vers la capsule et son intérieur est favorisée par la température. C'est pourquoi dans nos expériences,

le système n'est pas chauffé pendant de longues périodes (pour nos expériences, 20 minutes de chauffage) dans le but d'éviter, ou au moins de réduire, l'oxydation et une possible formation de composés contaminants. Il a par exemple été reporté, dans des expériences de synthèse similaires, que l'oxygène se substitue à l'azote dans les composés à base de zirconium (existence de la phase  $c\text{-Zr}_3(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_4$ ), mais forme une seconde phase oxyde dans le cas des composés à base d'hafnium (phase  $\text{Hf}(\text{N}_y\text{O}_{1-y})_2$ ).

### 2.1.2.3 Thermocouple

Le thermocouple utilisé dans nos travaux est constitué de deux fils : W26Re et W5Re, soit des alliages de tungstène avec 26% et 5% de rhénium, respectivement. D'après Asamoto *et al.*, ce thermocouple est non seulement adapté à de hautes températures, jusqu'à 3000°C (la température de fusion étant au dessus de ce point), mais est de plus stable mécaniquement [Asamoto, 1967] : ce résultat est corroboré par un changement de moins de 2% des valeurs de la différence de potentiel entre les deux fils mesurées à très hautes température pendant plus de 15 heures. Cependant, ils doivent être protégé de l'oxygène et de l'eau à hautes températures. Connaissant les caractéristiques du thermocouple à pression atmosphérique, on peut calculer la température du système. Durant cette thèse, nous n'avons pas pris en compte la dépendance en pression de la force électromotrice qui est pourtant connue pour être significative [Bundy, 1961 ; Nishihara, 2006].

## 2.1.3 Déroulement de la synthèse HP-HT

### 2.1.3.1 Synthèse

Comme précisé dans le chapitre 1, les hautes pressions permettent de synthétiser de nouveaux matériaux céramiques, le plus souvent denses. A hautes pressions, les hautes températures aident à la synthèse des nitrures covalents puisqu'elles permettent de dépasser les barrières cinétiques et d'accélérer les transitions de phases ou les réactions chimiques à des vitesses plus importantes. C'est pourquoi nous avons besoin à la fois de hautes pressions et de hautes températures. De plus, le fait d'utiliser une poudre nanocristalline comme matériau de départ diminue les valeurs de pression et température lors la synthèse HP-HT. L'assemblage avec l'échantillon est installé dans la presse MA et on connecte le thermocouple pour mesurer la

température dans le système, en vérifiant que ces fils sont isolés électriquement de la presse. Cette presse hydraulique permet de générer une charge maximale de 1500 tonnes. Pour chaque taille de tronçonnage des cubes WC, la calibration peut être établie en utilisant des transitions de phases connues [Walter, 1995 ; Ito, 2007] ce qui permet d'obtenir l'équivalence entre la pression de l'huile dans le vérin et la pression voulue dans l'échantillon. Une telle calibration donne pour chaque appareil un étalonnage unique, dépendant notamment de la géométrie du vérin de la presse. Ici, les 120 bars de pression dans le vérin demandés correspondent à la pression de 5 GPa voulue dans l'échantillon, pour une tronçonnage des cubes WC de 11mm.

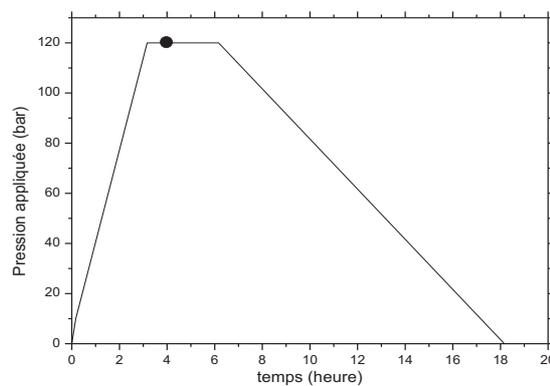


Figure 2.5 : Profil d'une expérience de synthèse HP-HT : la pression dans le vérin de la presse appliquée en fonction du temps. Le point noir indique la période de temps où l'échantillon a été chauffé à une température de 1500°C.

Le profil de pression dans le vérin suivi durant l'expérience est donné par la figure 2.5. Il est le même pour les deux synthèses présentées dans la partie 3.3 de cette thèse. La pression de 5 GPa dans l'échantillon (soit 120 bars de pression dans le vérin) est maintenue pendant 3 heures durant lesquelles on monte l'échantillon à 1500°C en 15 minutes (100°C par minute environ). La température est maintenue pendant 20 minutes avant que le chauffage ne soit arrêté. La diffusion dans les solides est plus lente à hautes pressions. L'échantillon est ensuite ramené à une pression normale en 12 heures. Ce temps est nécessaire pour permettre de relaxer les contraintes dans les cubes en carbure de tungstène lentement et ainsi d'éviter de les casser.

### 2.1.3.2 Récupération de l'échantillon

Lorsque la synthèse est terminée, on sort l'octaèdre MgO contenant l'échantillon de l'assemblage des cubes en carbure de tungstène. Pour ce faire, on défait l'assemblage avec

précaution et se protégeant les yeux car les cubes WC peuvent se fendre en produisant de petits débris, volant dans toutes les directions. On casse ensuite l'octaèdre MgO avec précaution pour obtenir la capsule intacte.

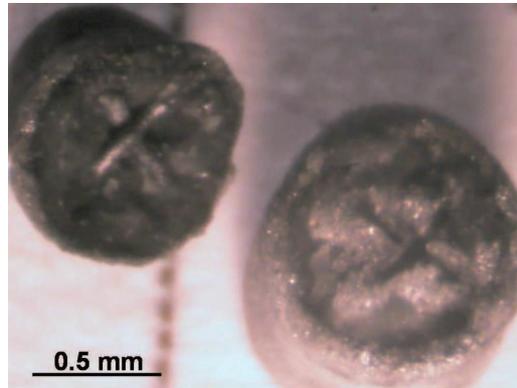


Figure 2.6 : Les capsules des expériences 148 et 149 contenant les produits de la synthèse réalisée à partir des poudres  $n\text{-Zr}_3\text{N}_{4+x}$  et  $n\text{-Hf}_3\text{N}_{4+x}$ , respectivement (chapitre 3.3), après la synthèse, vu du dessus. La croix est l'empreinte laissée par la jonction du thermocouple.

Dans ce travail, les capsules récupérées après la synthèse ont été montées dans un support cylindrique en molybdène ou en époxy, avant polissage mécanique. Chaque support a ses avantages : le molybdène donne un support rigide à l'échantillon, qui ne contribue pas aux mesures par nanoindentation. C'est aussi un support conducteur, qui permet de ne pas déposer une couche de carbone sur l'échantillon pour réaliser des observations de l'échantillon par MEB, au contraire de l'époxy. Cependant, pour des techniques spécifiques comme par exemple l'EPMA (chapitre 2.2.4), il est nécessaire d'avoir un support d'une taille et d'une forme particulière ce qui peut être obtenu en utilisant des moules spéciaux que l'on remplit avec de l'époxy.

## 2.2 Analyse et caractérisation des échantillons

Les échantillons récupérés ont été analysés par des techniques de caractérisations diverses qui permettent d'obtenir des informations sur la structure cristalline, la composition chimique, la porosité et la texture. La diffraction par rayons X nous permet de déterminer la structure cristalline du produit synthétisé. La diffusion Raman peut contribuer à la détermination de la structure cristalline du matériau. Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'étudier la texture, la surface du matériau et la porosité avec une très haute résolution. Le MEB a aussi été utilisé pour examiner les empreintes des indentations après les mesures. La

composition chimique est déterminée quantitativement par microsonde de Castaing.

## 2.2.1 Diffraction des rayons X

### 2.2.1.1 Dispositif expérimental

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer la structure cristalline de nouveaux composés obtenus dans ce travail. Le faisceau de rayons X utilisé dans nos mesures provient d'un synchrotron. Le rayonnement synchrotron est produit dans des anneaux de stockage où les particules chargées (électrons ou positrons) circulent à des vitesses relativistes. Deux éléments essentiels sont présents dans ces anneaux : des aimants de courbure et des onduleurs. Les premiers produisent un champ magnétique qui courbe la trajectoire des particules, assurant ainsi la production d'un spectre continu de rayons X. Les seconds, insérés entre les aimants de courbure, donnent une trajectoire sinusoïdale aux électrons. L'oscillation des électrons augmente l'intensité du rayonnement émis. Pour Petra III (synchrotron d'Hambourg, DESY), la source utilisée durant cette thèse, l'énergie des particules est de 6.84 GeV. Autour de ces anneaux, sont installées de manière tangentielle des lignes de lumière. Nous avons utilisé la ligne 2.b (ligne longue sur la figure 2.8) située derrière l'ondulateur U23. Un ensemble de systèmes de fentes, de miroirs et de cristaux monochromateurs permet de réduire la taille du faisceau, de sélectionner l'énergie des photons et enfin de focaliser le faisceau pour qu'il mesure finalement  $2 \times 8 \mu\text{m}^2$ .

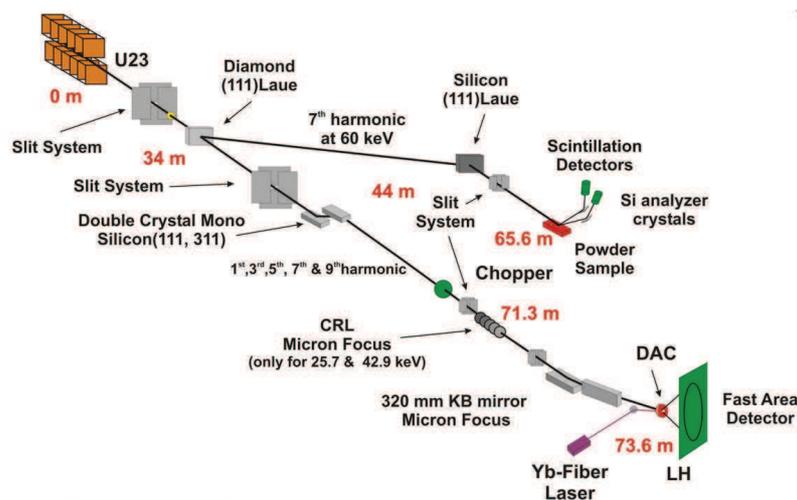


Figure 2.7 : Schéma de principe de la ligne de lumière 2 (a et b) de Petra III, provenant du site internet du synchrotron DESY ([photon-science.desy.de/facilities/petra\\_iii](http://photon-science.desy.de/facilities/petra_iii))

La ligne de lumière 2.b, dédiée aux expériences en conditions extrêmes, est ici utilisée à la longueur d'onde  $\lambda = 0.2893 \text{ \AA}$ , à  $10^{-4} \text{ \AA}$  près. La courte longueur d'onde et l'intensité importante de cette ligne de lumière nous sont utiles car ils permettent de mesurer la DRX de nitrures contenant de l'hafnium qui est un élément chimique fortement absorbeur.

Les morceaux d'échantillons examinés, d'une taille inférieure à  $50 \mu\text{m}$ , sont obtenus en cassant la surface de l'échantillon. Ils sont placés dans un trou de diamètre  $100 \mu\text{m}$  dans une feuille métallique d'épaisseur  $40\text{-}50 \mu\text{m}$ . Cela permet d'assurer à la fois le bon alignement de l'échantillon avec le faisceau de rayons X et la distance entre l'échantillon et le détecteur plan à deux dimensions (PerkinElmer XRD 1621, taille des pixels :  $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ ,  $2048 \times 2048$  pixels). Les mesures ont été réalisées pendant 20 à 60 secondes avec un balayage de l'échantillon par rapport au faisceau et des oscillations de  $5^\circ$  maximum par rapport à l'axe vertical du montage pour augmenter la statistique. Le détecteur enregistre un cliché de diffraction du matériau qui est un ensemble de cercles concentriques d'intensité différente défini par la structure cristalline de l'échantillon. La distance choisie entre le détecteur et l'échantillon ( $50 \text{ cm}$ ) est optimale pour obtenir un nombre de cônes de diffraction suffisants pour déterminer la structure cristalline.

### 2.2.1.2 Analyse des diffractogrammes obtenus

Les motifs de cercles de DRX obtenus par le détecteur sont intégrés en un diffractogramme à 1D de type  $I(2\theta)$  en utilisant le programme Fit 2D [Hammersley, 1996, 1997 et 1994]. La calibration des distances entre l'échantillon et le détecteur est faite au début des mesures en utilisant  $\text{CeO}_2$  comme standard. Le diffractogramme de  $\text{CeO}_2$  nous permet d'affiner la valeur de la distance entre l'échantillon et le détecteur, de corriger la valeur de l'angle d'inclinaison ('tilt'), qui est l'angle entre le faisceau et le plan du détecteur, la rotation du détecteur, soit l'orientation de l'axe principale de la déformation elliptique par rapport à la verticale, et ainsi d'obtenir les coordonnées (x,y) du centre du faisceau de rayons X sur le détecteur. Dans ce programme, les intensités sont aussi corrigées pour la géométrie standardisée appliquée dans les diffractomètres de laboratoire. Les diffractogrammes DRX obtenus sont ensuite analysés pour connaître la structure cristalline des matériaux. L'affinement de cette structure cristalline est réalisé par la méthode de Rietveld avec le programme Maud (voir partie 3.3).

### 2.2.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet une analyse rapide et non destructive du matériau synthétisé. Si le matériau est actif par la spectroscopie Raman, on peut alors comparer son spectre avec ceux de matériaux déjà connus et vérifier l'existence d'une nouvelle phase. Elle est aussi utilisée pour comprendre les propriétés de vibration des molécules et des cristaux. Cette technique est basée sur la dispersion inélastique de la lumière. Lors de l'interaction entre la matière et la lumière, il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la matière, ce qui crée (décalage Stokes) ou annihile (décalage anti-Stokes) un phonon optique dans le cristal ou les molécules. Le décalage de fréquences observé est caractéristique de la structure de l'échantillon étudié et de sa composition chimique, indépendant de la longueur d'onde incidente. Une étude plus poussée de la réponse d'un monocristal du composé, en le soumettant notamment à différentes polarisations de la lumière, combinée avec une analyse basée sur la théorie des groupes permet d'identifier les vibrations mises en jeu lors de la mesure.

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  $\text{cm}^{-1}$  (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 CCD muni d'un refroidissement de type Pelletier. La résolution spectrale du spectromètre est d'environ  $1 \text{ cm}^{-1}$ . L'objectif utilisé est un objectif 100x LWD, ce qui permet d'examiner des échantillons avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre.

### 2.2.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

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. Deux appareils du LSPM ont été utilisés : le MEB S440 (LEO, 1995), dont la résolution latérale, pour le filament en tungstène utilisé, s'étend jusque quelques 10 à 15 nm et le MEB FEG SUPRA 40VP (Zeiss, 2007), dont la résolution peut atteindre les 2 nm (lors de l'utilisation à une tension de 3kV). Pour les mesures de taille des empreintes et des fissures d'indentation Vickers et de nanoindentation, l'utilisation du MEB qui possède une meilleure résolution a été préférée.

L'accélération du faisceau d'électrons permet, lorsque ceux-ci touchent la surface de l'échantillon, d'exciter les électrons de la surface de l'échantillon. La production par l'échantillon d'électrons secondaires, d'énergie faible, rend possible l'obtention d'une image de la surface. Si différents éléments ou différents composés chimiques sont présents sur un échantillon, ceux-ci apparaîtront avec une luminosité différente sur l'image MEB. Cette différence de luminosité entre différentes zones de l'échantillon peut donc constituer une preuve de l'existence de différents composés chimiques dans l'échantillon. Cette preuve doit cependant être corroborée par d'autres expériences parce que cette différence de luminosité n'est pas toujours causée par des compositions chimiques différentes. En effet, l'image prise par MEB de la figure 2.9 apparaît avec des grains de tailles et de luminosités différentes, mais une analyse chimique faite sur différents grains de ce matériau montre qu'il n'existe qu'une seule phase,  $\epsilon$ -TaN dont les grains ont une orientation cristalline différente. Réaliser une étude EBSD de l'échantillon serait donc superflu. Pour les chercheurs travaillant très régulièrement avec le MEB, cette observation peut paraître triviale, mais ceci n'est pas forcément évident pour des chercheurs utilisant cette technique de manière plus ponctuelle, comme les chimistes par exemple.

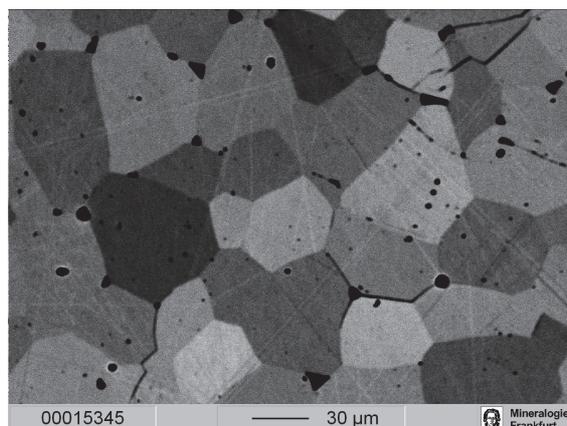


Figure 2.8 : Image MEB de la surface  $\epsilon$ -TaN, ayant une structure cristalline hexagonale, où la différence de luminosité entre les grains indiquent que les cristaux sont orientés suivant des plans  $(h,k,l)$  différents, il n'y a qu'une seule phase existante dans cet échantillon.

### 2.2.4 Microsonde de Castaing (EPMA)

La microsonde de Castaing, ou microsonde électronique (electron probe microanalysis, EPMA), permet de connaître la composition chimique quantitative d'un échantillon en utilisant l'émission caractéristique du spectre fluorescent de rayons X. Ce système est souvent couplé à un MEB permettant ainsi de réaliser une image de la surface de l'échantillon et de choisir la position sur l'échantillon pour l'analyse. Lorsque le faisceau d'électrons focalisé

(~1  $\mu\text{m}$  de diamètre) touche la surface de l'échantillon, il excite les atomes composant l'échantillon. Lors de la désexcitation de l'atome, il y a émission d'un photon, dont la longueur d'onde, caractéristique de l'atome émetteur, appartient au domaine des rayons X. Ceux-ci sont séparés et analysés par dispersion des longueurs d'onde sur plusieurs cristaux monochromateurs (Wavelength Dispersive Spectroscopy). Chaque spectromètre (cristal monochromateur et détecteur) est spécialisé, ne mesurant qu'un domaine d'ondes restreint. L'appareil en compte généralement 4 différents, permettant de mesurer l'ensemble du domaine spectral des rayons X. Le spectre obtenu présente donc des pics d'intensité différente, aux longueurs d'onde caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'intensité d'un pic dépend de la quantité de l'élément présente dans l'échantillon. Cependant, d'autres facteurs sont à prendre en compte, comme par exemple, l'existence d'électrons rétrodiffusés, l'absorption d'une partie du rayonnement ou le fait que l'émission de rayons X peut exciter d'autres éléments, notamment les plus légers, entraînant de la fluorescence et modifiant aussi le volume mesuré. De plus, pour les éléments les plus légers ( $Z < 5$ ), la détection est difficile et la précision de la mesure beaucoup moins bonne. Pour étalonner l'appareil, on utilise donc des matériaux standards avec une composition chimique connue et les mêmes éléments chimiques que ceux du matériau étudié. Les matériaux utilisés comme calibres pour les mesures dans cette thèse sont le nitrure de bore et les oxydes des métaux,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$ . En comparant les intensités des raies d'émission caractéristiques de l'échantillon et des standards utilisés, on obtient la composition chimique de l'échantillon, d'abord le pourcentage massique, puis après normalisation le pourcentage atomique de chaque élément. Ceci nous donne le critère pour savoir si la qualité de la mesure est bonne. En effet, si la somme des pourcentages massiques de tous les éléments chimiques présents dans l'échantillon dévie fortement de la valeur 100 wt.%, la mesure est considérée comme mauvaise. Dans le présent travail, les mesures dont la déviation est supérieure à 2 wt.% ne sont pas considérées comme acceptable.

### **2.3 Traitement de la surface et porosité**

Pour les mesures des propriétés mécaniques réalisées dans cette thèse (LU et indentations, voir les chapitres 3.2.3, 3.3.5 et 3.3.6), il est important d'avoir une surface d'échantillon de bonne voire de haute qualité (ASTM E3-80) : Il faut donc que la surface soit lisse, sans rugosité, sans traces de rayures lorsqu'on observe l'échantillon à l'échelle de moins de 10 nm

et sans contamination (oxydation, restes de produit de polissage). Cet état de surface s'obtient par polissage, notamment mécanique.

### 2.3.1 Polissage mécanique

Le polissage mécanique utilisé pour les échantillons présentés dans cette thèse est réalisé à partir de papier abrasif, *i.e.* de papier avec des particules abrasives qui vont permettre d'enlever la surface de l'échantillon (figure 2.9). Les papiers utilisés sont en carbure de silicium, SiC et vont de 180 (gros grains) à 2400 (grain plus fins) grains par pouces au carré. Le polissage se termine avec de la pâte de diamant, ayant une taille des grains de diamant de 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  et finalement  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . L'échantillon est ensuite nettoyé dans un bain à ultrasons. La surface obtenue est finalement observée par microscopie optique pour voir les éventuelles traces de rayures avant d'être utilisée.

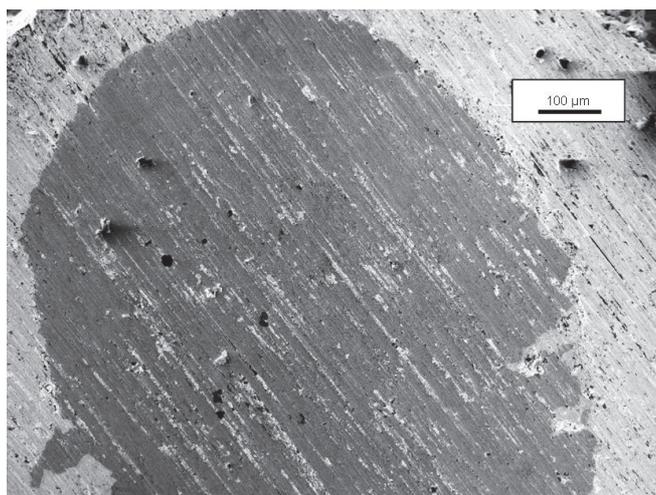


Figure 2.9 : Image MEB de l'échantillon 148 (voir 3.3). Nous voyons ici de nombreuses traces de polissage mécanique induites par l'utilisation d'un papier abrasif SiC à gros grains.

### 2.3.2 Traitement par faisceau d'ions $\text{Ar}^+$

Le polissage mécanique peut provoquer des changements plastiques à la surface de l'échantillon. Pour étudier la surface dans son état originel, nous avons utilisé un traitement par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ . Ce traitement permet d'éliminer la couche superficielle ( $< 1$   $\mu\text{m}$ ) et éventuellement modifiée par le polissage mécanique de la surface de l'échantillon (chapitre 3.2.3). Nous pouvons ainsi observer les pores que le polissage mécanique ferme dû à la propriété de « self-healing » observée pour certains matériaux (se référer aux parties 1.1.4.2 et 3.2.2 par exemple). Après avoir poli mécaniquement l'échantillon à l'aide de la plus petite

valeur de la taille des grains de diamant ( $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ ) de la pâte diamantée, le traitement par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  peut être effectué à l'aide d'un appareil de décapage ionique et de métallisation (PECS, GATAN 2003). Dans notre cas, l'échantillon est placé à un angle de 60-70° par rapport au plan perpendiculaire au faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ . Le faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  est envoyé, avec une énergie typique de 4 keV, sur l'échantillon qui subit une rotation pour obtenir un polissage le plus isotrope possible. Pour nos échantillons, la durée du traitement est de 15 minutes environ.

### 2.3.3 Porosité et son influence sur les propriétés élastiques

Nous verrons dans la partie 2.4 que la connaissance de la porosité du matériau peut avoir une importance cruciale, principalement pour les mesures LU et de nanoindentations. A cet égard, le produit d'une synthèse HP-HT peut être poreux pour plusieurs raisons. En effet, les grains des poudres utilisées dans les synthèses sont déjà des matériaux durs (difficilement déformables plastiquement). En conséquence, chauffer l'assemblage permettrait de diminuer ou d'éliminer la porosité de l'échantillon car les grains pourraient alors se déformer plastiquement. Pour ce faire, il est nécessaire de chauffer durant un temps long, ce qui favorise l'oxydation que nous voulons éviter. D'après la conjecture de Kelvin, la compacité maximale du matériau de départ (poudre), dans la capsule en platine, lorsque celle-ci est remplie et fermée, est de 74%. Lors de la compression uniforme dans la presse MA, il n'y a pas de compactage, ni de larges déformations plastiques. La porosité existante reste. Avant la synthèse, l'azote est en excès dans le système. Une partie de cet azote se retrouve donc sous forme fluide pendant la synthèse. La diminution du volume, due à la transition de phase (voir le principe de Le Chatelier présenté dans la partie 1.2.2), peut, elle aussi, laisser des espaces entre ces grains, contenant le plus probablement l'excès d'azote sous forme fluide. Après la décompression, le fluide s'échappe, formant des pores dans le matériau synthétisé.

Notre étude de la porosité comprend deux points : i) connaître le volume total occupé par les pores,  $p$ , (volume fraction porosity, VFP) ainsi que ii) la distribution de la porosité décrite par la fonction d'autocorrélation de distribution des pores (Pores Autocorrelation Function, PAF). La PAF permet de décrire la géométrie des pores de manière statistique (forme et distribution dans le matériau). Pour calculer les VFP et PAF, on utilise les images MEB de la surface des échantillons qui permettent l'observation de la porosité et de la texture de l'échantillon.

L'utilisation de plusieurs images prises à différents endroits de l'échantillon assure une meilleure statistique pour les deux grandeurs.

### 2.3.3.1 Volume total occupé par les pores

Pour calculer la VFP, nous utilisons un traitement d'images (imageJ ou Adobe Photoshop). L'image est d'abord transformée en une image binaire (pixels noir ou blanc), comme nous le montrons dans la figure 2.10. Les pores apparaissent en noir et la matière en blanc. Le logiciel utilisé donne alors le pourcentage de pixels noir dans l'image, ce qui équivaut à la valeur de la porosité.

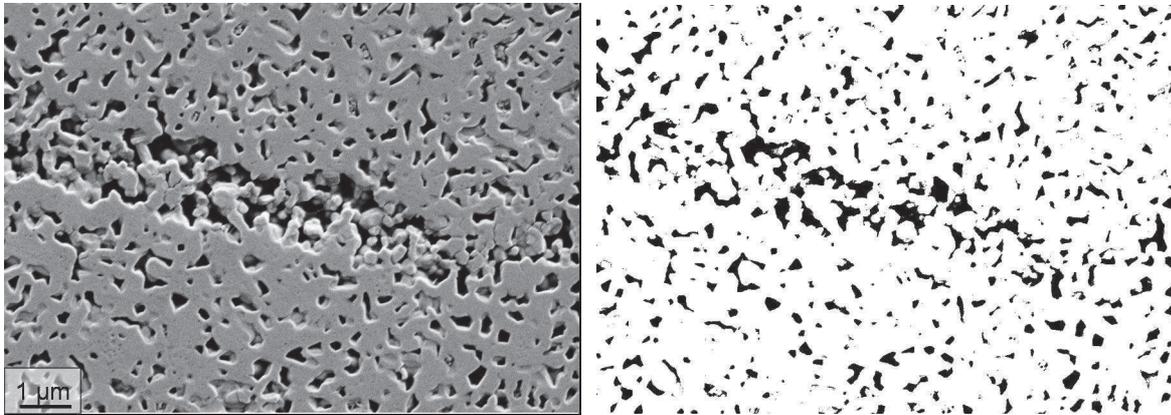


Figure 2.10 : A gauche, l'image MEB de la surface du nouveau nitrure de zirconium (échantillon 148), à droite, la même image en noir et blanc, utilisée pour la mesure de la porosité. L'historgramme indique une valeur de 12% de noir, ce qui signifie que  $p=0.12$ .

La fraction du volume occupé par les pores est calculée en effectuant le rapport du volume occupé par les pores sur le volume total de l'échantillon. Le résultat, appelé  $p$ , est compris entre 0 (pas de pores) et 1, soit  $0 \leq p < 1$ . Ce résultat peut aussi être exprimé en pourcentage.

La définition est plus souvent donnée comme suit :

$$p = 1 - \frac{V_m}{V_{ech}} = 1 - \frac{S_m}{S_{ech}} = 1 - \frac{L_m}{L_{ech}} \quad (2.1)$$

$V$  indique le volume,  $S$  la surface et  $L$  la longueur. L'indice  $ech$  indique la grandeur totale pour l'échantillon. L'indice  $m$  indique la grandeur pour le matériau de l'échantillon solide (absence de pores). L'égalité entre les formules utilisant 3 grandeurs différentes indique que la porosité est répartie de manière isotrope dans l'échantillon. Que l'on cherche la valeur de  $p$  en utilisant le volume de l'échantillon, l'aire de la surface de l'échantillon ou en traçant des lignes sur cette surface, la même valeur est obtenue. Dans le cadre de cette thèse, la méthode

de calcul présentée ci-dessus utilise les images de la surface de l'échantillon réalisées par MEB où les pores apparaissent comme des zones noires. Lorsque la répartition de la porosité est plus complexe et/ou le contraste entre la porosité et la matière de l'échantillon est insuffisant, l'image est imprimée et  $p$  est déterminé manuellement. Pour ce faire, nous traçons une ligne sur l'image que nous mesurons. Nous mesurons aussi la longueur de l'ensemble des pores traversés par cette ligne et obtenons ainsi  $p$ . Cette opération est répétée plusieurs fois avec des lignes tracées différemment pour obtenir une moyenne.

### 2.3.3.2 Fonction d'autocorrélation de la distribution des pores

La fonction d'autocorrélation de la distribution des pores décrit la géométrie de la répartition de la porosité dans l'échantillon. Si la distribution des pores est isotrope (symétrie sphérique), nous pouvons appliquer l'approche Hashin-Shtrikman [Hashin, 1960 et 1961] présentée dans la partie suivante du présent chapitre pour calculer les modules élastiques d'un matériau dense. Nous utilisons pour déterminer la PAF un programme labview développé par S. Nikitin. Ce programme utilise une image binaire en noir et blanc comme celle de la figure 2.10 à droite, obtenue à partir d'une image MEB (figure 2.10, à gauche), pour analyser la porosité. Le principe est de partir d'un point de l'image, de déterminer s'il s'agit du matériau ou d'un pore. Si c'est un pore, une carte binaire est établie avec 1 pour les pores et 0 pour le matériau. La position est ensuite décalée d'un pixel et la cartographie est exécutée à nouveau si cette position correspond à un pore. Toutes les cartes obtenues sont additionnées et nous obtenons finalement une fonction de distribution moyenne en 2D (figure 2.11).

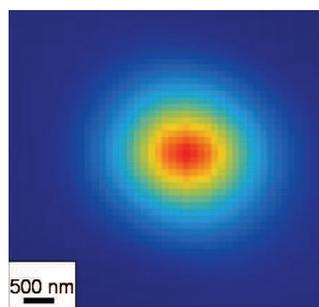


Figure 2.11 : Résultat du calcul de PAF pour l'image de la figure 2.10 où la couleur est utilisée pour représenter l'échelle de la probabilité de trouver un pore. Nous observons que leur répartition est isotrope.

### 2.3.3.3 Modules élastiques des matériaux denses à partir des mesures pour des matériaux poreux en utilisant la PAF

Les propriétés élastiques d'un solide isotrope (par exemple un matériau polycristallin sans texture) sont complètement décrites par un couple de deux modules élastiques indépendants (voir partie 1) : soit le couple module d'Young ( $E$ ) et coefficient de Poisson ( $\nu$ ) ; soit le couple coefficient d'élasticité isostatique ( $B$ ) et module de cisaillement ( $G$ ). Les deux couples sont reliés l'un à l'autre par les formules suivantes, déjà présentées dans le chapitre 1.3.1 :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad \text{et} \quad B = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2.2)$$

Indépendamment de l'état du matériau (par exemple poreux ou non), les relations entre les modules sont les mêmes. Mais, les valeurs des modules élastiques obtenues pour un matériau poreux ( $G_p$ ,  $E_p$  et  $B_p$ ) sont plus petites (pour le coefficient de Poisson,  $\nu_p$ , voir la partie 2.4.2.3) et dépendent de la masse volumique du matériau poreux,  $\rho_p = (1-p)\rho_0$  avec  $p$  la valeur de la porosité.

Si la porosité est sphérique et isotrope (voir ci-dessus), nous pouvons appliquer l'approche d'Hashin-Shtrikman pour calculer les modules élastiques pour un matériau dense (indice 0) à partir des valeurs obtenues pour l'échantillon poreux en utilisant les formules suivantes :

$$B_p = \frac{B_0(1-p)}{1+p(3B_0/4G_0)} \quad \text{et} \quad G_p = \frac{G_0(1-p)}{1+p(8-10\nu_0)/(7-5\nu_0)} \quad (2.3)$$

L'approche d'Hashin-Shtrikman [Hashin, 1960 et 1961] est basée sur le principe variationnel appliqué à la théorie linéaire de l'élasticité pour des matériaux isotropes et quasi homogènes. On suppose les deux matériaux sphériques, l'un étant inclus dans l'autre. Suivant le sens de l'inclusion, on obtient une valeur haute et une valeur basse des modules élastiques de la construction. Lorsque l'un des deux matériaux est le vide (présence de pores), la valeur basse tend vers 0. L'unique valeur obtenue est donc la borne supérieure pour le matériau poreux étudié. Il faut cependant noter que cette approche est limitée à des matériaux ayant une porosité inférieure à 40% et que des solutions non linéaires ont aussi été proposées [Ramakrishnan, 1993 ; Arnold, 1996 ; Roberts, 2000 ; Pabst, 2006].

## 2.4. Propriétés mécaniques

Durant cette thèse, nous avons examiné les propriétés mécaniques de nitrure de métaux de transition, tels que  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> et les nouveaux composés de zirconium et d'hafnium synthétisés par nos soins. Nous avons en particulier déterminé les modules élastiques pour des échantillons polycristallins isotropes et mesuré leur dureté et leur ténacité.

Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour mesurer les modules élastiques. Le module d'élasticité isostatique  $B$ , se mesure directement par la variation du volume lors de la compression. Un exemple spécifique est la mesure de l'équation d'état  $V(P)$  en utilisant la DRX (chapitre 1). Par mesures des vitesses du son en utilisant des ultrasons ou encore la spectroscopie Brillouin, nous pouvons obtenir  $B$  et  $G$ . Durant ce travail, nous avons utilisé une méthode particulière de mesures ultrasoniques sur la surface de l'échantillon où les ondes sonores sont excitées et leurs arrivées détectées par l'utilisation de lasers (voir 2.4.3). Nous avons aussi obtenu le module d'Young réduit  $E_r$  par mesure de nanoindentation (voir 2.4.1) et ainsi calculer les autres modules élastiques en utilisant  $B_0$  provenant de nos mesures ou de la littérature. La dureté  $H$  et la ténacité  $K$  du matériau sont obtenues par nanoindentation (voir 2.4.1) et indentation de Vickers (voir 2.4.2). Nous avons examiné ces différentes propriétés en fonction de l'état de l'échantillon (porosité) et de sa surface, mais sur des matériaux ne contenant qu'une phase. En effet, la dureté, la ténacité, les modules élastiques et la vitesse de propagation des ondes acoustiques sont dépendants du matériau et de son état. Si plusieurs phases différentes coexistent dans l'échantillon, chacune contribue à sa réponse et, en conséquence à la grandeur physique mesurée. Pour déduire la valeur de la grandeur physique qui nous intéresse, il faut donc connaître les proportions de chaque phase dans le matériau et les propriétés d'au moins un des matériaux. Dans notre cas, la seconde phase présente dans les échantillons est la porosité et, nous l'avons vu dans la partie 2.3.3.3, c'est un cas particulier de seconde phase.

### 2.4.1 Nanoindentation

La nanoindentation est une méthode développée récemment (années 80, [Pethica, 1983 ; Oliver, 1992]) qui permet de mesurer la dureté et le module de Young réduit (voir 2.4.1.2) sur des échantillons de petites tailles. Elle consiste à appliquer une charge sur la surface d'un

matériau à l'aide d'une pointe en diamant, ici de type Berkovich, et d'étudier la réponse du matériau, la déformation élastique et plastique que cette charge entraîne. La géométrie de la pointe Berkovich qui est une pyramide à 3 faces, présente plusieurs avantages : une bonne qualité lors de la production industriel et surtout une forme minimisant l'influence de la friction. Ceci assure la production de plasticité même à de faibles charges. L'utilisation d'une pointe Berkovich permet de réaliser des indentations à l'échelle des nanomètres (*i.e.* une profondeur de pénétration inférieure ou égale à 2000 nm). L'aire de la surface projetée de l'empreinte varie alors de quelques  $\text{nm}^2$  aux  $\mu\text{m}^2$ . Généralement, si cette empreinte est significativement plus grande que la taille des cristaux de l'échantillon polycristallin, on dit alors que la valeur moyenne de la dureté est indépendante de la taille de ces cristaux. Finalement, l'aire de la surface projetée de l'empreinte obtenue par une pointe Berkovich est égale à l'aire de la surface projetée de l'empreinte obtenue par une pointe de Vickers. Pour la même profondeur de pénétration, nous pouvons donc comparer les deux mesures  $H_n$  et  $H_v$ .

#### *2.4.1.1 Principe de mesure par nanoindentation*

La nanoindentation mesure donc l'évolution de la profondeur de pénétration ( $h$ ) d'un indenteur (dans notre cas, une pointe Berkovich) dans un échantillon en fonction de la charge appliquée à celui-ci. Une courbe typique est présentée dans la figure 2.12, a. Elle comporte deux parties : dans la première, la charge est augmentée et la déformation de l'échantillon est élastique puis aussi plastique. Dans la seconde, la charge est diminuée et le déplacement est uniquement élastique. Initialement, dans la méthode développée par Oliver-Pharr, la nanodureté  $H_n$  et le module d'Young réduit  $E_r$  sont dérivés de la seconde partie de la courbe. Plus tard, une deuxième méthode, dite Contact Stiffness Method (CSM), a apporté comme amélioration de suivre l'évolution, durant la charge, des grandeurs mesurées en fonction de  $h$ .

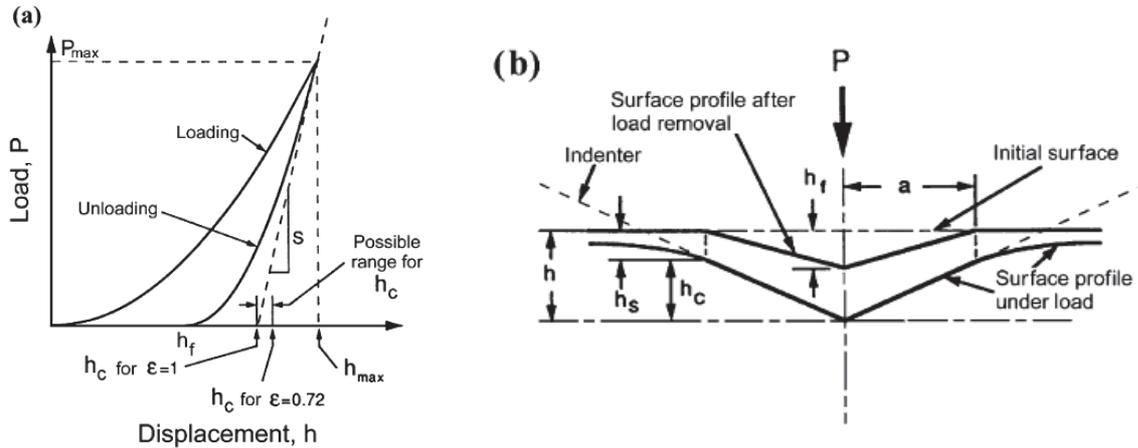


Figure 2.12 : (a) Courbe typique de la charge appliquée  $P$  en fonction de  $h$ , la profondeur de pénétration dans la surface de l'échantillon, pour une mesure par nanoindentation.  $S$  correspond à la raideur du contact,  $h_{max}$  est la profondeur maximale atteinte à la charge maximale  $P_{max}$ . (b) Modèle de la déformation élastique et plastique. [Li et Bhushan, 2002 ; d'après Oliver et Pharr, 1992].

#### 2.4.1.2 Calcul des modules élastiques

Les mesures de nanoindentation permettent donc d'obtenir la dureté  $H_n$  dont la valeur mesurée est caractéristique du matériau étudié et le module de Young réduit  $E_r$ , qui est une valeur expérimentale dépendant à la fois du matériau de la pointe utilisée (en l'occurrence le diamant, indice  $d$  dans la formule 2.4) et du matériau mesuré (indice  $p$ , car nos échantillons sont poreux). Le module d'Young réduit (formule 2.4) est obtenu en résolvant les équations d'équilibre entre deux sphères ayant un contact ponctuel purement élastique, non adhésif (Hertz, 1881). Le diamant a un coefficient de Poisson de 0.07 et un module de Young de 1141 GPa.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_p^2}{E_p} + \frac{1-\nu_d^2}{E_d} \quad (2.4)$$

Pour obtenir le module de Young du matériau, il faut donc connaître au moins un autre module élastique par d'autres expériences, par exemple, la valeur de  $B_0$  peut être connu par EoS ou par LU (voir 2.4.3). En remplaçant dans l'expression de  $E_r$  (2.4),  $(E_p, \nu_p)$  par leurs expressions (2.2) en fonction de  $(G_p, B_p)$ , puis ces deux inconnues par les formules de l'approche Hashin-Shtrikman (2.3) nous obtenons une équation à une inconnue  $G_0$ . La résolution de l'équation nous permet d'obtenir les autres modules élastiques, à la fois pour le matériau poreux et pour le matériau dense.

### 2.4.1.3 Méthode Oliver-Pharr

La tangente à la portion initiale de la courbe de décharge partant du sommet est utilisée pour déterminer  $E_r$  et  $H_n$ . En particulier,  $E_r$  est déterminé à partir du coefficient directeur de la tangente :

$$S = (dP/dh)_{h_{max}} \quad (2.5)$$

et  $H_n$  à partir de l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses,  $h_c$ .  $S$  correspond à la raideur du contact entre le matériau et l'indenteur et relié au module d'Young réduit par la formule.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta\sqrt{A}} \quad (2.6)$$

$\beta$  est un facteur géométrique sans unité, dépendant uniquement de l'indenteur et de sa géométrie. Pour une pointe de type Berkovich,  $\beta=1.034$ .  $A$  représente la surface en contact projetée à une charge ( $P$ ) donnée, ici  $P_{max}$ .

La dureté est donnée par l'expression :  $H_n = \frac{P_{max}}{A}$  (2.7)

Pour déterminer  $H_n$  et  $E_r$ , il faut donc mesurer  $A$  et  $S$ . Oliver et Pharr [Oliver & Pharr, 1992] ont déterminé que la courbe de décharge peut être décrite par la formule :

$$P = B(h - h_f)^m \quad (2.8)$$

où  $B$  et  $m$  sont des paramètres empiriques et  $h_f$  est la valeur finale de pénétration après la décharge. En remplaçant dans l'équation 2.5,  $P$  par la formule 2.8, nous obtenons  $S = Bm(h_{max} - h_f)^{m-1}$ .

La surface de contact  $A$  est dépendante de  $h_c$ , définie par l'équation suivante, basée sur les travaux de Sneddon [Sneddon, 1965] et d'Oliver-Pharr [Oliver & Pharr, 1992],

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \left( \frac{P_{max}}{S} \right) \quad (2.9)$$

avec  $\varepsilon = 0.75$  pour une pointe Berkovich et représente la valeur de  $h$  effective i.e. la valeur à laquelle on a enlevé le déplacement élastique du matériau (voir figure 2.12. b). Plus précisément, il a été déterminé empiriquement que  $A = k h_c^2$  et pour une pointe Berkovich idéale  $k = 24.5$ . L'utilisation d'un matériau standard, pour la calibration, permet d'ajuster  $k$  à la forme particulière de la pointe Berkovich utilisée, notamment en fonction de son usure. Un des matériaux les plus communément utilisés pour la calibration est la silice vitreuse (voir ci-dessous).

#### 2.4.1.4 Méthode CSM

La méthode CSM utilise la partie de la courbe faite lors de la charge (figure 2.13). Cette méthode, plus moderne, signifie qu'en plus de l'application d'une charge en continue sur la surface de l'échantillon, on ajoute à l'indenteur une vibration, une force harmonique de basse fréquence de type  $P_{os} \cdot \exp(i\omega t)$  avec  $P_{os}$  l'amplitude de la force et  $\omega$  la fréquence d'oscillation. Durant cette thèse et dans la plupart des cas, la fréquence utilisée est 45 kHz. Cette force harmonique permet de mesurer  $S$  à tout moment de la mesure et non plus uniquement à la charge maximale au moment de la décharge (figure 2.13). La réponse en déplacement de l'indenteur

$$h(\omega) = h_0 \exp(i\omega t + \phi) \quad (2.10)$$

et la phase  $\phi$  entre les signaux de la force et du déplacement sont mesurés en continu pendant l'augmentation de la charge. Un modèle dynamique [Oliver et Pharr, 1992 ; Li et Bhushan, 2002] a été développé pour représenter le comportement de l'ensemble de l'indenteur et permettre de calculer la grandeur  $S$  à partir du signal de déplacement ou à partir de  $\tan(\phi)$  et d'obtenir  $H_n$  (formule 2.7) et  $E_r$  (formule 2.6) en fonction de  $h$ . Cette méthode est plus sensible à l'état de surface du matériau et aux inhomogénéités de celle-ci (e.g. porosité), notamment aux petites charges et il peut y avoir une dispersion plus significative des valeurs. Les valeurs obtenues par la méthode Oliver-Pharr et par la méthode CSM devraient être les mêmes pour les charges maximales, cependant expérimentalement, on relève que les valeurs obtenus par CSM sont légèrement supérieures (5-10%) à celle obtenues par O-P.

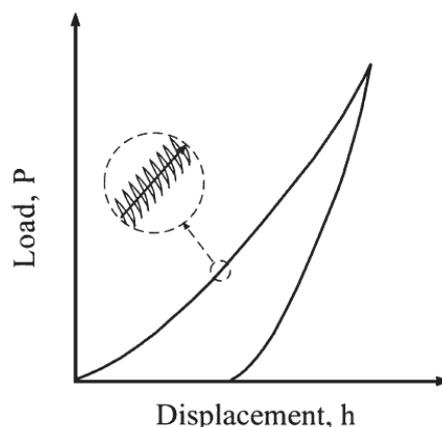


Figure 2.13 : Schéma de principe montrant l'effet de la force harmonique sur la courbe typique de mesure de nanoindentation [Oliver et Pharr, 1992 ; Li et Bhushan, 2002].

#### 2.4.1.5 Dispositif expérimental

L'appareil utilisé pour les mesures de nanoindentations est le XP Nanoindentor (MTS, Oak Ridge TN USA) avec une pointe Berkovich. La mesure se fait à partir du moment où il y a contact entre la pointe et la surface du matériau. On enregistre la courbe de la profondeur de pénétration dans le matériau en fonction de la charge appliquée (voir les figures 3.2 ou 3.9 par exemple). Les tests peuvent être réalisés avec différentes profondeurs de pénétration dans l'échantillon. La force maximale appliquée à l'échantillon peut atteindre 730 mN, ce qui correspond à une profondeur de pénétration autour de 2000 nm pour les matériaux étudiés durant cette thèse. Les tests sont réalisés à une vitesse de déformation constante de  $0.05 \text{ s}^{-1}$  sur une surface polie mécaniquement et lisse, non ou peu rugueuse. Il est possible que l'application d'une force sur l'échantillon génère des fissures dans le matériau. Pour éviter que ces fissures ne perturbent les autres tests, les différentes mesures sont espacées d'une distance de  $70 \mu\text{m}$  entre deux centres d'empreinte, soit plus de 30 fois la profondeur de pénétration. Si l'empreinte de nanoindentation est réalisée trop proche d'une autre empreinte, d'une fissure ou d'un défaut du matériau, cela influe sur les résultats. L'étude des images MEB des empreintes permet de vérifier la forme de l'empreinte, la porosité du matériau à cet endroit et de la présence ou non de facteurs autres influant sur ce résultat. Une série de tests est aussi réalisée sur la silice ( $E=72 \text{ GPa}$ ,  $\nu=0.18$ ) afin de calibrer la pointe. Les calibrations ont été réalisées pour des profondeurs de pénétrations de 1000 nm et 2000 nm.

#### 2.4.1.6 Ténacité $K_{Ic}$ du matériau par la nanoindentation

Bien que l'utilisation de la nanoindentation pour mesurer la ténacité soit controversée dans la littérature, il existe différentes équations qui ont été adaptées et modifiées si nécessaire à partir de modèles développés pour les fissures produites lors d'indentations de Vickers. Dans la plupart des cas, elles ont été adaptées sans aucune analyse du type de fissures obtenues après la nanoindentation (voir figure 2.15). Habituellement, seuls les paramètres empiriques des équations développées pour l'indentation de Vickers sont modifiés dans le but d'obtenir un bon accord entre les deux méthodes. Nous utilisons deux formules, avec  $E$  le module de Young,  $H$  la dureté du matériau,  $P$  est la charge maximale à laquelle  $E$  et  $H$  ont été obtenu,  $l$  est la longueur des fissures et  $a$  la longueur de la diagonale (voir figure 2.14), enfin  $c$  est défini par  $2c=2a+2l$  :

$$K_{Ic} = \xi_R \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.11)$$

$$K_{Ic} = \chi_v \left( \frac{l}{a} \right)^{-1/2} \left( \frac{E}{H} \right)^{2/3} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.12)$$

La première, 2.11, est l'équation dite de Lawn avec  $\xi_R = 0.026$  [Lawn, 1979 et 1980]. La seconde, 2.12, est l'équation de Laugier [Laugier, 1985] avec  $\chi_v = 0.022$ . Dans les deux cas,  $\xi_R$  et  $\chi_v$  sont des facteurs géométriques adaptés à une pointe Berkovich par [Cuadrado, 2012]. D'après Cuadrado *et al.*, d'un point de vue phénoménologique, l'équation de Laugier est plus adaptée à la morphologie des fissures dues à une nanoindentation qui ont tendance à être de type Palmqvist [Palmqvist, 1957].

Comme nous l'avons vu dans nos expériences (figure 2.14), toutes les empreintes de nanoindentations ne peuvent pas servir au calcul de la ténacité. Sur l'image de gauche, l'empreinte est claire, les fissures partent bien des coins de l'empreinte et la propagation est presque rectiligne. Sur l'empreinte de droite, on voit que dans le coin en bas à droite de l'empreinte triangulaire, il y a une rupture : le matériau s'est soulevé. La mesure de  $l$  est possible, mais il n'existe pas de modèle théorique pour ce type de fissure. De plus, même si la charge est la même, nous n'observons pas toujours les fissures, ce qui suggère une reproductibilité limitée de la détermination de cette valeur. C'est la raison pour laquelle la valeur de la ténacité obtenue par nanoindentation ne possède qu'un caractère qualitatif et peut éventuellement être utile pour les revêtements ou les couches minces si l'on cherche à les comparer.

Au contraire, l'indentation de Vickers à de grandes charges assure la présence de fissures à chaque test et est la valeur retenue pour la ténacité. C'est pourquoi nous l'utilisons pour comparer quantitativement les différents matériaux examinés durant cette thèse (des fissures ont toujours été observées).

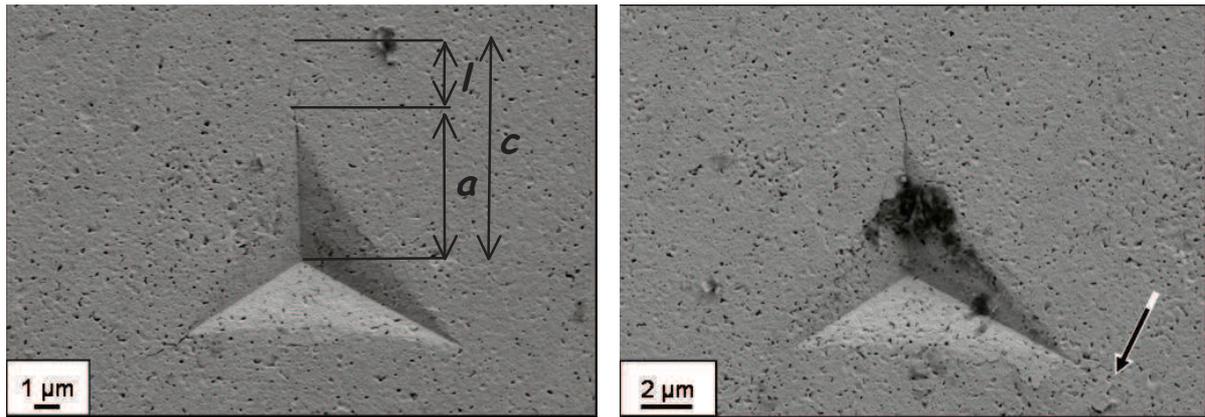


Figure 2.14 : Images MEB de deux indentations produites dans l'expérience sur  $Ta_2N_3$  (voir 3.2), avec une charge de 790mN. Sur l'image de gauche, les valeurs géométriques, utilisé pour le calcul de la dureté et de a ténacité, sont définies :  $a$  est la longueur de la diagonale de l'empreinte,  $l$  est celle de la fissure et  $c=a+l$ . L'indentation de gauche peut être utilisée pour calculer  $K_{Ic}$ , parce que les fissures sont radiales, celle de droite non parce qu'il existe une fissure médiane, indiquée par la flèche, pour laquelle la théorie n'a pas été développé.

## 2.4.2 Indentation de Vickers

### 2.4.2.1 Mesures

La mesure de la dureté Vickers  $H_v$  est basée sur le même principe que les autres méthodes de mesure de la dureté (Brinell, Knoop ou nanoindentation) : On applique une force sur le matériau avec un indenteur, ici, une pointe pyramidale à base carrée et ayant un angle entre la face et la hauteur de la pyramide,  $\Psi=68^\circ$ . Comme pour le cas de la méthode Oliver-Pharr en nanoindentation, on détermine la dureté par la valeur de la force appliquée  $P$  sur la surface complète de l'empreinte carrée laissée sur le matériau soit

$$H_v = \frac{P}{\langle d_v \rangle^2 / 2 \sin(\Psi)} = \frac{1.8544P}{\langle d_v \rangle^2} \quad (2.13)$$

avec  $d_v$  la moyenne des diagonales de l'empreinte.

L'avantage de l'indentation de Vickers, par rapport à la méthode par nanoindentation, est que la valeur de la dureté est une moyenne de la mesure des 2 diagonales et que la méthode est moins sensible aux imperfections du matériau, notamment aux plus grandes charges. Il est cependant connu que la dureté diminue lorsque la porosité augmente. Contrairement aux modules élastiques, cette diminution n'est pas modélisable avec une loi linéaire (voir 2.3.3.3) Une loi exponentielle a été proposée pour décrire cette dépendance :

$$H = H_0 \exp(-bp) \quad (2.14)$$

où  $H$  et  $H_0$  sont les duretés du matériau poreux et dense respectivement,  $p$  la porosité et  $b$  une constante du matériau [McColm, 1990 ; Rice, 1998]. L'analyse d'un grand nombre de données sur la dureté de matériaux céramiques a montré que le facteur empirique  $b$  varie de 3 à 7 [Rice, 1998 ; Adachi, 2006 ; Cho, 1999 ; Luo, 1999].

Les appareils d'indentation utilisés dans cette thèse ont permis d'obtenir une large gamme de valeurs de la charge appliquée, de 98 mN à 20 N. Nous avons limité nos mesures à 10 N à cause de la taille de nos échantillons et pour éviter de trop grandes fissures. Néanmoins, la gamme de charges choisie était assez large pour observer un possible effet de la taille d'indentation, *i.e.* la diminution de la valeur de la dureté mesurée est due à une augmentation de la charge appliquée et donc de la taille de l'indentation. Puisque la formation de fissures a aussi lieu lors des tests de dureté  $H_v$ , nous pouvons aussi déterminer la ténacité et les valeurs obtenues sont plus fiables car les données sont moins sensibles aux imperfections microscopiques de l'échantillon.

#### 2.4.2.2 Effet de la taille de l'indentation

Il a souvent été reporté dans la littérature que la valeur de  $H_v$  diminue lorsque la taille de l'indentation (et la charge appliquée) augmente. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet de la taille de l'indentation et est plus marqué aux petites charges qu'aux grandes. Pour expliquer cet effet, on suppose que la taille de l'indentation mesurée est toujours plus petite que la taille qu'elle aurait si toute la charge était utilisée pour créer une déformation plastique irréversible, ici l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon. En effet, comme pour la nanoindentation, la déformation est dans un premier temps uniquement élastique, avant d'être élastique et plastique. L'équation bilan de l'énergie est utilisée pour décrire la relation entre la charge, la longueur de la diagonale de l'empreinte:

$$Pd_v = a_1 d_v + a_2 d_v^2 + a_3 d_v^3 \quad (2.15)$$

La partie dépendante de la charge  $P$  provient du travail extérieur produit par l'indenteur. L'autre partie de l'équation est associée à différents facteurs reliés au matériau ou à l'indentation.  $a_1$  peut être relié à la résistance du matériau testé [Hays & Kendall, 1973] ou au stress résiduel à la surface de l'échantillon [Gong, 1999],  $a_2$  à la formation de nouvelles surfaces et de micro fissures pendant l'indentation [Bernhardt, 1941 ; Fröhlich, 1977] ou à la déformation élastique du matériau indenté et à la friction entre l'indenteur et la surface du matériau indenté [Li, 1993]. La constante  $a_3$  correspond à la déformation plastique du volume.

Il a été proposé d'utiliser cette constante pour mesurer une valeur de "true hardness", indépendante de la charge appliquée [Fröhlich, 1977 ; Hirao, 1987 ; Li, 1993 ; Quinn, 1997].

En assumant que  $d_v \rightarrow \infty$  et en utilisant la formule 2.15, il a été trouvé

$$H_v^{\text{true}} = 1.8544 a_3 \quad (2.16)$$

#### 2.4.2.3 Ténacité $K_{Ic-if}$

Nous avons dit que les tests de la dureté de Vickers laisse une empreinte carrée sur la surface de l'échantillon, ainsi que parfois des fissures. L'étude des fissures générées par cette empreinte, si leur forme correspond à un des modèles développés, permet de mesurer la ténacité du matériau. On utilise de préférence les empreintes obtenues à de plus grandes charges (5N, 10N ou plus pour les échantillons plus important ou plus dur) pour limiter l'effet de la taille de l'indentation. Il a été répertorié plusieurs types de fissures, comme montré sur la figure 2.15. Dans notre cas, nous nous intéressons uniquement aux fissures qui se développent en partant des coins de l'empreinte, soit les fissures dites half-penny et celles dites de Palmqvist (radiales). La raison principale de ce choix est que ce sont les deux types de fissures les plus observées sur les empreintes de nanoindentation et les indentations de Vickers. De plus, la théorie n'existe que pour ces types de fissures, qui sont reproductibles expérimentalement (voir 2.4.1.6). Les fissures de type Palmqvist (radiales) ou half-penny ne se différencient que difficilement sur une image MEB, en partie car elles sont vues du dessus. Des critères expérimentaux ont été développés pour déterminer le type de fissure (Palmqvist ou half-penny) comme présenté dans la partie 3.2.5 de cette thèse.

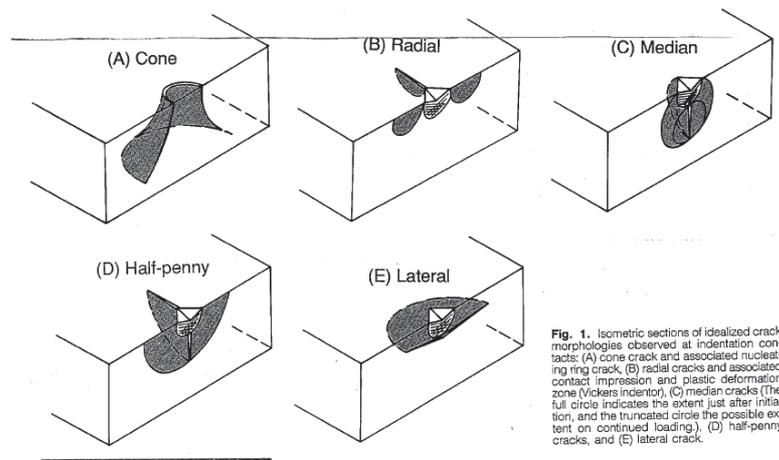


Figure 2.15 : Les différentes sortes de fissures observés après une indentation, d'après Cook et Pharr [Cook, 1990]. Sections isométriques des morphologies idéales des fissures observées après indentation.

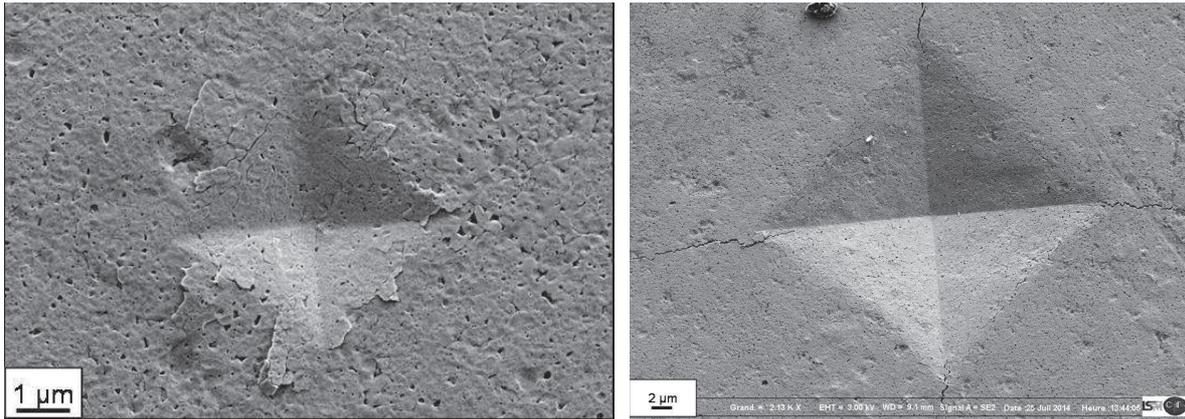


Figure 2.16 : Images MEB d'indentations de Vickers sur  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ayant pour charge 245 mN à gauche et 9.8 N à droite. Des fissures se forment sur les cotés de l'empreinte de gauche et ne sont pas utilisables pour mesurer  $K_{Ic-if}$ . Les fissures partant des coins de l'empreinte de droite sont utilisables.

Nous utilisons la formule de [Shetty,1985) pour dériver la ténacité du matériau. L'équation de Shetty (2.17), utilisée dans cette thèse, est, comme l'équation de Niihara (2.18), adaptée aux fissures de types Palmqvist et aux matériaux céramiques durs [Shetty, 1985 ; Niihara, 1982]. Pour appliquer cette formule (2.17), nous avons besoin de  $l$ , la longueur moyenne des fissures qui se forment en partant des coins de l'empreinte, comme celles formées pour l'empreinte de droite de la figure 2.16. Elle utilise aussi la charge appliquée  $P$  par l'indenteur à la surface de l'échantillon lors de la mesure et la valeur de la dureté  $H_v$  en résultant.  $\beta$  est un facteur géométrique, dépendant de l'angle entre la face et la hauteur de la pyramide de l'indenteur (ici  $\Psi=68^\circ$ ) et du coefficient de Poisson du matériau indenté, soit  $\beta = 1 / \left[ 3\sqrt{\pi}(1 - \nu^2) \left( \sqrt{2\pi} \tan \Psi \right)^{1/3} \right]$ .

L'équation de Shetty :

$$K_{Ic-if} = \beta \sqrt{H_v P / 4l} \quad (2.17)$$

présente l'avantage de ne dépendre que d'un seul module élastique du matériau étudié, le coefficient de Poisson, dont la valeur est supposée être moins dépendante de la porosité que celles des autres modules. Des études ont en effet montré que, pour des matériaux céramiques dont le coefficient de Poisson est compris entre 0.20 et 0.30, la valeur de celui-ci ne change pas ou quasi pas avec une augmentation de la porosité ( $p < 0.4$ ) [Ramakrishnan, 1993 ; Arnold, 1996 ; Roberts, 2000]. Pour nos matériaux, la quasi indépendance du coefficient de Poisson à la variation de porosité a été observée. Il existe d'autres expressions de la ténacité qui sont significativement dépendantes de la porosité. Par exemple, la formule de la ténacité développée par Niihara et al. dépend de la longueur moyenne de la diagonale de l'empreinte,

de la longueur moyenne des fissures, de la dureté de Vickers et du module d'Young du matériau étudié [Niihara, 1982] :

$$K_{ic-if} = 0.009E^{0.4}H_v^{0.6}d_v/l^{0.5} \quad (2.18)$$

### 2.4.3 Expérimentation par ultrasons excités par laser

#### 2.4.3.1 Rappels sur les ondes sonores

Deux types d'ondes sonores existent : soit longitudinale où la propagation de l'onde est dans le même sens que la déformation du milieu, soit transversale (ou onde de cisaillement) où la propagation de l'onde est perpendiculaire à la déformation. Elles peuvent exister en surface ou se déplacer dans le milieu du matériau solide. L'onde de Rayleigh, du nom de son découvreur, est une onde de surface à la fois longitudinale et transversale. Comme toutes les ondes de surface, elle a une vitesse plus lente que les ondes qui se propagent dans le milieu. Les ondes se propageant à l'intérieur du milieu, longitudinales et transversales, se déplacent plus rapidement mais, comme elles se déplacent aussi dans la profondeur du matériau, elles perdent plus rapidement leur amplitude, lorsque la distance avec l'origine du signal augmente, que les ondes de surfaces. En utilisant les modules élastiques et la masse volumique du matériau, les équations suivantes définissent les vitesses des ondes transversales et longitudinales,  $C_T$  et  $C_L$  respectivement :

$$C_T = \left( \frac{E}{2\rho(1+\nu)} \right)^{1/2} = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

$$C_L = \left( \frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)} \right)^{1/2} = \left( \frac{3B(1-\nu)}{\rho(1+\nu)} \right)^{1/2} = \left( \frac{2G(1-\nu)}{\rho(1-2\nu)} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

La vitesse de l'onde de Rayleigh peut être définie à partir de l'expression :

$$\left( c_T^2 - \frac{c_R^2}{2} \right)^2 - \frac{c_T^3}{c_L} \sqrt{c_L^2 - c_R^2} \sqrt{c_T^2 - c_R^2} = 0 \quad (2.21)$$

Nous voyons ici que  $C_L$  et  $C_T$  sont supérieurs à  $C_R$ , ce qui correspond bien au fait que les ondes de surface sont moins rapides que les ondes se propageant dans tout le matériau.

### 2.4.3.2 Principe de l'expérience

Dans la technique d'ultrasons excités par laser utilisé durant ce travail, les ondes sont excitées par le chauffage local de la surface de l'échantillon avec un pulse-laser focalisé. Cette excitation provoque une « expansion » qui génère le plus probablement des paquets d'ondes de tout type qui commencent à se propager à partir de la source dans toutes les directions. Parmi ces paquets d'ondes, ceux possédant une composante compression entraînent un changement de la forme de la surface que nous pouvons détecter à partir de la déflexion d'un second faisceau laser-détecteur, focalisé à une certaine distance de la source (figure 2.18). Une des méthodes particulières pour détecter la déflexion est d'utiliser la méthode « knife edge » (i.e. lame de couteau) où une part de l'intensité réfléchie du laser-sonde est bloquée [Monchalín, 1986].

Lors de l'arrivée de l'onde acoustique, la partie de l'intensité du laser qui n'est pas bloquée change et est mesurée par une diode (figure 2.18). La synchronisation du pulse-laser avec le trigger de l'oscilloscope qui mesure le signal de la diode permet d'établir la fenêtre de temps ( $\sim 100$  ns) dans laquelle l'arrivée du signal est détectée, pour pouvoir mesurer le temps écoulé entre le départ des ondes et leurs arrivées à l'endroit de la détection (figures 2.18 et 2.19). Un changement contrôlé de la distance entre les deux points et la mesure du changement du temps de propagation conduit directement à la valeur de la vitesse du son. En principe, le maximum de densité d'énergie du laser-pulse (utilisé pour générer les pulses sonores) est limité par l'ablation du matériau. Pour augmenter la basse amplitude de l'onde longitudinale, nous utilisons une source en ligne. Cette géométrie de la source de son assure une augmentation de l'amplitude des ondes par rapport à une source-point avec la même densité d'énergie dans la zone illuminée. L'existence de traces d'ablation sur la surface de l'échantillon (figure 2.17), restant après la création des pulses avec le faisceau laser focalisé en une ligne indique que cette limite a été atteinte pour nos échantillons : il n'est pas possible d'augmenter plus encore l'amplitude des ondes longitudinales. Nous observons sur les images de la figure 2.17 que les traces d'ablation du matériau sont bien équidistantes et correspondent au pas de  $5.35 \mu\text{m}$  fait entre deux mesures.

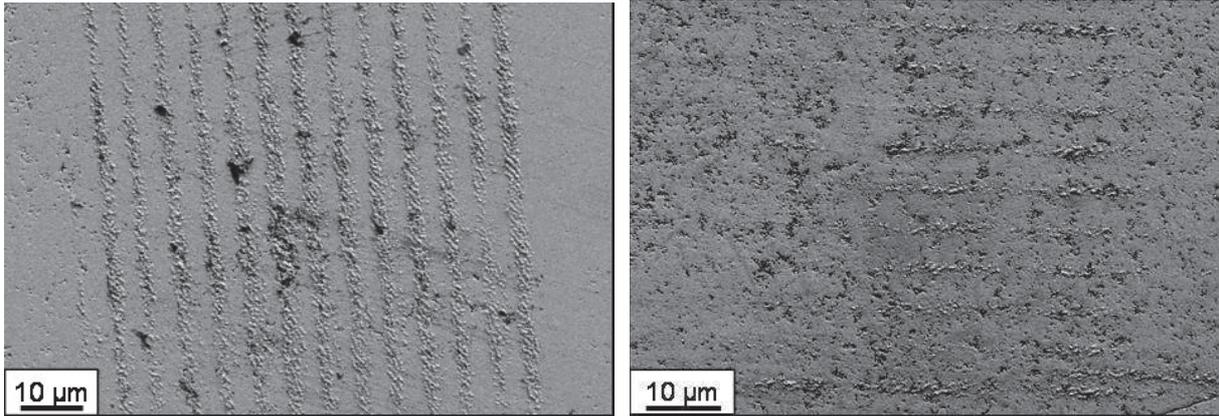


Figure 2.17 : Images MEB à gauche la trace de l'expérience LU sur  $Zr_7N_9$ , à droite sur  $Hf_7N_9$ .

### 2.4.3.3 Dispositif expérimental

Les mesures des ultrasons excités et détectés par lasers (LU) ont été réalisées par N. Chigarev à l'université du Mans. Elles sont réalisées sur des échantillons massifs dont la surface a été polie mécaniquement. L'ensemble du système de mesures est installé dans une configuration source-ligne/receveur-point. On génère des pulses acoustiques sur la surface de l'échantillon avec un laser Nd:YAG-laser (Teem Photonics,  $\lambda = 1064$  nm, durée du pulse 0.75 ns) dont le faisceau est focalisé par une lentille cylindrique présente devant un objectif en une ligne de dimension  $5 \times 100$   $\mu\text{m}$  et dont l'intensité maximale est limitée par l'ablation. On mesure le temps mis à parcourir la distance par ce pulse par détection par un laser continu vert (avec une longueur d'onde de 532 nm) focalisé en un point de 5  $\mu\text{m}$ . Un système de position calibré permet de changer la distance par pas de 5.35  $\mu\text{m}$ .

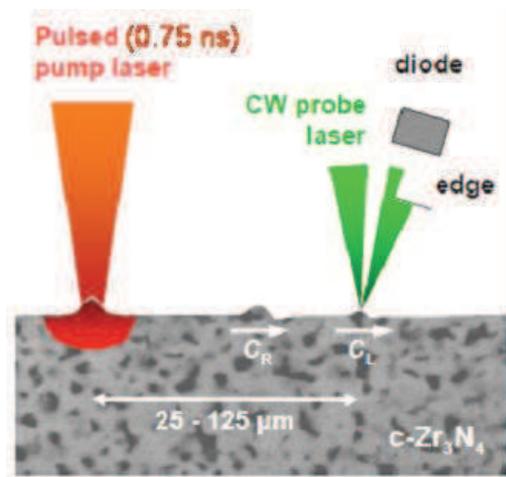


Figure 2.18 : Schéma de principe de l'expérience LU. A gauche, le pulse par le laser-pompe, à droite le laser-sonde qui recueille les signaux acoustiques.

La porosité du matériau peut entraîner une dispersion des ondes acoustiques puisque celles-ci traversent alors deux milieux différents : l'un solide, l'autre gazeux dans les pores. Cette dispersion est attendue si la longueur d'onde de chaque onde acoustique est comparable à l'échelle de la microstructure du matériau, ou de la même manière si la fréquence du son est du même ordre de grandeur que la fréquence caractéristique de la microstructure. Par exemple, Zerr et al. obtiennent pour c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\lambda_a > 25 \mu\text{m}$  pour les deux ondes observées dans les mesures tandis que ni la taille des pores ni la distance entre deux pores n'est supérieure à  $2 \mu\text{m}$ , soit  $\Lambda < 2 \mu\text{m}$  [Zerr, 2010]. Comme  $\lambda_a / \Lambda > 10$ , la dispersion des ondes acoustiques par les pores est négligeable. Dans le cas de nos échantillons, ce critère est aussi vérifié.

#### 2.4.3.4 Calcul des vitesses et des modules élastiques

Sur la figure 2.19, qui représente les signaux collectés à partir de la diode comme une fonction du temps, les ondes longitudinales (point) arrivent avant l'onde de Rayleigh (R), mais ont une petite amplitude par rapport à celle-ci. L'onde transversale n'est pas visible dans notre cas. L'onde de Rayleigh correspond en fait à l'ensemble des perturbations de la surface observées ensuite. Nous pouvons d'ailleurs observer que plus l'arrivée du signal est éloigné de la source, plus elles s'élargissent. Pour déterminer le temps d'arrivée du signal, nous choisissons toujours le même point de référence : le haut du premier pic.

Sur chaque courbe, on relève le temps  $t$  auquel les ondes longitudinale et de Rayleigh apparaissent. Chaque courbe est collectée à une distance  $d$  différente du laser sonde car le laser Nd:YAG produisant les pulses est déplacé de  $5.35 \mu\text{m}$  à chaque pas. De ces mesures, on tire la distance  $d$  parcourue par l'onde en fonction du temps de propagation de celle-ci. Le calcul du coefficient directeur (voir figure 3.34) de chaque droite permet l'obtention de  $C_L$  et  $C_R$ , vitesses des ondes longitudinale et de Rayleigh respectivement puisque nous obtenons bien une relation linéaire entre le temps d'arrivée et le changement de la distance entre l'origine du signal acoustique et son arrivée.

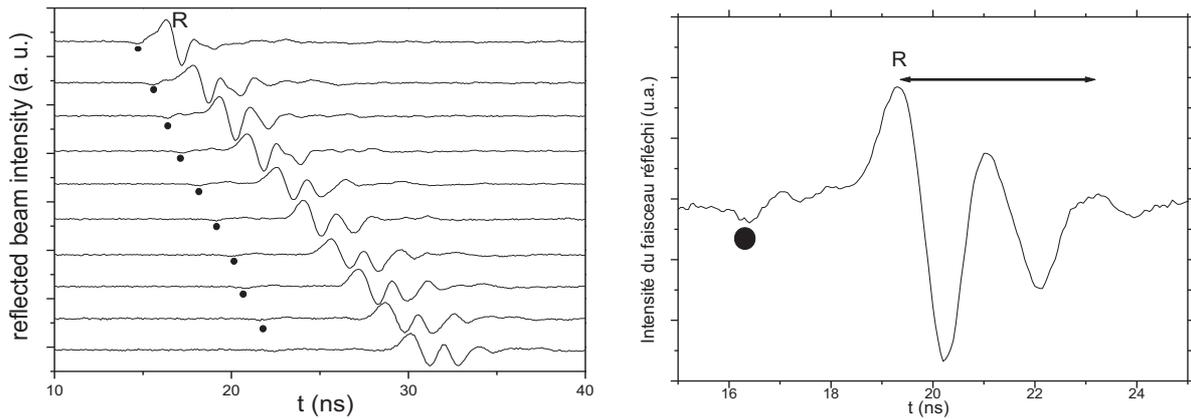


Figure 2.19 : A gauche, signaux photoacoustiques enregistré à la surface de l'échantillon  $Zr_7N_9$  détectés de  $16.05 \mu\text{m}$  (signal du haut) à  $69.55 \mu\text{m}$  (signal en bas). A droite, le détail de la troisième mesure. R désigne l'onde de Rayleigh, le point noir l'onde longitudinale, pour l'analyse, voir la partie 3.3.5.1.

L'onde transversale n'est pas détectable par le dispositif expérimental, mais sa vitesse  $C_T$  est calculée en résolvant l'équation 2.21 qui a deux solutions. Comme dit plus haut, cette vitesse  $C_T$  doit être comprise entre les valeurs des vitesses  $C_L$  et  $C_R$  et c'est le cas des deux solutions. Nous avons un critère de plus, établi par Landau [Landau, 1959] qui énonce que  $C_L > C_T \sqrt{2}$ , nous permettant d'obtenir une solution unique pour  $C_T$ .

$G$  est obtenu directement si la masse volumique  $\rho$  du matériau étudié est connu, en utilisant l'équation 2.19. Puis, en combinant les formules 2.19 et 2.20, on obtient une équation à une

inconnue dont la résolution,  $\nu = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{(C_L/C_T)^2 - 1} \right)$ , donne le coefficient de Poisson.

Avec ces deux modules élastiques,  $G$  et  $\nu$ , il suffit d'utiliser les formules (2.2) pour obtenir les deux autres modules élastiques  $E$  et  $B$ .

## REFERENCES

- Adachi, J., K. Kurosaki, M. Uno and S. Yamanaka, "Porosity influence on the mechanical properties of polycrystalline zirconium nitride ceramics", *J. Nucl. Mater.* 358, 106–110 (2006).
- Arnold, M., A.R. Boccaccini and G. Ondracek, "Prediction of the Poisson's ratio of porous materials", *J. Mater. Sci.* 31, 1643-1646 (1996).
- Asamoto, R.R. and P.E. Novak, "Tungsten Rhenium Thermocouples for Use at High Temperatures", *Rev. Sci. Instrum.* 38, 1047 (1967).
- Bernhardt, E.O., "Über die Mikrohärtigkeit der Feststoffe im Grenzbereich des Kick'schen Ähnlichkeitssatzes", *Z. Metallkunde* 33, 135 (1941).

- Bundy, F.P., "Effect of Pressure on emf of Thermocouples ", *J. Appl. Phys.* 32, 483 (1961).
- Cho, S.A., I.B. de Arenas, F.J.Arenas, J.Ochoa and J.L.Ochoa, "Porosity; microhardness correlation of sintered  $(Al_{1-y}Cr_y)_2O_3$  solid solutions", *J. Alloy. Compd.* 288, 211–216 (1999).
- Cook, R.F. and G.M. Pharr, "Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 787 (1990).
- Cuadrado, N., D. Casellas, M. Anglada, E. Jiménez-Piqué, "Evaluation of fracture toughness of small volumes by means of cube-corner nanoindentation", *Scripta Materialia* 66, 670–673 (2012).
- Dzivenko, D.A., A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel, "Synthesis and properties of oxygen-bearing c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>", *J. Alloys Compd.* 420, 46 (2009).
- Gong, J.H., J.J. Wu and Z.D. Guan, "Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 19, 2625 (1999).
- Fröhlich, F., P. Grau & W. Grellmann, "Performance and Analysis of Recording Microhardness Tests", *Phys. Status Solidi A* 42, 79 (1977).
- Hall, H. T., "Some high-pressure, high-temperature apparatus design considerations: Equipment for use at 100 000 atmospheres and 3000 °C", *Rev. Sci. Instrum.* 29, 267 (1958).
- Hammersley, A.P., S.O. Svensson, and A. Thompson, "Calibration and correction of spatial distortions in 2D detector systems", *Nucl. Instr. Meth.*, A346, 312-321, (1994).
- Hammersley, A.P., S.O. Svensson, M. Hanfland, A.N. Fitch, and D Häusermann, "Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan", *High Pressure Research*, 14, pp235-248, (1996).
- Hammersley, A.P., *ESRF Internal Report*, ESRF97HA02T, "FIT2D: An Introduction and Overview", (1997).
- Hashin, Z., "The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials", Office of Naval Research, Nonr 1866(02) TR9 Div. Engng. Appl. Phys. Harvard University (1960).
- Hashin, Z. and Shtrikman, S. "Note on a variational approach to the theory of composite elastic materials", *J. Franklin Institute* 271, 336-341 (1961).
- Hays, C. and E.G. Kendall, "An analysis of Knoop microhardness", *Metallography* 6, 275 (1973).
- H. Hertz, "Über die Berührung fester elastischer Körper", *J. für reine und angewandte Mathematik* 92, 156-171 (1881).
- Hirao, K. and M. Tomozawa, "Microhardness of SiO<sub>2</sub> Glass in Various Environments", *J. Am. Ceram. Soc.* 70, 497 (1987).

- Ito, E., “Theory and Practice – Multianvil Cells and High-Pressure Experimental Methods”, *Okayama University*, Misasa, Japan (2007).
- Kawai, N., “Apparatus with Tapering Multi-Pistons Forming a Sphere”, *Proc. Jpn. Acad.* 42, 385 (1966).
- Landau, L.D. and E.M. Lifshitz, *Course of Theoretical Physics, vol. 7: Theory of Elasticity* (Pergamon Press, London, 1975).
- Laugier, M.T., “Palmqvist Crack Extension and the Center-Loaded Penny Crack Analogy”, *J. Am. Ceram. Soc.* 68, C51 (1985).
- Lawn, B.R. and D.B. Marshall, “Hardness, Toughness, and Brittleness - Indentation Analysis”, *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 347 (1979).
- Lawn, B.R., A.G. Evans and D.B. Marshall, “Elastic-Plastic Indentation Damage in Ceramics – the Median-Radial Crack System”, *J. Am. Ceram. Soc.* 63, 574 (1980).
- Lerch M., E. Füglein and J. Wrba, “Synthesis, crystal structure, and high temperature behavior of Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622, 367 (1996).
- Li, H. and R.C. Bradt, “The Microhardness Indentation Load Size Effect in Rutile and Cassiterite Single-Crystals”, *J. Mater. Sci.* 28, 917 (1993).
- Li, J.W., D.A. Dzivenko, A. Zerr, C. Fasel, Y.P. Zhou and R. Riedel, “Synthesis of nanocrystalline Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders from metal dialkylamides”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631, 1449 (2005).
- Li, X. and B. Bhushan, “A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications”, *Mater. Charact.* 48, 11 (2002).
- Luo, J. and R. Stevens, “Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics”, *Ceram.Int.* 25, 281–286 (1999).
- McColm, I.J., “Ceramic Hardness”, Plenum Press, New York (1990).
- Monchalin, J.-P., “Optical Detection of Ultrasound”, *Ultrasonics, ferroelectrics and frequency control*, IEEE Transactions on, UFFC-33, 5, 485 (1986).
- Niihara, K., R. Morena & D. P. H. Hasselman, “Evaluation of K<sub>Ic</sub> of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios”, *J. Mater. Sci. Lett.* 1, 13 (1982).
- Nishihara, Y., K.N. Matsukage and S.-I. Karato, “Effects of metal protection coils on thermocouple EMF in multi-anvil high-pressure experiments”, *Am. Mineralogist* 91, 111-114 (2006).
- Oliver, W.C. and G.M. Pharr, “An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic-Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments”, *J. Mater. Res.* 7, 1564 (1992).

- Pabst, W., E. Gregorova and G. Ticha, "Elasticity of porous ceramics—A critical study of modulus–porosity relations", *J. Europ. Ceram. Soc.* 26, 1085-1096 (2006).
- Palmqvist, S., "A method to determine the toughness of brittle materials, especially hard metals (in Swed.)", *Jernkontorets Ann.* 141, 303 (1957).
- Pethica, J.B., R. Hutchings and W.C. Oliver, "Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm", *Philos Mag A* 48, 593-606 (1983).
- Quinn, J.B. and G.D. Quinn, "Indentation brittleness of ceramics: A fresh approach", *J. Mater. Sci.* 32, 4331 (1997).
- Ramakrishnan, N. and V.S. Arunachalam, "Effective Elastic Moduli of Porous Ceramic Materials", *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 11, 2745-52 (1993).
- Rice, R.W., "Porosity of Ceramics", Marcel Dekker, New York (1998).
- Roberts, A.P. and E. J. Garboczi, "Elastic Properties of Model Porous Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.* 83, 12, 3041-48 (2000).
- Shetty, D.K., I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer, "Indentation Fracture of WC-Co Cermets", *J. Mater. Sci.* 20, 1873 (1985).
- Sneddon, I.N., "The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile", *Int. J. Eng. Sci.* 3, 47 (1965).
- Walter, M.J., Y. Thibault, K. Wei and R.W. Luth, "Characterizing experimental pressure and temperature conditions in multi-anvil apparatus", *Can. J. Phys.* 73, 273 (1995).
- Zerr, A., N. Chigarev, R. Brenner, D.A. Dzivenko and V. Gusev, "Elastic moduli of hard c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from laser ultrasonic measurements", *Phys. Status Solidi RRL* 4, No. 12, 353–355 (2010).

## Chapitre 3 Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux sur les matériaux étudiés.

### 3.1 c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les propriétés mécaniques de la phase cubique HP-HT de Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ont été largement étudiées. Des études de l'équation d'état donnent une valeur du module d'élasticité isostatique  $B_0$  d'environ 250 GPa pour le composé binaire [Zerr, 2003] et de 219(13) GPa [Dzivenko, 2007] pour la phase ternaire c-Zr<sub>2.86</sub>(N<sub>0.88</sub>O<sub>0.12</sub>)<sub>4</sub> (voir le tableau 3.1). Les mesures ultrasoniques par excitation et détection par lasers (LU) permettent d'obtenir  $B_p$  ainsi que le module de cisaillement  $G_p$ , mais la porosité de l'échantillon influence les valeurs obtenues pour les vitesses de propagation des ondes (voir chapitre 2.4.3). Sur un matériau poreux, ces valeurs sont apparemment plus petites que sur le matériau dense. Il faut donc mesurer précisément cette porosité et sa distribution pour obtenir les valeurs des modules élastiques pour le matériau dense. Dans ce cadre, Zerr *et al.* [Zerr, 2010] ont obtenu d'après les données provenant des mesures LU, pour un échantillon de c-Zr<sub>2.86</sub>(N<sub>0.88</sub>O<sub>0.12</sub>)<sub>4</sub> avec une porosité de 0.23(3) et en appliquant une dépendance théorique sur les modules élastiques de la porosité (voir chapitre 2.4.3 et formule 2.3),  $B_0 = 217(20)$  GPa et  $G_0 = 163$  GPa ou de manière équivalente  $E_0 = 394(24)$  GPa et  $\nu_0 = 0.20(4)$ . Si la mesure de  $B_0$  est bien en accord avec celle des résultats précédents [Dzivenko, 2007] pour un matériau polycristallin, la valeur de  $E_0$  obtenue par les mesures LU et l'analyse de la porosité est plus de 30% supérieure à celle mesurée par [Dzivenko, 2007],  $E_0 = 252$  GPa, par nanoindentation. Ceci peut être expliqué par le fait qu'il n'y a pas eu d'analyse de la porosité dans le travail de [Dzivenko, 2007] et les calculs des modules élastiques ont donc été effectués sans en tenir compte. En conséquence, avant le présent travail, il n'y a pas d'agrément entre les données de la nanoindentation et celles fournies par mesure ultrasonique par excitation et détection lasers. Nous utilisons dans cette première partie une étude par nanoindentation pour valider que la méthode LU et la nanoindentation, comme mesures des valeurs des modules élastiques du matériau, donnent des valeurs similaires de  $G_0$ ,  $E_0$  et  $\nu_0$  pour un solide polycristallin ou amorphe. La valeur de  $G_0$  possède un intérêt particulier parce qu'elle permet d'évaluer la dureté d'un matériau, comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre 1.3.3.

### 3.1.1 Description de l'échantillon

L'échantillon que nous avons utilisé est  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$ , synthétisé à haute pression et température et examiné par nanoindentation par [Dzivenko, 2007]. Cette synthèse a été réalisée à partir de la poudre nanocristalline  $n\text{-Zr}_3\text{N}_{4+x}$ , à une pression de 12 GPa et une température de 1873 K maintenu pendant 20 minutes, dans une presse multi-enclumes. L'échantillon est un morceau d'environ 1 mm provenant du résultat de cette synthèse et directement enrobé dans de l'époxy d'une épaisseur d'environ 5mm et d'un diamètre de 10mm. Avant les mesures de nanoindentations, l'échantillon a été poli jusqu'à l'utilisation de la pâte diamant  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ , suivant la procédure décrite dans la partie 2.3.2.

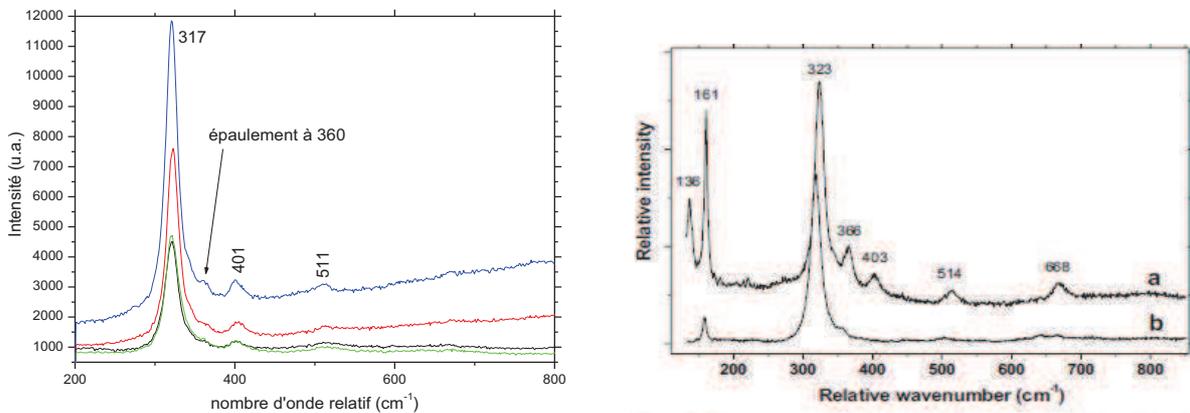


Figure 3.1 : Le graphique de gauche représente les spectres Raman de  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  obtenus à différentes places sur la surface de l'échantillon. Les pics observés appartiennent tous à la phase cubique HP-HT. A droite, le graphique présenté par [Dzivenko, 2007] : (a) l'échantillon  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  utilisé dans l'article [Dzivenko, 2007], (b)  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  [Zerr, 2003], provenant de la synthèse du métal zirconium dans un excès d'azote dans une cellule à enclumes de diamant chauffée par laser. Le décalage des pics entre le graphique (a) et (b) est attribué à la substitution de l'azote par l'oxygène dans la structure cristalline du matériau cubique  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ . Toutes les mesures présentées dans ces graphiques ont été faites aux conditions normales de température et pression (CNTP).

Avant d'utiliser cet échantillon, nous avons vérifié l'uniformité de la composition en effectuant une analyse par spectroscopie Raman. Les spectres Raman ont été mesurés à différents endroits de la surface de l'échantillon en utilisant un laser He-Ne ( $\lambda_0=633$  nm) et un spectromètre, décrit dans la partie 2.2.2. En comparant avec le travail de Dzivenko *et al.* (figure 3.1, à droite) [Dzivenko, 2007], nous observons une différence de moins de  $6$   $\text{cm}^{-1}$  pour les pics de nos spectres Raman ainsi qu'un très faible pic à  $668$   $\text{cm}^{-1}$ . La différence de longueur d'onde des lasers utilisés,  $514.5$  nm dans l'article de [Dzivenko, 2007] et  $633$  nm dans notre cas, ainsi que leurs puissances ont pu jouer un rôle dans la position des pics sur les

spectres Raman. Cela peut notamment expliquer le fait que le pic à  $668\text{ cm}^{-1}$  n'est pas clairement visible dans notre cas. Néanmoins, nous pouvons dire que la phase cubique  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  est bien présente et est l'unique phase ayant une réponse à la diffusion Raman existante dans cet échantillon.

Nous avons un "second" échantillon de  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  qui provient de la même synthèse [Dzivenko, 2007], mais a été monté dans un support d'acier dur et rigide. L'échantillon a été poli en utilisant le papier abrasif puis la pâte de diamant jusqu'à la taille de grains de  $\frac{1}{4}\text{ }\mu\text{m}$  et nettoyé dans un bain ultrasonique avant d'être examiné par la nanoindentation. Il doit être mentionné que ce second échantillon a d'abord été utilisé par [Yablonskikh, 2013]. La composition reportée par [Yablonskikh, 2013], mesurée par diffraction de rayons X sur l'échantillon poli, est identique à celle annoncée par [Dzivenko, 2007].

### 3.1.2 Mesures de nanoindentation sur $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$

Deux séries de vingt nanoindentations ont été faites, sur la surface polie de l'échantillon  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$ , enrobé dans l'époxy : La première a été effectuée avec une profondeur de pénétration demandée dans l'échantillon de 250 nm et la seconde de 2000 nm. La première série visait à obtenir des résultats de mesures de  $H_n$  et  $E_r$  à des charges appliquées similaires à celle de [Dzivenko, 2007], soit une force de 23 mN pour une profondeur de pénétration de 260 nm. Les mesures de cette thèse à 250 nm présentent une large dispersion, mais les résultats pour  $E_r$  et  $H_n$  sont répartis de façon homogène entre 2 extrêmes correspondant respectivement à une force appliquée maximale de 14 et de 18 mN. La seconde série de mesures a été faite pour pouvoir comparer les résultats de l'échantillon  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  avec ceux des autres échantillons présentés durant cette thèse et parce que nous obtenons des mesures plus sûres, dues à une plus grande taille de l'empreinte de nanoindentation. Ceci permet d'obtenir des données moins influencées par de possibles inhomogénéités dans la distribution de la porosité. La méthode de mesure de la dureté utilisée est à la fois la moyenne obtenue à partir de la dépendance de la profondeur de pénétration dans les mesures CSM et la méthode Oliver-Pharr. Dans le cas des indentations de 250 nm, le résultat obtenu par la méthode CSM a une plus grande incertitude que celui obtenu par la méthode Oliver-Pharr. La calibration est réalisée avec le résultat obtenu sur la silice avec une charge maximale de 730 mN. Pour les détails sur ces deux méthodes, voir le chapitre 2.4.1.

Nous étudions d'abord l'échantillon enrobé dans l'époxy. La dureté moyenne de l'échantillon est  $H_n = 19(4)\text{ GPa}$  pour la mesure par la méthode Oliver-Pharr (min 12.5, max 25.5 GPa) et

$H_n = 21(6)$  (min 12.5, max 28.5 GPa) par la méthode CSM. Le module de Young réduit moyen est  $E_r = 231(26)$  GPa pour la méthode Oliver-Pharr (min 190, max 270 GPa) et  $E_r = 250(50)$  GPa (min 189, max 269 GPa) pour la méthode CSM.

En conséquence, les valeurs moyennes obtenues pour le module de Young réduit sont similaires à la valeur de  $E_r = 224$  GPa obtenue par [Dzivenko, 2007]. La dispersion des résultats dans nos expériences s'explique notamment par le fait que les mesures de nanoindentations sont sensibles à la porosité et à l'état de la surface. En effet, les mesures de  $H_n$  et  $E_r$  sont faites en fonction de la surface de l'empreinte en contact projetée à la charge donnée. S'il y a la présence d'un pore, cette surface est surestimée par rapport à sa valeur pour un matériau dense, entraînant une erreur sur les valeurs de  $E_r$  et  $H_n$  qui sont calculées par les formules 2.6 et 2.7 (voir chapitre 2.4.1). La variation locale de la distribution des pores peut influencer de manière significative la dispersion des résultats. On peut moyenniser cette variation de la porosité sur l'échantillon et modéliser ainsi son influence sur les mesures en utilisant l'approche d'Hashin-Shtrikman (formule 2.3) pour les modules élastiques et la formule empirique,  $H = H_0 \exp(-bp)$ , pour la dureté (se référer aux chapitres 1.3, 2.3.3.3, et 2.4.). Le manque d'information sur la porosité de l'échantillon dans l'article de [Dzivenko, 2007] ne permet pas une comparaison plus détaillée des résultats obtenus par les mesures de nanoindentations.

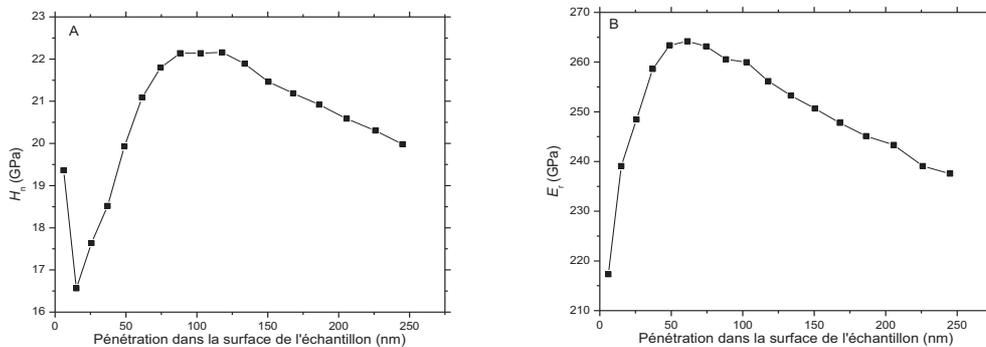


Figure 3.2 : Les courbes moyennes de nanoindentations réalisées sur  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  enrobé dans l'époxy, pour de faibles profondeurs (250 nm). A : la dureté et B : le module de Young réduit, en fonction de la profondeur de pénétration à partir de la méthode CSM.

Pour les tests réalisés avec une profondeur de 2000 nm, toujours sur l'échantillon enrobé dans l'époxy, la valeur maximale de la force appliquée est 730 mN et nous obtenons une adéquation entre les différents tests. Les valeurs moyennes obtenues par la méthode CSM, entre 1400 et 1800 nm, sont  $H_n = 14.1(1.3)$  GPa et  $E_r = 161(7)$  GPa. Celles-ci diffèrent de

25% environ de la valeur obtenue par [Dzivenko, 2007] de 18.6 GPa et pour  $E_r$  d'un peu plus de 30% de la valeur donnée de 238(15) GPa. Si nous calculons une valeur de  $E_r$  à partir des données provenant des expériences LU de [Zerr, 2010], nous obtenons 209 GPa. Dans ce cas, notre valeur de  $E_r$  ne diffère plus que de 20%, ce qui reste cependant important.

On voit que la courbe du module de Young réduit, de même que celle de la nanoindureté, montrées dans la figure 3.3, A et B, diminuent de manière importante et n'atteignent pas une valeur "plancher" c'est-à-dire que les valeurs mesurées changent encore avec la charge appliquée, la profondeur de pénétration dans l'échantillon, contrairement à ce qui est attendu pour ce genre de courbe (voir chapitre 2.4). Par rapport aux valeurs attendues de 209 GPa [Zerr, 2010], ou de 238 GPa [Dzivenko, 2007], nos valeurs du module de Young sont inférieures. Il en est de même pour nos valeurs de la dureté du matériau.

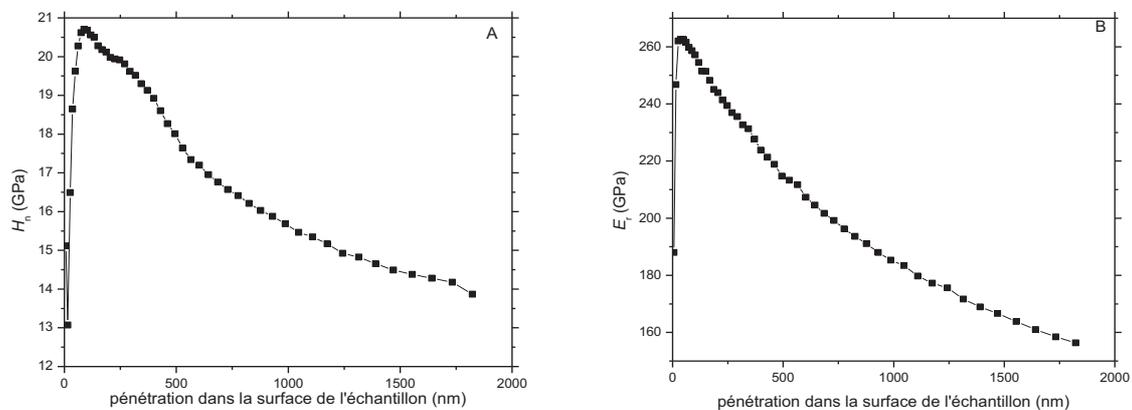


Figure 3.3 : Les courbes moyennes de nanoindentations réalisées sur  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  enrobé dans l'époxy avec une profondeur de 2000 nm. A : la dureté et B : le module de Young réduit, en fonction de la profondeur de pénétration.

Pour obtenir des données moins dépendantes de la profondeur de pénétration, nous réalisons les expériences de nanoindentations avec le second échantillon, monté sur un support d'acier rigide. Dans ce cas, 7 tests réalisés étaient exploitables. Les courbes moyennes obtenues de  $E_r(h)$  et  $H_n(h)$  montrent des valeurs décroissantes pour des profondeurs d'indentation au dessus de 400 nm. Ces courbes se sont cependant révélées plus plates, moins dépendantes de la profondeur de pénétration, après les 400 premiers nanomètres de profondeur de pénétration où la diminution des valeurs mesurées de  $E_r$  et  $H_n$  reste importante (figure 3.4). Nous attribuons cette observation à un effet de taille de l'indentation qui disparaît avec la profondeur comme montré sur la figure 3.4. C'est pourquoi la moyenne CSM est calculée pour des profondeurs entre 1400 et 1700 nm et nous obtenons  $H_n = 15.3(9)$  GPa et  $E_r = 198(36)$  GPa. Par la méthode Oliver-Pharr, nous obtenons  $H_n = 14.5(9)$  GPa et  $E_r = 190(30)$  GPa, qui sont des valeurs similaires à celles obtenues par les données CSM.

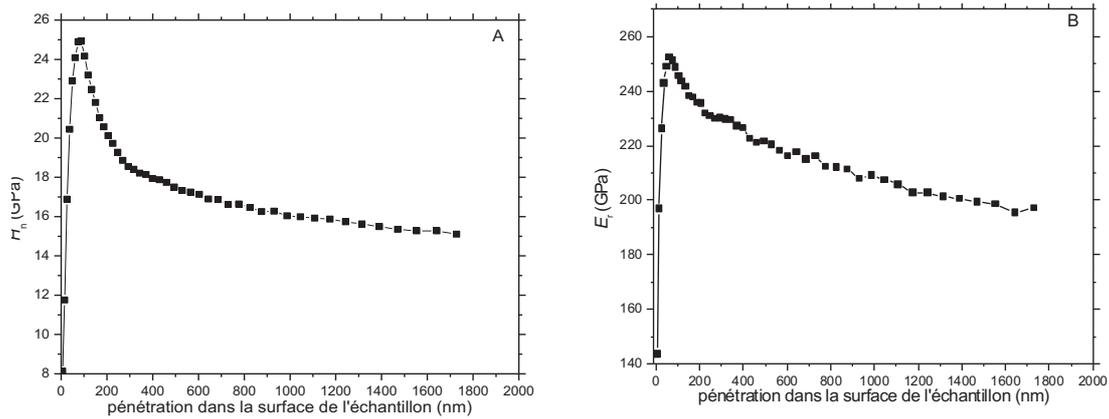


Figure 3.4 : Les courbes moyennes pour  $c\text{-Zr}_{2.88}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  de la dureté (A) et le module de Young réduit (B), en fonction de la profondeur de pénétration, à partir de la méthode CSM.

La seule possibilité pour expliquer les différences entre nos deux échantillons dans la forme des courbes de  $E_r(h)$  et  $H_n(h)$  aux plus grandes profondeurs est que le support de l'échantillon joue un rôle dans les résultats. Parce que l'époxy est un matériau relativement mou, il pourrait contribuer au changement total de la profondeur d'indentation aux plus grandes charges, ce qui pourrait expliquer le fait que pour le premier échantillon les courbes continuent de décroître. A contrario, le support en acier rigide du second cas ne se déforme pas significativement, même à la charge maximale. C'est la raison pour laquelle la valeur du module réduit obtenue pour le second échantillon est celle que nous utiliserons par la suite pour les calculs des modules pour le matériau dense.

### 3.1.3 Calcul des modules élastiques

Nous allons donc maintenant calculer les modules élastiques de  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  polycristallin, d'abord pour l'échantillon poreux ( $E_p$ ,  $\nu_p$ ,  $G_p$ ,  $B_p$ ), puis pour l'échantillon dense ( $E_0$ ,  $\nu_0$ ,  $G_0$ ) en appliquant la méthode décrite dans le chapitre 2.3.3. Nous prenons la valeur de la porosité mesurée précédemment par [Zerr, 2010] de  $p = 0.23$ , parce que cette valeur de la porosité est une valeur moyenne, et notre valeur moyenne du module de Young réduit, soit  $E_r = 190(30)$  GPa. Pour appliquer l'approche d'Hashin-Shtrikman, nous nous servons de la conclusion de [Zerr, 2010] : la PAF, pour l'échantillon poreux  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$ , est sphérique et isotrope. Enfin, nous utilisons la valeur de  $B_0$  obtenue par [Dzivenko, 2007], ladite mesure étant indépendante de la porosité. Les valeurs des modules élastiques calculés sont présentées dans le tableau 3.1. Bien que les incertitudes sur nos résultats de 15% de la valeur mesurée ne soient pas négligeables, nous sommes en adéquation

avec les résultats LU [Zerr, 2010]. Nous avons un moins bon accord si nous comparons nos résultats pour  $E_r$  avec les résultats de [Dzivenko, 2007]. Comme, dans ce travail, les auteurs ne tiennent pas compte de la contribution du support époxy dans la valeur totale de la profondeur de l'indentation (et par conséquent dans les valeurs mesurées de  $E_r$  et  $H_n$  comme présenté dans la figure 3.3) la valeur de  $E_r$  dans le travail de [Dzivenko, 2007] est quelque peu arbitraire. De fait, la raisonnable concordance des valeurs de  $E_r$  de [Dzivenko, 2007] avec celles provenant des expériences LU apparaît être accidentelle. Ces observations montrent que l'effet du support de l'échantillon et le choix du matériau du support jouent un rôle significatif dans la mesure des modules élastiques par la nanoindentation.

Tableau 3.1 : Valeurs des modules d'élasticité poreux et denses pour  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$ . Les valeurs pour le matériau dense sont calculées à partir des valeurs pour le matériau poreux. Toutes nos valeurs sont comparées avec les données existantes obtenues avec différentes méthodes expérimentales.

	[Dzivenko, 2007] EoS + nanoindentation	[Zerr, 2010] LU	Ce travail, nanoindentation + porosité
$E_r$ (GPa)	224(16) (méthode O-P)	209 <sup>a</sup>	190(30)
$B_0$ (GPa)	219(13)	217(20)	219 <sup>b</sup>
$E_p$ (GPa)	-	245(10)	215(42)
$\nu_p$	-	0.20(3)	0.23(4)
$G_p$ (GPa)	-	102(5)	88(20)
$B_p$ (GPa)	-	136(13)	133(8)
$E_0$ (GPa)	252 (limite basse)	394(24)	344(68)
$\nu_0$	0.31 (limite haute)	0.20(4)	0.24(5)
$G_0$ (GPa)	96(13)	163(9)	139(32)

<sup>a</sup> Calculé d'après les données de l'article ; <sup>b</sup> valeur mesurée par [Dzivenko, 2007]

### 3.1.4 Conclusion

Nous avons vérifié que l'utilisation de la nanoindentation afin de mesurer les valeurs des modules d'élasticité d'un matériau fournit des résultats fiables à condition que l'échantillon soit fixé ou enrobé dans un matériau de support rigide. A partir de la valeur du module de Young réduit  $E_r$  obtenue pour le matériau poreux et en utilisant la valeur de  $B_0$  mesurée indépendamment par LU ou EoS, nous avons donc accès aux autres modules élastiques d'un matériau polycristallin, à la condition que la distribution de la porosité soit isotrope et sa valeur connue. Cette utilisation de la nanoindentation pour déterminer les modules élastiques du matériau est donc appliquée pour mesurer les modules élastiques de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  et des

nouveaux nitrures synthétisés durant cette thèse et présentés dans la deuxième et la troisième partie de ce chapitre respectivement. Cette méthode peut être étendue de manière plus générale à tous les solides, notamment lorsque les méthodes de synthèse ne permettent d'obtenir que de petits échantillons et en petite quantité. Il est évidemment préférable d'utiliser les deux méthodes (LU et nanoindentation) simultanément pour recouper et valider les valeurs des modules mesurées.

### 3.2 $\eta$ - $Ta_2N_3$

Dans cette partie, nous étudierons les propriétés mécaniques de  $\eta$ - $Ta_2N_3$ . Ses propriétés n'ont peu ou pas été étudiées, alors qu'il est attendu que ce matériau synthétisé à hautes pressions et hautes températures ait une grande dureté ainsi qu'une grande ténacité. De plus, ce matériau présente, comme nous le verrons par la suite, des propriétés similaires aux nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium que nous synthétisons, caractérisons et examinons dans le présent travail de thèse (voir partie 3.3). Notamment, nous nous intéressons à la propriété de « self-healing » qui a été reconnu précédemment par les travaux de [Zerr, 2012] : le matériau initialement poreux s'autorépare lors d'un polissage mécanique et une couche plus dense du matériau apparaît à sa surface. La profondeur de cette couche a été estimée précédemment à partir de la dispersion de la vitesse des ondes sonores se propageant à la surface de l'échantillon ce qui est une observation indirecte, au contraire de notre mesure, faite à partir de la différence de réponse des états de la surface de l'échantillon lors de mesures de nanoindentation. Nous cherchons à voir si l'état de surface influe sur les mesures de  $H_n$ ,  $E_r$  et  $K_{ic}$  réalisées par nanoindentation. Nous avons pour cela étudié trois états différents de la surface et comparé les résultats obtenus dans chaque cas. A partir de ces mesures de nanoindentation, nous obtenons les premiers résultats de mesures de nanodureté et du module de Young réduit en fonction de la profondeur de pénétration. La mesure de  $E_r$  permettra de calculer les modules élastiques et de comparer nos résultats avec les résultats déjà obtenus par mesures LU. De plus, nous examinons l'effet de la taille de l'indentation sur la dureté de Vickers de  $\eta$ - $Ta_2N_3$ . Enfin, comme  $\eta$ - $Ta_2N_3$  présente une forme particulière de cristaux, en aiguille, similaire à celle de  $\beta$ - $Si_3N_4$ , il est attendu que la ténacité de  $\eta$ - $Ta_2N_3$  soit aussi grande que celle de  $\beta$ - $Si_3N_4$ . Nous mesurons donc la ténacité de  $\eta$ - $Ta_2N_3$  et la comparons à celle de matériaux similaires ( $\beta$ - $Si_3N_4$ ,  $\beta$ -SiC et leurs composés), considérés comme des matériaux structuraux avancés.

### 3.2.1 Provenance de l'échantillon, structure et composition

L'échantillon  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$  utilisé dans cette partie a été synthétisé dans une presse multi-enclumes à hautes pressions et températures, décrite dans le chapitre 2. Cette synthèse a été réalisée à une pression de 11 GPa et une température de 1773 K, avec le matériau de départ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ , placé dans une capsule en platine. La composition chimique exacte du produit est  $\text{Ta}_{1.94}(\text{N}_{0.95}\text{O}_{0.05})_3$ . La structure cristalline est orthorhombique de type  $\text{U}_2\text{S}_3$ . Plus de détails sur ce matériau et les nitrures à base de tantale peuvent être trouvés dans le chapitre 1 de la présente thèse ou dans la littérature [Zerr, 2009 ; Friedrich, 2010]. L'échantillon obtenu, dans la capsule Pt, fait 1.2 mm de diamètre et environ 1.5 mm d'épaisseur. Il a été serti dans une pastille de molybdène (figure 3.5), pour apporter un support rigide dont on a besoin pour des mesures de nanoindentations fiables (voir la partie précédente) et pour faciliter l'utilisation de l'échantillon pour d'autres expériences. Notamment, le molybdène est un matériau conducteur qui permet donc la transmission des électrons lors de la prise d'images par MEB (voir le chapitre 2.2.3). La surface de l'échantillon a été préparée de 3 manières différentes : Après avoir été poli mécaniquement avec de la pâte diamantée, l'échantillon a été exposé deux ans à l'air libre pour observer sa stabilité chimique face à l'hydrolyse et à l'oxydation. Il a alors été poli mécaniquement une seconde fois jusqu'à finalement utiliser une pâte diamantée avec une taille des grains de  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$  (voir le chapitre 2.3.2) et examiné après moins de 3 jours d'exposition à l'air libre. La surface a ensuite été traitée par faisceau d'ion  $\text{Ar}^+$  (voir le chapitre 2.3.3) pour ôter la couche du matériau modifiée par le polissage mécanique.

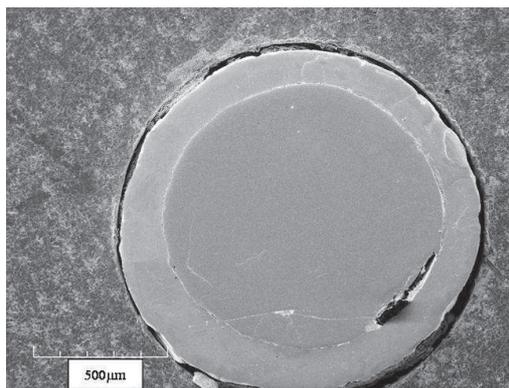


Figure 3.5 : Image MEB de l'ensemble de l'échantillon  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$ , juste après le traitement ionique.

### 3.2.2 Confirmation de la propriété de “self-healing” par image MEB

Comme nous l’avons dit dans le chapitre 1,  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> possède une propriété de « self-healing ». Les pores plus petits ou de taille similaire à la taille des grains de la pâte diamantée utilisée dans la dernière étape du polissage mécanique se referment, laissant apparaître une porosité de moins de 5% ( $p < 0.05$ ), uniquement due aux « gros » pores. L’utilisation du traitement par un faisceau d’ions Ar<sup>+</sup> permet d’enlever la couche supérieure de l’échantillon et de révéler ces petits pores, de taille inférieure à 250 nm (figure 3.6). Nous avons donc confirmé l’effet de « self-healing » par nous-même. Le terme « self-healing » est utilisé pour désigner l’apparition, après polissage mécanique, d’une couche supérieure densifiée (voir la partie 1.1.4.2). La mesure précise de la fraction de volume occupé par les pores (VFP) pour l’échantillon traité par faisceau d’ions Ar<sup>+</sup> donne une valeur de  $p = 0.14(4)$ . La fonction d’autocorrélation de la distribution des pores (PAF) a été calculée de la manière décrite dans le chapitre 2.3.3.2 et nous avons bien trouvé une distribution de la porosité sphérique et isotrope (figure 3.7).

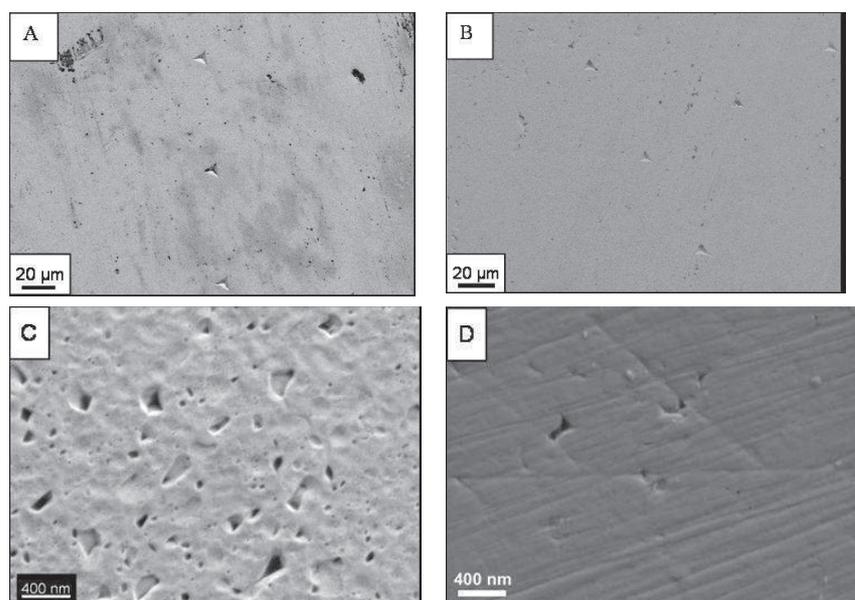


Figure 3.6 : Images MEB de l’échantillon  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Les images A et B, où la surface est traitée par le faisceau d’ions Ar<sup>+</sup> et polie mécaniquement respectivement, ont été prises avec un petit grandissement de 10k ce qui ne permet pas de reconnaître les plus petits pores <100 nm. Elles montrent aussi des nanoindentations sur les surfaces. C et D montrent ces deux mêmes surfaces, traitée par le faisceau d’ions Ar<sup>+</sup> et polie mécaniquement respectivement, à un plus grand grandissement de 40k. Dans l’image C, nous reconnaissons maintenant les pores les plus petits, jusqu’à une taille de 10 nm.

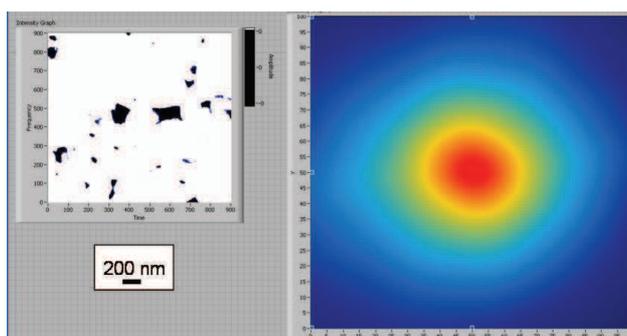


Figure 3.7 : Représentation de la fonction d'autocorrélation des pores pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (à droite) obtenue à partir de l'image binaire où les pores apparaissent en noir et la matière de l'échantillon en blanc (à gauche). On observe une légère déformation elliptique qui est locale.

### 3.2.3 Nanoindentation : Mesure de $E_r$ et $H_n$

La nanoindentation a été utilisée pour mesurer la dureté  $H_n$  et le module de Young réduit  $E_r$  de l'échantillon  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> poreux, dans le cas de 3 états de surface différents :

- la surface, après polissage, mécanique, a été laissée à l'air libre pendant 2 ans et donc est potentiellement oxydée ou hydrolysée,
- la surface après polissage mécanique a été exposée pendant 2-3 jours à l'air et n'est probablement pas oxydée ou hydrolysée à un niveau détectable, mais est cependant densifiée par le polissage mécanique dans sa couche supérieure,
- la surface traitée par le faisceau Ar<sup>+</sup> où le matériau est dans un état non modifié.

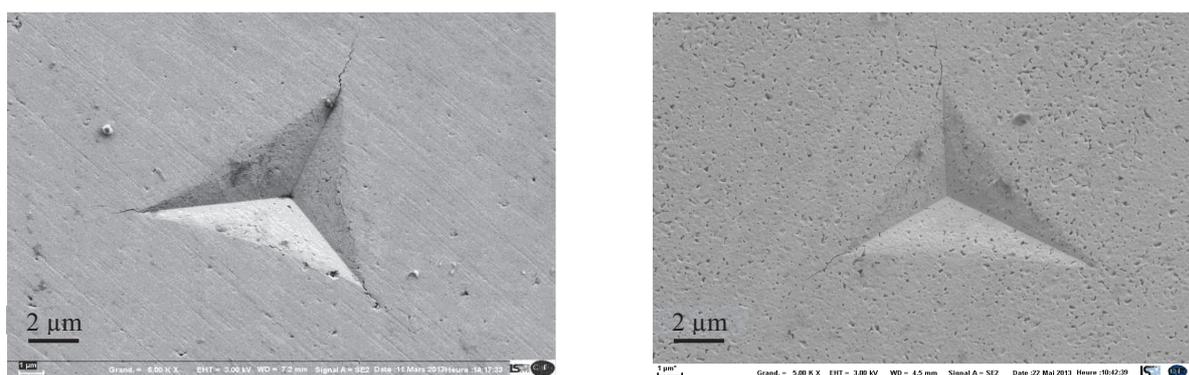


Figure 3.8 : Images MEB d'empreintes de nanoindentations, réalisées à une charge de 790 mN. A gauche, la surface est polie mécaniquement ; à droite, la surface est traitée par le faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>. Aux coins des empreintes, nous voyons la formation de fissures qui sont utilisées pour estimer de la ténacité (voir la partie 3.2.4).

Pour chaque type de surface, une série d'un maximum de 20 tests a été réalisée en demandant une pénétration maximale de la pointe dans l'échantillon, soit 2000 nm, correspondant à une charge appliquée de 730 mN (figure 3.8).

La figure 3.9 montre les courbes moyennes de la réponse du matériau pour une charge appliquée finale de 730 mN. Les courbes sont très proches les unes des autres ce qui suggère que le matériau a le même comportement mécanique quelque soit l'état de sa surface.

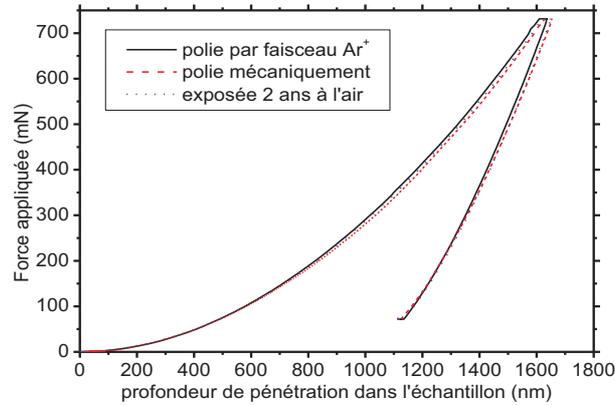


Figure 3.9 : Courbes moyennes de la force appliquée en fonction du déplacement dans la surface de l'échantillon  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> pour les 3 états de surface : La ligne solide noire représente la surface traitée par faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>, la ligne de tirets rouges la surface polie mécaniquement et la ligne de points bleus la surface polie mécaniquement et exposée 2 ans à l'air.

Pour mesurer  $E_r$  et  $H_n$ , la partie "charge" des courbes du graphique 3.9 est utilisée en fonction de la profondeur de pénétration ( $h$ ) par la méthode CSM (figure 3.10). La partie "décharge" des courbes sert pour la mesure par la méthode Oliver-Pharr. Les explications détaillées de ces deux méthodes se trouvent dans le chapitre 2.4.1.

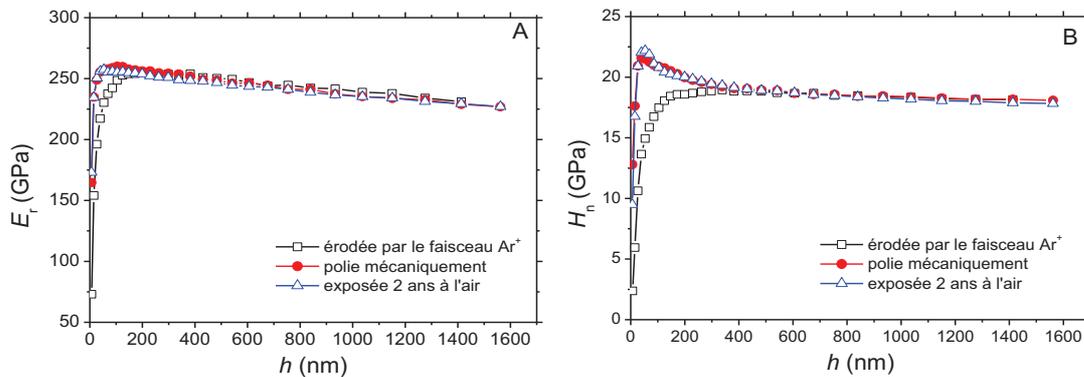


Figure 3.10 : Module élastique réduit  $E_r$  (A) et dureté  $H_n$  (B) en fonction de  $h$  pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, obtenu en utilisant la méthode CSM, pour chacun des 3 états de surface. Les couleurs correspondent aux mêmes états de surfaces que pour la figure 3.4. Chaque courbe est une moyenne réalisée sur une vingtaine d'essais.

D'après les graphiques des figures 3.9 et 3.10, il n'y a pas de différence dans la réponse du matériau après une longue et une courte exposition à l'air, ce qui suggère qu'il n'y a pas d'oxydation ou d'hydrolyse à un niveau reconnaissable après une longue exposition à l'air. Le matériau est donc chimiquement stable dans le temps aux conditions

normales de température et de pression. Nous voyons que l'état de la surface après le polissage mécanique n'a une influence que sur les 400 premiers nanomètres de profondeur du matériau. Lorsqu'il est poli, le matériau possède une couche supérieure plus dense et, de ce fait, plus rigide et plus dure que le matériau poreux présent en dessous.

Pour  $E_r$  et  $H_n$ , les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 3.2. Pour la méthode CSM, nous avons pris pour chaque série la moyenne des valeurs entre 800 et 1600 nm de profondeur de pénétration sur les courbes présentées respectivement dans les figures 3.10A et 3.10B. Nous avons utilisé ces valeurs pour comparer avec les valeurs provenant de la méthode Oliver-Pharr (O-P). Ceci peut être fait car les valeurs de  $E_r$  et  $H_n$  changent modérément en fonction de la charge pour une profondeur supérieure à 800nm et sont donc exploitables. Les valeurs pour  $E_r$  et  $H_n$  obtenues par CSM sont supérieures à celles obtenues par la méthode O-P, comme cela a déjà été observé dans la littérature [Dzivenko, 2007]. Cependant, nous observons qu'aux incertitudes de mesures près, les résultats obtenus par chacune des deux méthodes sont cohérents.

Tableau 3.2 : Les résultats obtenus pour la dureté et le module de Young réduit en fonction du type de surface de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> à des grandes profondeurs de pénétration.

Type de surface	$H_n$ (GPa)	$E_r$ (GPa)
Traitée par faisceau d'ions Ar <sup>+</sup>	18.3(5) CSM	238(6) CSM
	17.5(5) O-P	222(6) O-P
Polie mécaniquement	18.6(6) CSM	237(6) CSM
	17.5(5) O-P	221(6) O-P
Polie mécaniquement, 2 ans d'exposition à l'air	18.1(5) CSM	234(5) CSM
	17.1(4) O-P	222(3) O-P

Les valeurs présentées dans ce tableau sont utilisées pour calculer les autres modules élastiques et la ténacité du matériau (voir partie 3.2.4). Pour obtenir les modules élastiques pour l'échantillon poreux et l'échantillon dense ( $B_p$ ,  $G_p$ ,  $\nu_p$ ,  $E_p$  et  $G_0$ ,  $E_0$ ,  $\nu_0$  respectivement), nous avons appliqué la méthode décrite dans le chapitre 2.3.3. Comme précédemment rapporté ci-dessus, la porosité de cet échantillon est 0.14(4) et l'isotropie de la fonction d'autocorrélation de la distribution des pores a également été vérifiée. Ceci nous permet d'utiliser les équations 2.2 et 2.3, obtenues en suivant l'approche d'Hashin-Shtrikman, pour calculer tous les autres modules élastiques (tableau 3.3). Nous utilisons deux valeurs de  $B_0$  obtenues par deux méthodes expérimentales différentes :  $B_0 = 281(15)$  GPa et  $B_0 = 319(6)$

GPa. Le premier résultat est obtenu par mesure LU [Zerr, 2012] et est dépendant du calcul de la porosité du matériau effectué durant cette étude. Le second est obtenu par la mesure expérimentale par rayons X de l'équation d'état  $P(V)$  (mesure EoS, chapitre 1.3.2) [Friedrich, 2010]. Le second résultat pour  $B_0$  est donc indépendant de la porosité, mais impose un suivi minutieux des pics de diffraction de rayons X qui est compliqué par la structure cristalline du matériau. A partir de  $E_r$  et  $B_0$  mesurés expérimentalement, nous calculons d'abord  $B_p$ ,  $G_p$ ,  $\nu_p$  et  $E_p$  pour le matériau poreux, puis  $G_0$ ,  $E_0$  et  $\nu_0$  pour le matériau dense (voir partie 2.4). Nous utilisons les valeurs de  $E_r$  obtenu par chaque méthode, CSM et O-P, pour l'échantillon traité par le faisceau d'ions  $Ar^+$  pour lequel la surface ne possède pas de couche plus dense. Ceci nous assure de la validité de l'approche, développée pour un matériau uniforme.

Tableau 3.3 : Valeurs des modules élastiques, obtenus après calcul pour les deux valeurs de  $B_0$  expérimentales rapportées plus tôt et pour les valeurs de  $E_r$  obtenus expérimentalement dans ce travail.

	$B_0=281$ GPa <sup>a</sup>		$B_0=319$ GPa <sup>b</sup>	
$E_r$ (GPa)	238(6) <sup>c</sup>	222(6) <sup>d</sup>	238(6) <sup>c</sup>	222(6) <sup>d</sup>
$E_p$ (GPa)	278(10)	253(10)	275(10)	248(10)
$\nu_p$	0.27(4)	0.29(4)	0.29(4)	0.31(4)
$B_p$ (GPa)	200(28)	197(28)	221(28)	216(28)
$G_p$ (GPa)	110(9)	98(9)	106(9)	95(9)
$E_0$ (GPa)	369(46)	336(46)	364(46)	329(46)
$\nu_0$	0.28(4)	0.30(4)	0.31(4)	0.33(4)
$G_0$ (GPa)	144(22)	129(22)	139(22)	124(22)

<sup>a</sup> valeur des mesures LU [Zerr, 2012], <sup>b</sup> valeur des mesures EoS [Friedrich, 2010], <sup>c</sup> valeur moyenne à partir de la deuxième partie de la courbe mesurée par la méthode CSM, <sup>d</sup> valeur moyenne par la méthode Oliver-Pharr

Dans le cas de  $E_r = 222(6)$  GPa, les valeurs obtenues pour les modules élastiques du matériau poreux et du matériau dense sont en accord avec celles obtenus par la méthode LU [Zerr, 2012] (voir tableau 1.6), dans la limite des incertitudes expérimentales. Lorsque nous lisons le tableau 3.3, nous voyons que les résultats sont plus sensibles à la différence de  $E_r$  qu'à la différence entre les deux valeurs de  $B_0$  : pour une même valeur de  $E_r$ , les valeurs obtenues pour les modules élastiques calculés avec les deux différents  $B_0$  sont identiques aux incertitudes de mesures près. Par rapport aux calculs théoriques de  $G_0$  (voir chapitre 1.1.4.2), notre valeur expérimentale (124-144 GPa) est proche de celle obtenue par l'approche GGA pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (103-134 GPa) [Jiang, 2009 ; Du, 2011 ; Orisakwe, 2012 ; Zhang, 2013], mais en dessous de celle de composés contenant de l'oxygène tel Ta<sub>16</sub>N<sub>22</sub>O<sub>2</sub> [Jiang, 2009] ou des

lacunes tel  $Ta_8N_{11}$  [Du, 2011] (chapitre 1.1.4.2, tableau 1.6). Notre valeur de  $G_0$  de  $\eta-Ta_2N_3$ , matériau dense, est proche de celle du nitrure de silicium de structure spinelle ( $\gamma-Si_3N_4$ ) [Zerr, 2002] et on peut s'attendre à ce que  $\eta-Ta_2N_3$ , matériau dense, ait une dureté similaire à celle de  $\gamma-Si_3N_4$  d'au moins 29 GPa. L'utilisation de  $G_0$  pour prédire la dureté du matériau est une méthode reconnue, décrite plus en détail dans la première partie de cette thèse. Les valeurs de la dureté mesurées par nanoindentation ( $H_n$ ) ont tendance à surestimer la valeur de la dureté du matériau par rapport à celles mesurées par indentation de Vickers ( $H_v$ ), à cause de l'effet de taille des indentations. Pour le même échantillon  $\eta-Ta_2N_3$ , des mesures préliminaires, réalisées par [Zerr, 2009] avec une plus grande charge de 4.9 N, reportent une valeur de la dureté de Vickers  $H_v$  de 16 GPa. Nos valeurs, mesurées par nanoindentation (tableau 3.2), dépassent cette valeur et sont donc en accord avec la littérature à propos de l'effet de taille des indentations. Nous étudions plus en détail  $H_v$  ainsi que l'effet de la taille de l'indentation par la suite (section 3.2.5). Notre mesure de la nanodureté est limitée par la présence des pores dans notre échantillon de  $\eta-Ta_2N_3$ , mais nous pouvons estimer la dureté pour le matériau dense en appliquant l'approche développée dans la littérature (chapitre 2.4.2.1) : Les pores font varier la valeur de la dureté de manière significative et la dépendance peut être approché par une formule empirique  $H = H_0 \exp(-bp)$  où  $H_0$  est la dureté du matériau dense,  $p$  la porosité et  $b$  un facteur empirique allant de 3 à 7, suivant les matériaux. En choisissant  $b = 3$ , la valeur basse de la nanodureté que nous obtenons pour  $\eta-Ta_2N_3$ , dense, est 28 GPa. Ceci confirme que  $\eta-Ta_2N_3$  est un matériau comparable à  $\gamma-Si_3N_4$  qui a une dureté  $H_n$  comprise entre 29-37 GPa. La dureté de  $\gamma-Si_3N_4$ , mesurée par nanoindentation, dépend en effet du pourcentage d'oxygène présent dans le matériau polycristallin. Si cette valeur est inférieure à 4 wt%, Zerr *et al.* obtiennent une dureté de 37 GPa. Lorsque la quantité d'oxygène dans l'échantillon augmente, la dureté de celui-ci diminue [Zerr, 2002]. Cependant, la charge appliquée aux échantillons utilisés dans le travail de [Zerr, 2002] est bien plus basse que celles que nous utilisons et l'effet de la taille de l'indentation n'a été étudié.

### 3.2.4 Nanoindentation : Mesure de $K_{Ic}$

Pour les tests de nanoindentations sur  $\eta-Ta_2N_3$ , nous avons observé la formation de fissures aux coins de l'empreinte, visibles sur les images MEB de la figure 3.8. Les longueurs des fissures créées,  $l$ , en relation avec la longueur de la "diagonale" de l'empreinte,  $a$ , (voir la figure 2.14) peuvent être utilisées pour calculer la ténacité. Les autres valeurs nécessaires sont la dureté et le module de Young du matériau étudié, la force appliquée à l'échantillon utilisé

pour réaliser les tests de nanoindentations. Le calcul nécessite aussi un facteur géométrique dépendant de la forme de l'indenteur. L'utilisation de la nanoindentation pour mesurer la ténacité n'est pas la meilleure méthode (chapitres 1.3.3, 2.4.1 et 2.4.2), mais permet une estimation de la ténacité des échantillons disponibles en quantité microscopique ou sous forme de couches minces. Pour des échantillons macroscopiques, il est préférable, lorsque cela est possible d'utiliser l'indentation de Vickers (chapitre 3.2.5) ou d'autres méthodes (chapitre 1.1.3). Dans le cas présent, nous utilisons les formules dites de Lawn et de Laugier, adaptées à une géométrie de pointe Berkovich pour calculer la ténacité (chapitre 2.4.1) [Cuadrado, 2012 ; Schiffmann, 2011]. D'après [Cuadrado, 2012], l'équation de Laugier est adaptée aux fissures de type Palmqvist tandis que celle de Lawn est plus adaptée aux fissures half-penny (chapitres 2.4.1 et 2.4.2).

L'étude des images MEB des empreintes à la fois sur la surface polie mécaniquement et sur la surface traitée par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  a permis la mesure des fissures créées. Les résultats présentés dans le tableau 3.4 montrent la moyenne des mesures. Une large différence de résultats peut être reconnue entre les deux équations : l'équation de Laugier conduit à de plus grandes valeurs de la ténacité par rapport à celles obtenues avec l'équation de Lawn. Nous avons déjà observé ceci sur un autre matériau  $\text{PtAs}_2$  [Tschauner, 2013]. Les mesures ont montré que, indépendamment de l'équation appliquée,  $K_{Ic}$  est 10-20% plus grand lorsque la surface de l'échantillon est densifiée. En d'autres mots, les fissures se propagent plus loin lorsque la surface est traitée par le faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  (la couche densifiée est absente) que lorsque la surface est polie mécaniquement. Ceci implique que la valeur de  $K_{Ic}$  pour le matériau dense devrait dépasser celle du matériau poreux de plus de 10-20%. En effet, la profondeur des tests de nanoindentations est de 1600 nm (Figure 3.10 a et b) soit plus de 4 fois la profondeur estimée pour la partie densifiée/ réparée, inférieure à 400 nm.

D'après le tableau 3.4, nous observons que, pour l'équation de Lawn, nous obtenons une plus petite différence entre les valeurs de  $K_{Ic}$  pour les différents états de la surface. C'est probablement parce que dans l'équation de Laugier, nous utilisons  $a$  et  $l$  et pas uniquement  $c$ . Comme cela a été expliqué dans la partie 2.4.1.6,  $a$  correspond à la longueur moyenne de la diagonale de l'empreinte,  $l$  est la longueur moyenne des fissures et  $c$  est la somme des deux (se reporter notamment à la figure 2.14). Les valeurs de  $l$  mesurées pour la surface polie mécaniquement sont donc plus petites, expliquant en partie la plus grande différence de  $K_{Ic}$  entre les deux surfaces lorsqu'on utilise l'équation de Laugier. Nos mesures montrent que  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  associe une grande dureté à une grande ténacité, comparable à celle d'autres matériaux tels que  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiC}$ , considérés comme des matériaux structuraux prometteurs [Krstic,

2012 ; Park, 2002 ; Hosemann, 2013]. Il faut cependant reconnaître que les données disponibles obtenues par nanoindentation pour  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et  $\beta$ -SiC sont limitées et non cohérentes, comme nous le voyons dans le tableau 3.4. De plus, les auteurs de ces articles n'utilisent généralement qu'une seule méthode d'indentation. Par exemple, dans l'article de [Park, 2002], la ténacité obtenue en utilisant un indenteur de Vickers est de 2.1 MPa·m<sup>1/2</sup> (voir le tableau 3.5), mais celle obtenue avec un indenteur Berkovich est de 5.7 MPa·m<sup>1/2</sup>. La même équation, celle de Lawn, est appliquée dans les deux cas, en adaptant les coefficients géométriques aux différences de géométrie des indenteurs. Le résultat avec l'indenteur de Vickers est 2 fois plus petit, mais il n'est pas possible de connaître les raisons de cette différence avec les informations de l'article. Enfin, l'influence de la qualité du matériau produit dans ces travaux ne peut pas être évalué. Ainsi, une variation de  $K_{Ic}$  entre 1.6-5.9 MPa·m<sup>1/2</sup> est reportée pour un unique échantillon  $\beta$ -SiC par [Hosemann, 2013] démontrant combien les caractéristiques de géométrie, d'orientation et de texture du matériau influent fortement sur cette propriété de ténacité.

Tableau 3.4 : Ténacité  $K_{Ic}$  de l'échantillon poreux  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> avec  $p=0.14(4)$  à partir des tests de nanoindentation. Ces valeurs sont comparées avec celles publiées dans la littérature pour des matériaux de références ( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\beta$ -SiC).

Composés	$\eta$ -Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> poreux $p=0.14$	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -SiC
$K_{Ic}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> ) équation de Lawn	3.2(7) <sup>a</sup> 3.5(7) <sup>b</sup>	1.8(7) <sup>d</sup>	5.7(1.5) <sup>c</sup> 1.6-5.9 <sup>e</sup>
$K_{Ic}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> ) Équation de Laugier	6.9(1.3) <sup>a</sup> 8.5(1.3) <sup>b</sup>	1.0 <sup>f</sup>	3.5(4) <sup>g</sup>

<sup>a</sup> cette thèse, après avoir traité la surface par faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>;

<sup>b</sup> cette thèse, après avoir poli mécaniquement la surface;

<sup>c</sup>  $\beta$ -SiC polycristallin obtenu par procédé CVD, des fissures de type radiale et médiane ont été assumées [Park, 2002] ;

<sup>d</sup> valeurs pour des films SiN<sub>x</sub>:H sans contrainte, obtenus via PECVD. Les nanoindentations sont réalisés avec un indenteur coin-cube en diamant [King, 2010];

<sup>e</sup> échantillon obtenu par déposition chimique en phase vapeur à lit fluidifié (FB-CVD). Pour rendre la comparaison possible, les données originales ont été recalculé en utilisant le facteur géométrique  $\xi_R=0.026$  au lieu de 0.016 [Hosemann, 2013] ;

<sup>f</sup> la plus haute valeur obtenue pour des films Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma [Huang, 2014] ;

<sup>g</sup> l'unique travail où cette équation est utilisée pour un indenteur de Vickers [Zhang, 2012] ;

### 3.2.5 Indentation de Vickers : Mesures de $H_V$ et de $K_{Ic-if}$

Une des méthodes standardisées pour mesurer la dureté est la mesure par indentation de Vickers. Cette méthode est aussi plus fiable, comparée aux tests par nanoindentation, pour mesurer  $K_{Ic-if}$ . Cette méthode est aussi mieux documentée pour d'autres matériaux tels que  $\beta$ - $Si_3N_4$  et  $\beta$ -SiC, même si l'utilisation de l'indentation pour calculer la ténacité d'un matériau est sujette à controverse dans la littérature [Morrell, 2006 ; Quinn, 2007]. Comme nous l'avons déjà mentionné (chapitres 1.3.3, 2.4.1 et 2.4.2), pour des échantillons de petites tailles (ici 1 mm de diamètre) et obtenus en quantité limitée (synthèse HP-HT), l'indentation de Vickers est une méthode appropriée à la mesure de la dureté et fiable dans le cas de ténacité.

Nous avons effectué de nombreuses indentations sur le matériau, pour des charges allant de 0.098 N (10 g) à 9.8N (1kg) (figure 3.11). La longueur des diagonales  $a$  et des fissures  $l$  a été mesurée grâce aux images MEB. Les formules utilisées pour déterminer la dureté de Vickers et la ténacité, la formule de [Shetty, 1985], sont présentées en 2.4.2 (équations 2.13 et 2.16).

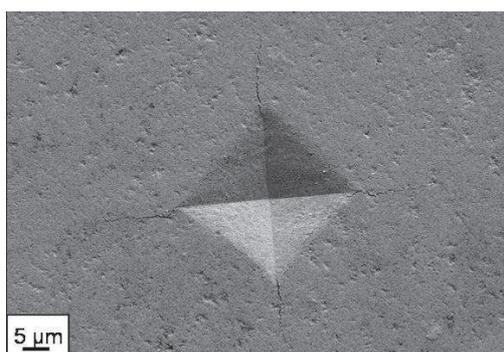


Figure 3.11 : Image MEB d'une indentation de Vickers sur la surface traitée par faisceau d'ions  $Ar^+$  de  $\eta$ - $Ta_2N_3$ , produite avec une charge appliquée par l'indenteur,  $F = 9.8$  N.

Sur la Figure 3.12, la moyenne des valeurs de  $H_V$  obtenues à une même charge est présentée. Il y a entre deux et quatre mesures réalisées par charge. Pour les petites charges, nous observons un degré certain de dispersion des mesures de  $H_V$ . L'effet de taille d'indentations n'est que modérément observé. La comparaison des résultats obtenus sur la surface polie mécaniquement de l'échantillon montre le même degré de dispersion que ceux réalisés sur la surface traitée par faisceau d'ions  $Ar^+$ . Au dessus de 4 N, la valeur de la dureté se stabilise et on obtient  $H_V = 16.0(2)$  GPa pour les deux types de surface. Cette valeur est utilisée par la suite dans le calcul de  $K_{Ic-if}$ .

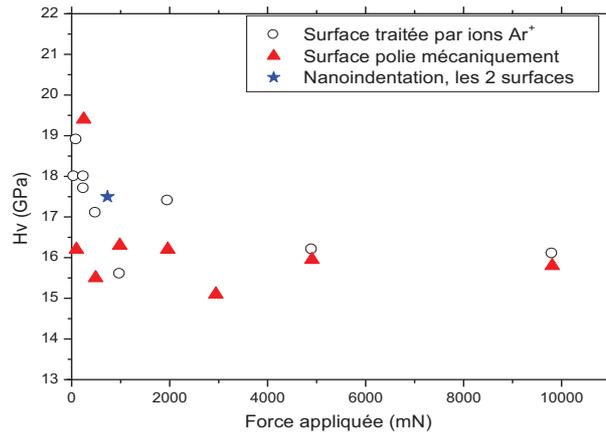


Figure 3.12 : Dureté de Vickers pour l'échantillon  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> en fonction de la charge appliquée et de l'état de la surface.

En assumant le modèle de l'équation du bilan d'énergie présenté dans la partie 2.4.2.2 et que  $\langle a \rangle$  tend vers l'infini, nous pouvons calculer la valeur dite de la « vraie dureté »,  $H_v^{\text{true}}$ , qui est indépendante de la charge appliquée à l'indentation. La dépendance montrée dans la figure 3.13 où la charge est représentée en fonction de la longueur des diagonales est utilisée pour obtenir  $a_3 = 8.277 \text{ mN}/\mu\text{m}^2$ , le coefficient  $a_3$  correspondant à la déformation plastique indépendant de la charge (équation 2.14). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, nous pouvons donc recalculer  $H_v^{\text{true}} = 1.8544 \times a_3$  soit 15.3(1.7) GPa. Cette valeur est indépendante de la charge et en accord avec les résultats précédents.

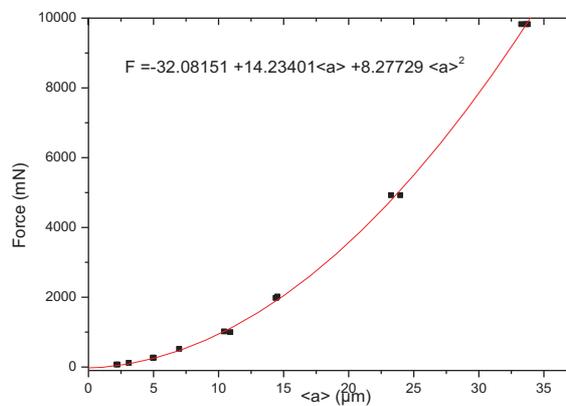


Figure 3.13 : Mesures de la longueur des diagonales des empreintes Vickers en fonction de la charge appliquée. Une équation du 2<sup>nd</sup> degré est utilisée pour modéliser le résultat, le coefficient du second degré correspond à  $a_3$ .

Nous cherchons maintenant à estimer  $H_v$  pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> dense, sans porosité. De la même manière que précédemment, nous utilisons l'expression  $H = H_0 e^{(-bp)}$  pour estimer la valeur de la dureté du matériau dense. En prenant  $b = 3$  et  $H_v = 16 \text{ GPa}$ , nous obtenons  $H_{v0} = 24(3) \text{ GPa}$ . Cette valeur de la dureté de Vickers est en accord avec la valeur obtenue pour l'estimation de la dureté du matériau dense par la nanoindentation de 27.9 GPa car, comme

nous l'avons dit, il existe pour  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  un effet modéré de la taille de l'indentation. En choisissant un  $b$  moyen de 5, nous prévoyons une dureté du matériau dense et polycristallin  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  de 32(7) GPa. Ce choix de  $b$  et l'estimation de  $H_{v0}$  qui en découle, sont corroborés par l'analyse des données disponibles pour  $\delta\text{-TaN}$  qui est le matériau le plus dur de la famille des mononitrides de métaux de transition. Politis et Rejman [Politis, 1978] obtiennent entre 25 et 30 GPa suivant la composition, pour des échantillons denses  $\delta\text{-MN}$  ( $M = \text{Ta}, \text{Nb}$ ). Yusa *et al.* [Yusa, 2014] mesurent pour un échantillon  $\delta\text{-TaN}$  poreux ( $p = 0.05$ ), une dureté de  $H_v = 20.9$  GPa. Si nous utilisons cette valeur de  $H_v$  et pour la dépendance de la porosité la constante  $b = 5$ , nous obtenons pour  $\delta\text{-TaN}$  dense,  $H_{v0} = 27$  GPa, qui est bien dans le même ordre de grandeur que le résultat de Politis et Rejman [Politis, 1978]. Cette valeur estimée de la dureté de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  dense de 32(7) GPa est aussi similaire à celle de  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  (supérieur à 30 GPa) [Dzivenko, 2009] et du même ordre de grandeur que celle de  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  (33-37 GPa) [Jiang, 2001].

Les fissures se formant pendant les tests d'indentation de Vickers ont été utilisées pour obtenir la ténacité  $K_{\text{Ic-if}}$  de notre échantillon de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$ . Sur la figure 3.11, on voit l'empreinte laissée par la pointe de l'indenteur de Vickers sur le matériau produit avec une force appliquée de 9.8 N. Les fissures émanant des coins des empreintes d'indentation sont visibles dans le matériau. Aux plus petites charges, la formation de fissures n'a pas toujours eu lieu.

Plusieurs formules sont développées pour tirer la ténacité  $K_{\text{Ic-if}}$  des longueurs des fissures provenant des coins des empreintes. Elles dépendent de la géométrie de l'indenteur utilisé pour les indentations et de la géométrie des fissures sous la surface du matériau. Dans notre cas, il a fallu d'abord déterminer si la géométrie des fissures sous la surface est de type Palmqvist ou de type half-penny. Miyazaki *et al.* [Miyazaki, 2010] ont trouvé que le rapport  $c/a > 2$  indique des fissures de type half-penny,  $a$  étant la longueur de la demi-diagonale,  $l$  la longueur de la fissure du bout de la pointe de l'indentation à la fin de la fissure et  $c$  est définie par  $c = l+a$ . Lube *et al.* [Lube, 2001] donnent comme valeur  $c/a < 1.8$  pour les fissures Palmqvist en précisant qu'entre les valeurs 1.8 et 2.2 ( $1.8 < c/a < 2.2$ ), la géométrie des fissures est incertaine.

Dans le présent travail, les longueurs des diagonales et des fissures mesurées grâce aux images MEB montrent que le rapport  $c/a$  est toujours inférieur ou égal à 1.5 lorsque la surface est traitée par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  et inférieur ou égal à 2 lorsque la surface est polie mécaniquement. Les fissures observées dans notre échantillon de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  sont probablement de type Palmqvist. Pour le calcul de  $K_{\text{Ic-if}}$ , nous avons utilisé la formule adaptée à ce type de

fissures qui est celle de Shetty (chapitre 2.4.3) parce qu'elle nécessite, en dehors de la longueur des fissures, de la dureté et de la charge appliquée au matériau, de connaître uniquement le coefficient de Poisson du matériau étudié. Nous utilisons les résultats obtenus pour les charges de 5 N et 10 N pour calculer la moyenne de  $K_{Ic-if}$ , car la dureté ne change plus pour ces charges. Pour la surface traitée par faisceau d'ions  $Ar^+$ , nous obtenons  $K_{Ic-if} = 4.7(2) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ . Ce résultat est identique à celui de la surface mécaniquement polie de  $4.5(2) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$ . Cette valeur correspond, de manière surprenante, à la moyenne entre les valeurs obtenus par les équations de Laugier et de Lawn, provenant de la nanoindentation. Nous comparons nos valeurs pour  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  avec celle de la littérature (tableau 3.5) pour  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ou  $\beta\text{-SiC}$ , considérés dans la littérature comme des matériaux résistants à la propagation des fissures. Ces matériaux ont la même forme de cristallites allongée en aiguille (wiskers) que notre matériau et pour cette raison, une haute  $K_{Ic-if}$ . Nous voyons que notre matériau possède une ténacité similaire à celle des matériaux de référence. Nous nous attendons aussi à une valeur de la ténacité supérieure dans le cas de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  dense. On peut s'attendre à un tel résultat car nous pouvons extrapoler à partir de l'observation de la ténacité plus élevée pour le matériau partiellement densifié reconnu dans l'examen par nanoindentation (section 3.3)

Tableau 3.5 : Ténacité  $K_{Ic-if}$  de l'échantillon poreux  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  avec  $p = 0.14(4)$  à partir des tests de dureté de Vickers aux charges de 5 et 10 N. Ces valeurs sont comparées avec celles publiées dans la littérature pour des matériaux de référence ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-SiC}$ , et leurs composites).

Composés	$\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$ poreux $p=0.14$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Densifié	$\beta\text{-SiC}$ Densifié	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ matériaux composites
$K_{Ic-if} \text{ (MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	4.7(2) <sup>a</sup> 4.5(2) <sup>b</sup>	5.2 <sup>c1</sup> 5.2-7.1 <sup>d1</sup> 3-12 <sup>e</sup>	6.6(4) <sup>f</sup> 2.1 <sup>g</sup> 2.9-4.5 <sup>h</sup>	5.4-5.8 <sup>c2</sup> 4.3-5.4 <sup>d2</sup> 5.0-6.2 <sup>i</sup>

<sup>a</sup> cette thèse, après avoir traité la surface par le faisceau d'ions  $Ar^+$  ;

<sup>b</sup> cette thèse, après avoir poli mécaniquement la surface ;

<sup>c1</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pressé à chaud et fritté avec 5 wt.% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et <sup>c2</sup> avec rajout de 8 wt.% de SiC [Balog, 2007] ;

<sup>d1</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pressé à chaud et fritté avec des oxydes de terre rare  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) et <sup>d2</sup> avec rajout de 5vol.% de SiC [Tatarco, 2011] ;

<sup>e</sup> dispersion des valeurs rapportées par l'état de l'art [Krstic, 2012] ;

<sup>f</sup>  $\beta\text{-SiC}$  complètement dense avec 10 wt.% de  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  par frittage flash, des fissures de type radiale et médiane ont été assumées [Yi, 2013] ;

<sup>g</sup>  $\beta\text{-SiC}$  polycristallin, obtenu par CVD, des fissures de type radiale et médiane ont été assumées [Park, 2002] ;

<sup>h</sup>  $\beta\text{-SiC}$  pressé à chaud et fritté avec 9 wt.% de  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  suivi par des recuits à différentes températures, des fissures de type radiale et médiane ont été assumées [Kovalcikova, 2009] ;

<sup>i</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  pressé à chaud avec  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3$ , additifs frittés [Zemanova, 2002] ;

### 3.2.6 Conclusion

Les propriétés mécaniques d'un échantillon monolithique de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  ayant une porosité de 0.14 ont donc été étudiées et les valeurs pour le même matériau, mais dense, ont été obtenues ou estimées. Elles permettent d'affirmer que  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  est un matériau rigide avec de grands modules d'élasticité, dur et très tenace. Le module de cisaillement de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  est estimé entre 124 et 144 GPa. Comme limite basse attendue pour la valeur de la dureté de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  dense, nous avons estimé  $H_v = 24$  GPa. La ténacité est au moins de  $4.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . La propriété de self-healing qui densifie le matériau par polissage mécanique fait de celui-ci un matériau céramique unique et très intéressant. De nombreuses applications industrielles sont envisageables, notamment si des voies de synthèse de revêtements adhérents sont découvertes.

### 3.3 $\text{Zr}_7\text{N}_9$ et $\text{Hf}_7\text{N}_9$

Dans cette partie, nous rapportons la synthèse de nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium encore non présentés dans la littérature, leur composition ainsi que leurs propriétés mécaniques. Nous considérons les diagrammes de phase Pression-Température des systèmes Zr-N et Hf-N où l'azote est présent en excès (*e.g.*  $\text{N} \gg \text{M}$ , avec  $\text{M} = \text{Zr}$  ou  $\text{Hf}$ ) et résumons les articles sur l'existence de composés dans chaque système dans la figure 3.14. Les composés existant à  $P = 1$  atm sont des mononitrures ayant une structure cubique de type NaCl,  $\delta\text{-ZrN}$  et  $\delta\text{-HfN}$ . A des pressions de 12 GPa et des températures de  $1500^\circ\text{C}$ , des composés cubiques de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$ ,  $\text{c-Zr}_3\text{N}_4$  et  $\text{c-Hf}_3\text{N}_4$ , ont été découverts par [Zerr, 2003], (voir le chapitre 1, notamment 1.1.3). Le diagramme de stabilité théorique, déjà présenté dans la figure 1.2 [Kroll, 2003] et les informations expérimentales disponibles sur la température et la pression de synthèse des composés de type  $\text{Th}_3\text{P}_4$  sont comparés dans la figure 3.14. Nous avons examiné la littérature à propos de la région pression-température située entre celles des deux composés  $\text{c-M}_3\text{N}_4$ , et trouvé qu'il y a peu d'informations sur l'existence de composés entre les pressions les plus basses reportées où les composés cubiques ( $\text{c-Zr}_3\text{N}_4$  et  $\text{c-Hf}_3\text{N}_4$ ) sont formés et les pressions supérieures à la pression atmosphérique normale (voir le chapitre 1.1.3.2). Nous avons donc réalisé des expériences de synthèse dans cette région de pression et température et trouvé de nouveaux composés, des nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium, que nous avons étudié. Nous avons donc déterminé la structure cristalline et la

composition chimique et l'état d'oxydation des cations métalliques. En effet, les métaux de transition, Zr et Hf, sont dans un état d'oxydation +3 dans le cas des mononitrides (l'état d'oxydation de l'azote est -3), et on note que, pour respecter la neutralité électrique, les composés cubiques formés à hautes pressions ont leurs cations métalliques (Zr et Hf) dans un état d'oxydation +4 (voir 3.3.3.3). Finalement, nous avons mesuré les propriétés mécaniques de dureté et de ténacité ainsi que les modules élastiques des nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium.

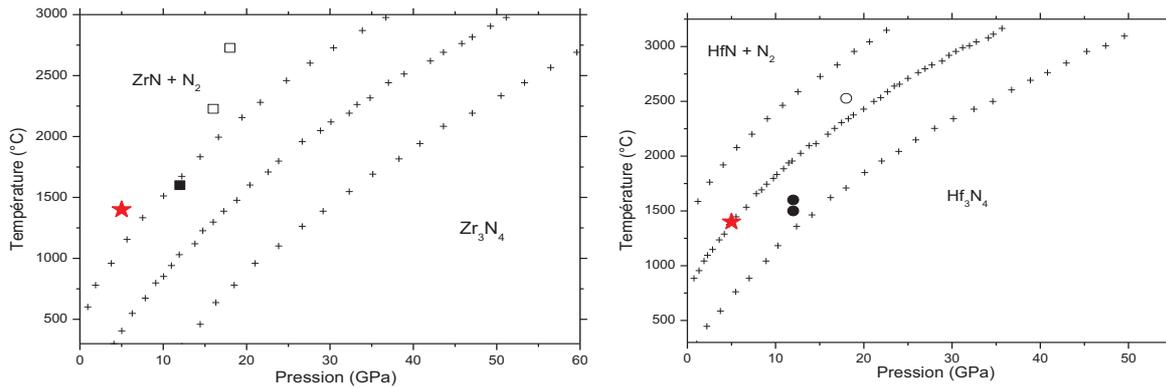


Figure 3.14 : Diagrammes de phase théoriques [Kroll, 2003 et 2004] des composés chimiques binaires à base des éléments Zr-N et Hf-N respectivement à gauche et à droite, en fonction de la pression et de la température, voir chapitre 1.1.3, notamment la figure 1.2. L'étoile indique les conditions des synthèses de cette thèse.

### 3.3.1 La synthèse des échantillons à hautes pression et température

Les échantillons ont été synthétisés dans la presse multi-enclumes localisée au laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand. La presse est décrite dans le chapitre 2.1. Ils ont été synthétisés à une pression de 5 GPa et une température de 1400°C (figure 3.14). Les précurseurs sont les poudres nanocristallines  $n\text{-Zr}_3\text{N}_{4+x}$  (expérience 148) et  $n\text{-Hf}_3\text{N}_{4+x}$  (expérience 149), synthétisées précédemment par ammonolyse [Li, 2005]. Pour la composition chimique, le  $x > 0$  indique que la quantité d'azote est, par rapport à la quantité théorique attendue, supérieure. Les concentrations d'autres éléments (O, C, H) sont infimes. La taille des cristaux de  $n\text{-Zr}_3\text{N}_{4+x}$  et de  $n\text{-Hf}_3\text{N}_{4+x}$ , estimée à partir des mesures par diffraction de rayons X, est inférieure à 2 nm [Li, 2005]. C'est seulement 4 fois supérieur à la taille de la maille primitive (type NaCl, déformé en une symétrie rhomboédrique). La taille des grains qui sont des agglomérats de nanocristaux est d'environ 200 nm. La taille des cristallites, quant à elle, n'a pas pu être mesurée à partir des images MEB [Li, 2005].

Les poudres de  $n\text{-Zr}_3\text{N}_{4+x}$  et de  $n\text{-Hf}_3\text{N}_{4+x}$  ont chacune été compactées dans des capsules de platine pour protéger l'échantillon des matériaux riches en oxygène présent dans les pièces de l'assemblage haute pression de la presse multi-enclumes (voir chapitre 2.1). Avant la

synthèse, ces capsules faisaient respectivement 3.2 mm (expérience 148) et 3.3 mm (expérience 149) de longueur, pour un diamètre de 2 mm. Lorsque que la pression choisie est atteinte, le système est porté à une température de 1400°C pour 10 minutes (voir figure 2.6). Après la synthèse, les deux capsules, récupérées aux CNTP, ont une hauteur d'environ 2 mm, de diamètre <1.5 mm. Pour ouvrir la capsule et obtenir le produit de la synthèse, nous avons utilisé un papier abrasif (SiC) à gros grains pour polir mécaniquement jusqu'au moment où la surface de l'échantillon apparaît. Là, on diminue progressivement la taille des grains du papier abrasif, puis on utilise la pâte diamantée jusqu'à obtenir une surface lisse et plate (figure 3.15).

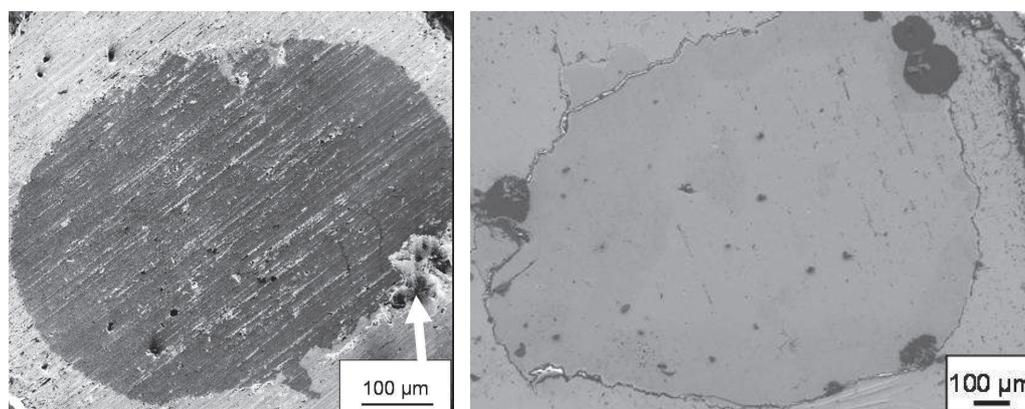


Figure 3.15 : Images MEB : à gauche, la surface du nouveau nitrure de zirconium (expérience 148) après ouverture de la capsule et polissage mécanique avec du papier abrasif SiC, à droite celle du nouveau nitrure d'hafnium (expérience 149) polie à la pâte diamantée jusqu'à la plus petite taille de grains de  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ . La flèche sur l'image de l'échantillon 148 indique une zone où l'échantillon a été volontairement fracturé pour obtenir de la matière pour la caractérisation par diffraction de rayons X. A cet endroit, nous avons aussi pu examiner la forme des cristaux du nouveau nitrure de zirconium sur les images MEB collectées à un grandissement plus important (voir partie 3.3.3.2).

### 3.3.2 Affinement de la structure

#### 3.3.2.1 Analyse par diffraction de rayons X

Les échantillons des nitrures que nous avons synthétisés, ont été examinés par diffraction de rayons X (DRX) sur la source Petra III, ligne 2.b, du synchrotron d'Hambourg, DESY (voir chapitre 2.2.1). La longueur d'onde utilisée est  $\lambda = 0.2893 \text{ \AA}$ . Les échantillons mesurés sont de petits morceaux enlevés à l'échantillon principal (figure 3.15) et placés à l'intérieur d'une cellule à enclume de diamant, pour dans notre cas, permettre le bon alignement de l'échantillon avec le faisceau de rayons X et le maintien de la distance échantillon-détecteur. Ils ont une taille de moins de 50  $\mu\text{m}$ . Des mesures DRX ont été faites pendant 20 à 60 secondes avec un balayage de l'échantillon par rapport au faisceau et des oscillations de  $5^\circ$

maximum par rapport à l'axe vertical du montage pendant la mesure pour augmenter la statistique.

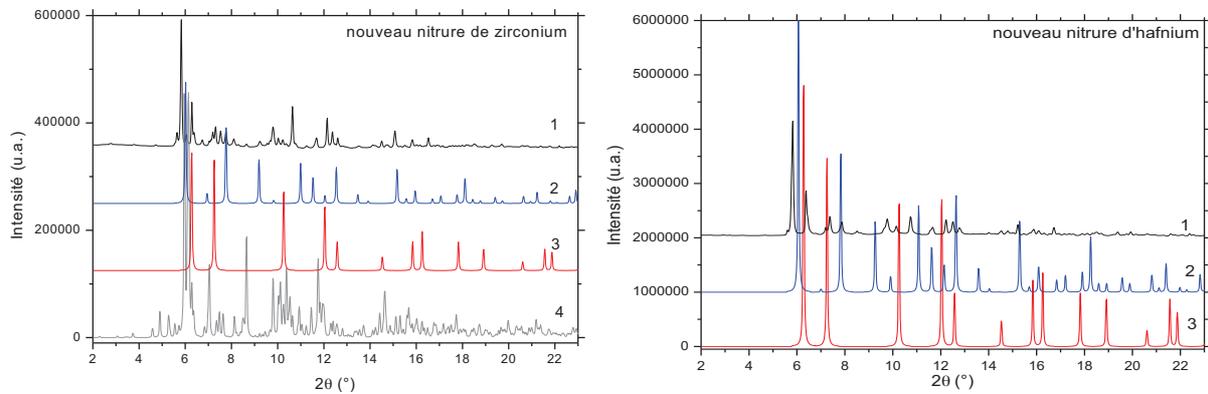


Figure 3.16 : diagramme de diffraction des rayons X obtenu après synthèse pour les échantillons à base de zirconium et d'hafnium (courbes n°1). Pour le nouveau nitrure de zirconium, ce diagramme est comparé avec 2 : c- $Zr_3N_4$ , 3 : ZrN et 4 : o- $Zr_3N_4$ . Pour le nouveau nitrure d'hafnium, avec 2 : c- $Hf_3N_4$  et 3 : HfN.

En observant les diagrammes de diffraction de rayons X de la figure 3.16, nous pouvons voir que les nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium synthétisés dans ce travail sont analogues, supposant une structure cristalline similaire. De plus, ces diagrammes ne correspondent pas aux diagrammes pour les phases cubiques c- $Zr_3N_4$  et c- $Hf_3N_4$ , ni aux phases  $\delta$ -ZrN,  $\delta$ -HfN et o- $Zr_3N_4$ . Nous avons également vérifié qu'ils ne correspondaient pas à des oxynitrures d'hafnium ou de zirconium, ni à des phases contenant du platine, utilisée comme matériau pour la capsule. Ceux sont donc des composés non reportés dans la littérature mais juste mentionné, dans le cas du système Zr-N, dans un résumé de conférence [Dzivenko, 2010]. En nous basant sur ces résultats préliminaires de Dzivenko *et al.* [Dzivenko, 2010] qui suggèrent une structure cristalline de type  $Ca_3Ti_4O_9$ , nous avons pu confirmer pour l'échantillon 148, une structure cristalline monoclinique ( $a \neq b \neq c$  et  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ), requérant la composition chimique suivante :  $Zr_7N_9$ . L'affinement de la structure cristalline a été réalisée en utilisant le programme Maud [Lutterotti, 2007] et les résultats sont montrés dans la figure 3.17. Les paramètres obtenus pour la structure sont résumés dans le tableau 3.6. Le facteur d'agitation thermique est gardé nul. Le taux d'occupation et le facteur de qualité  $R_{Bragg}$  est donné. Il n'y a pas de seconde phase. La position des cations (Zr) est donnée dans le tableau 3.7. La position des anions n'est pas affinée parce qu'ils influent peu sur l'intensité et la position des pics puisque les atomes de zirconium contribuent beaucoup plus à la diffraction que les atomes d'azote. Pour les atomes d'azote, nous avons gardé les mêmes positions que celles des atomes d'oxygène dans la structure  $Ca_3Ti_4O_9$ . Dans le cas

d'une structure symétrique (par exemple cubique ou rhomboédrique), la tentative de trouver les positions des anions pourrait réussir [Dzivenko, 2007], mais dans le cas d'une structure monoclinique, le résultat ne sera pas fiable.

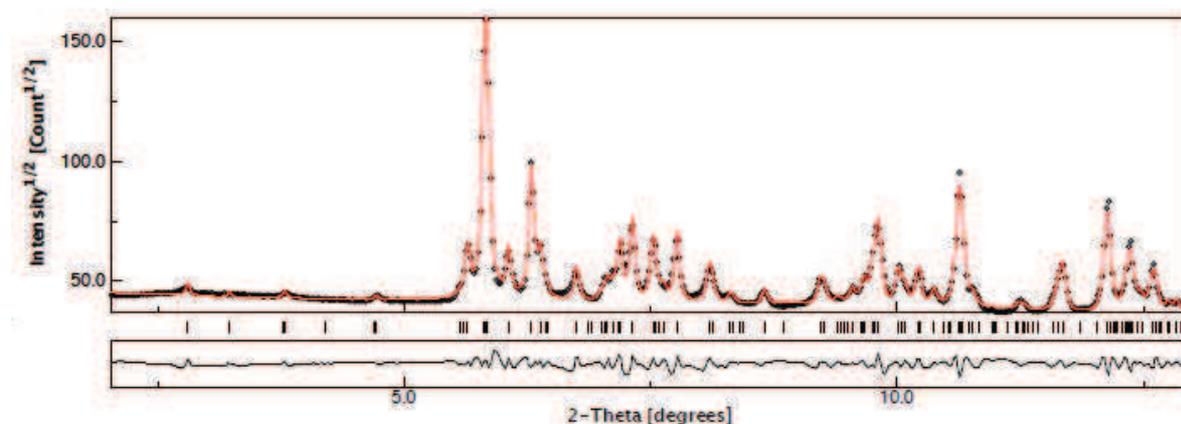


Figure 3.17 : Diagramme de diffraction RX de  $Zr_7N_9$ , en noir les points expérimentaux, en rouge la courbe théorique calculée par la méthode de Rietveld avec le logiciel Maud. En dessous la ligne de différence entre la structure observée expérimentalement et celle calculée (même échelle d'intensité).

Nos résultats sont en adéquation avec ceux obtenus précédemment par [Dzivenko, 2010] et publiés seulement dans un résumé (voir figure 3.17 et tableau 3.6). Ils n'ont cependant pas reporté les coordonnées des atomes et proposent une composition chimique  $\zeta\text{-Zr}_3\Box_{0.11}\text{N}_4$  avec des lacunes qui, comme nous le verrons par la suite, n'est pas vérifiée.

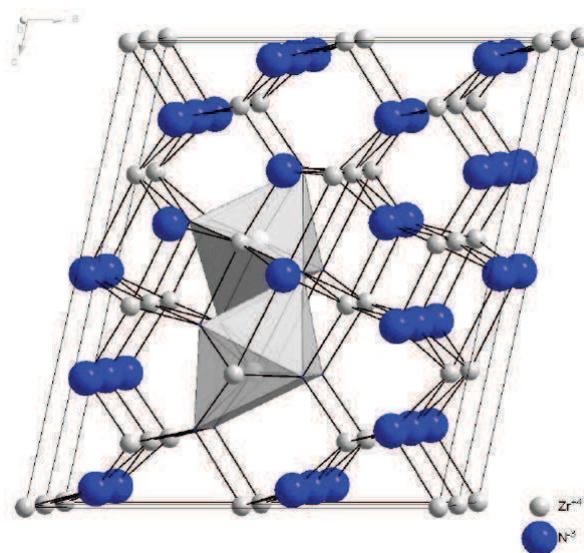
Tableau 3.6 : Paramètres de maille et masse volumique des échantillons  $Zr_7N_9$  et  $Hf_7N_9$ , groupe d'espace 12 (1) (C12/m1) et le facteur de qualité  $R_{\text{Bragg}}$ .

	$Zr_7N_9$		$Hf_7N_9$
	[Dzivenko, 2010]	Cette thèse	Cette thèse
$a$ (Å)	10.565(5)	10.551(1)	10.400(2)
$b$ (Å)	3.125(1)	3.120(0.4)	3.094(2)
$c$ (Å)	12.150(6)	12.141(2)	12.226(2)
$\beta$ (°)	102.76(3)	102.79(1)	102.43(3)
Volume de la maille élémentaire (Å <sup>3</sup> )	391.234	389.760	384.183
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.49	6.515	11.890
$R_{\text{Bragg}}$ (%)		3.2	10.4

Tableau 3.7 : Position des atomes de zirconium et d'azote dans la maille élémentaire de  $Zr_7N_9$ 

Atome	X	Y	Z	Taux d'occupation
Zr1	0	0	0	1.0
Zr2	0.5652(8)	0	0.2788(6)	1.0
Zr3	0.233(2)	0	0.823(1)	0.47
Zr4	0.147(1)	0	0.550(1)	1.0
N1	0.198	0	0.390	1.0
N2	0.127	0	0.159	1.0
N3	0.0980	0	0.7200	1.0
N4	0.3690	0	0.0440	1.0
N5	0.5000	0	0.5000	1.0

La structure du nouveau nitrure est décrite par le groupe d'espace  $C12/m1$  ( $n^\circ 12$ ) et sa représentation éclatée utilisant le modèle des sphères dures est montrée dans la figure 3.18. C'est une structure cristalline centrosymétrique. Ceci confirme les observations réalisées par spectroscopie Raman (voir la partie 3.3.3.1).

Figure 3.18 : La structure cristalline de  $Zr_7N_9$ , sur le modèle de  $Ca_3Tl_4O_9$ .

Nous avons cherché la structure cristalline du nouveau nitrure d'hafnium, en suivant le même protocole expérimental que pour le nitrure de zirconium. Les composés binaires à base d'hafnium ont tendance à posséder la même structure cristalline mais avec des paramètres de maille et/ou un volume inférieur à ceux des composés à base de zirconium. Pour cette raison, la même structure cristalline monoclinique, avec des paramètres de maille similaires est donc attendue pour l'échantillon 149. C'est pourquoi la structure  $Ca_3Tl_4O_9$  a aussi été utilisée

comme point de départ pour affiner la structure du nouveau nitrure d'hafnium et une solution stable a été trouvée, présentée dans le tableau 3.6 et la figure 3.19. Il a été découvert que le nitrure d'hafnium  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  possède un volume spécifique inférieur à celui du nitrure de zirconium. Seul le paramètre de maille  $c$  est supérieur dans le cas du nitrure d'hafnium par rapport au nitrure de zirconium.

Dans la figure 3.19, nous présentons le meilleur accord obtenu entre le diagramme de diffraction de rayon X du nouveau nitrure d'hafnium et la courbe calculée par la méthode de Rietveld, sans tenir compte, comme pour le nitrure de zirconium, des anions, atomes d'azote et d'oxygène. Chaque pic du diagramme de diffraction RX expérimental correspond à un pic calculé par la méthode de Rietveld, même s'il existe des différences d'intensité pour certains pics, ce qui résulte en un facteur de qualité de Bragg,  $R_{\text{Bragg}} = 10.4\%$ , plus important que celui du nitrure de zirconium ( $R_{\text{Bragg}} = 3.2\%$ ) (se référer au tableau 3.6). Le tableau 3.8 donne la position des atomes d'hafnium dans la maille élémentaire montre de nouveau les similarités entre les échantillons de zirconium et d'hafnium.

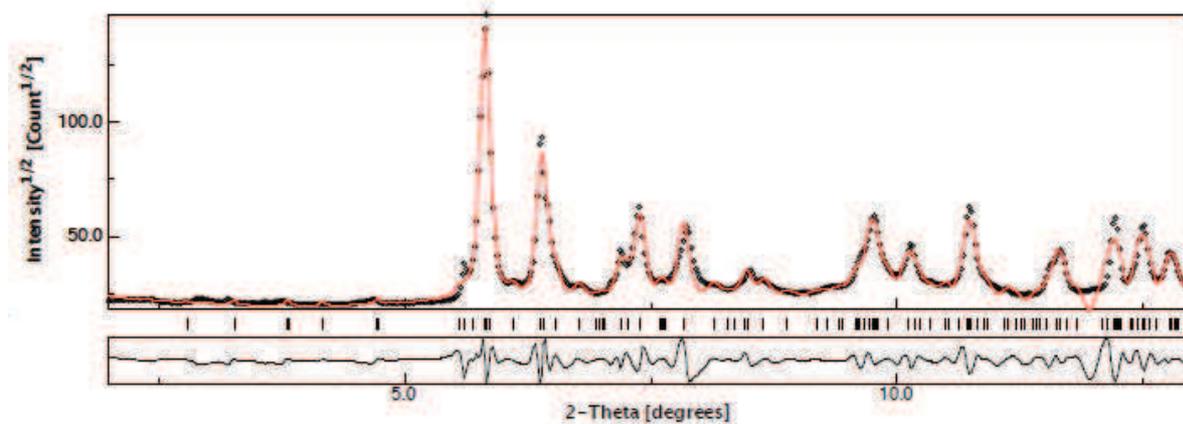


Figure 3.19 : Diagramme de diffraction RX de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , en noir les points expérimentaux, en rouge la courbe calculée par la méthode de Rietveld avec le logiciel Maud. En dessous la ligne de différence entre la structure observée expérimentalement et celle calculée (même échelle d'intensité).

Tableau 3.8 : Position des atomes d'hafnium dans la maille élémentaire de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$

Atome	X	Y	Z	Taux d'occupation
Hf 1	0	0	0	1.0
Hf 2	0.562(1)	0	0.302(1)	1.0
Hf 3	0.295(1)	0	0.862(1)	0.47
Hf 4	0.155(1)	0	0.600(1)	1.0

### 3.3.2.2 Vérification de la structure par l'utilisation du principe de Le Chatelier

Nous pouvons vérifier qualitativement notre solution de la structure cristalline obtenue pour nos nouveaux nitrures par la comparaison suivante des masses volumiques : Le rapport des masses volumiques pour des nitrures binaires basés sur Zr et Hf connus ayant la même structure cristalline et la même composition chimique est autour de 2. Par exemple, pour les mononitrures, on obtient  $\rho_{(\text{HfN})} \sim 1.83 \rho_{(\text{ZrN})}$ . Une mesure plus précise de ces rapports pour différents matériaux est donnée dans le tableau 3.9. La valeur obtenue pour le rapport des masses volumiques de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  obtenues par la méthode de Rietveld est en accord avec les rapports des autres composés. Cependant, cette procédure n'est basée que sur l'observation expérimentale et n'est confirmée par aucune loi physique et ne peut donc être considérée que comme une indication.

Tableau 3.9 : Comparaison des masses volumiques pour différents couples de composés à base de Zr, Hf et N.

Matériau	HfN / ZrN [Lengauer, 2000 ; Christensen, 1979]	Hf <sub>7</sub> N <sub>9</sub> / Zr <sub>7</sub> N <sub>9</sub> cette thèse	c-Hf <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / c-Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [Zerr, 2003]
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	13.83 / 7.30	11.89/ 6.52	13.06 / 7.16
Rapport des 2 composés	1.829	1.825	1.824

Au contraire, la procédure basée sur le principe de Le Chatelier (chapitre 1.2.2) permet d'estimer la masse volumique des matériaux denses de manière quantitative. Cette méthode nous permettra de borner les valeurs des masses volumiques des nouveaux nitrures.

Nous cherchons à estimer la valeur de la masse volumique de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  à 5 GPa, la pression de synthèse. D'après le principe de Le Chatelier, cette valeur doit se trouver entre les valeurs pour les composés formés aux pressions inférieure et supérieure respectivement. Comme expliqué dans le chapitre 1.2.2, nous comparons des systèmes équivalents, à savoir, les systèmes  $(21 \cdot \text{ZrN} + 3.5 \cdot \text{N}_2)$ , où ZrN est le composé formé à basse pression, et  $(7 \cdot \text{c-Zr}_3\text{N}_4)$ , où c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est le composé formé à plus haute pression et pour notre composé  $(3 \cdot \text{Zr}_7\text{N}_9 + 0.5 \cdot \text{N}_2)$ .

En utilisant l'équation du troisième ordre d'équation d'état de Birch-Murnaghan, on obtient le volume  $V$  à n'importe quelle pression  $P$ , si le module d'isoélasticité et sa dérivée première en pression sont connus. L'équation utilisée est ici simplement rappelée, pour de plus amples explications, on se reportera au premier chapitre.

$$P = 3B_0 f (1 + 2f)^{5/2} \left[ 1 + \frac{3}{2} (B_0' - 4) f \right]$$

Le paramètre sans dimension  $f$  est définie par :

$$f = \frac{\left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1}{2}$$

avec  $V$  le volume à la pression d'intérêt (dans notre cas  $P=5$  GPa) et  $V_0$  le volume à la pression atmosphérique.

D'après [Chen, 2004], nous avons pour ZrN,  $B_0 = 248$  GPa et  $B_0' = 4$  (fixé). Nous obtenons le rapport  $V/V_0 = 0.98081$  à 5 GPa. Cette valeur nous permettra de corriger la valeur du volume par unité de formule de ZrN pour obtenir celle à 5 GPa. Nous trouvons, en utilisant la valeur de la masse molaire et de la masse volumique, un volume de  $2.317 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>/ZrN-unité de formule à pression atmosphérique. Soit une valeur de  $2.27 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>/ZrN-unité de formule à 5GPa. En appliquant la même méthode pour c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, avec  $B_0 = 219$  GPa et  $B_0' = 4.4$ , nous obtenons  $V/V_0 = 0.97849$  et enfin  $7.48 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>/c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-unité de formule à 5 GPa. Pour l'excès de diazote que contiennent les systèmes, nous retenons qu'à une pression de 5.75 GPa, le volume de N<sub>2</sub> est de 28.413 Å<sup>3</sup>/molécule, d'après les valeurs d'Olijnyk [Olijnyk, 1990].

En prenant en compte toutes les valeurs, nous avons trouvé que la différence entre les deux systèmes à 5 GPa, (21·ZrN + 3.5·N<sub>2</sub>) et 7·c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, est inférieure à 9.5%. D'après le principe de Le Chatelier, le volume du système du nouveau nitrure de zirconium (3·Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> + 0.5·N<sub>2</sub>), à 5 GPa est compris entre les volumes des deux autres systèmes, soit dans cette différence de 9.5%. Ceci signifie que la valeur de la masse volumique, obtenue en affinant la structure cristalline de Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub>,  $\rho = 6.515$  g/cm<sup>3</sup>, a une incertitude de mesure inférieure à 9.5%. Pour vérifier cette affirmation, nous utilisons donc  $\rho = 6.515$  g/cm<sup>3</sup>, la valeur de  $B_0$  obtenue par LU (voir 3.3.5) et pour  $B_0'$  la valeur fixe de 4. En appliquant l'équation, nous obtenons  $V/V_0 = 0.9584$ , soit pour Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> un volume de  $18.68 \cdot 10^{-23}$  cm<sup>3</sup>/Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub>-unité de formule à 5 GPa. La valeur (tableau 3.10) obtenue pour le système (3·Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> + 0.5·N<sub>2</sub>) est située entre les valeurs des deux autres systèmes, ce qui signifie que la solution cristalline trouvée ne contredit pas le principe de Le Chatelier et peut de fait être considérée comme validée. Notre valeur du volume du système à 5 GPa se trouve à moins de 1% du système du mononitrure de zirconium, et à environ 9% du système c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cependant, à hautes températures (où la synthèse est réalisée), nous nous attendons à ce que la contribution de l'azote dense au volume de l'ensemble du système soit plus importante que celle des nitrures de zirconium. De

ceci résultera une augmentation de la différence de volume entre les systèmes ( $21 \cdot \text{ZrN} + 3.5 \cdot \text{N}_2$ ) et ( $3 \cdot \text{Zr}_7\text{N}_9 + 0.5 \cdot \text{N}_2$ ) et agit ainsi en faveur du principe de Le Chatelier.

Tableau 3.10 : Comparaison des volumes à 5 GPa pour les 3 systèmes Zr-N à température ambiante

Système	$21 \cdot \text{ZrN} + 3.5 \cdot \text{N}_2$	$3 \cdot \text{Zr}_7\text{N}_9 + 0.5 \cdot \text{N}_2$	$7 \cdot \text{c-Zr}_3\text{N}_4$
$V/V_0$ pour le nitrure	0.98081	0.9584	0.97849
Volume d'une unité de formule du nitrure à $P=1$ atm ( $\text{cm}^3$ )	$2.32 \cdot 10^{-23}$	$19.49 \cdot 10^{-23}$	$7.65 \cdot 10^{-23}$
Volume d'une unité de formule du nitrure à $P=5$ GPa ( $\text{cm}^3$ )	$2.27 \cdot 10^{-23}$	$18.68 \cdot 10^{-23}$	$7.48 \cdot 10^{-23}$
Volume du système à $P=5$ GPa ( $\text{cm}^3$ )	$57.6 \cdot 10^{-23}$	$57.46 \cdot 10^{-23}$	$52.38 \cdot 10^{-23}$

Nous appliquons la même méthode au système Hf-N. Nous utilisons  $\rho = 11.89 \text{ g/cm}^3$ , avec la valeur de  $B_0$  obtenue par LU (voir 3.3.5) et de nouveau,  $B_0'$  fixé à 4. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.11. Cette fois-ci, l'écart entre les deux systèmes, ( $21 \cdot \text{HfN} + 3.5 \cdot \text{N}_2$ ) et ( $7 \cdot \text{c-Hf}_3\text{N}_4$ ), est de 10.5%. D'après le tableau 3.11, nous voyons que la masse volumique de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  proposée par l'affinement de Rietveld ne contredit pas le principe de Le Chatelier et on peut donc considérer que la structure cristalline est validée. Comme pour les systèmes des nitrures de zirconium, la valeur du système ( $3 \cdot \text{Hf}_7\text{N}_9 + 0.5 \cdot \text{N}_2$ ) est plus proche du système du mononitride d'hafnium, à environ 1.5%. Mais, comme discuté avant, la différence peut augmenter à hautes températures où la synthèse est produite.

Tableau 3.11 : Comparaison des volumes à 5 GPa pour les 3 systèmes Hf-N à température ambiante

Système	$21 \cdot \text{HfN} + 3.5 \cdot \text{N}_2$	$3 \cdot \text{Hf}_7\text{N}_9 + 0.5 \cdot \text{N}_2$	$7 \cdot \text{c-Hf}_3\text{N}_4$
$V/V_0$ pour le nitrure	0.98168	0.99578	0.97936
Volume d'une unité de formule du nitrure à $P=1$ atm ( $\text{cm}^3$ )	$2.41 \cdot 10^{-23}$	$19.2 \cdot 10^{-23}$	$7.52 \cdot 10^{-23}$
Volume d'une unité de formule du nitrure à $P=5$ GPa ( $\text{cm}^3$ )	$2.37 \cdot 10^{-23}$	$19.13 \cdot 10^{-23}$	$7.37 \cdot 10^{-23}$
Volume du système à $P=5$ GPa ( $\text{cm}^3$ )	$59.71 \cdot 10^{-23}$	$58.83 \cdot 10^{-23}$	$51.59 \cdot 10^{-23}$

### 3.3.2.3 Composition chimique, mesures préliminaires

Nous avons réalisé une analyse chimique par spectroscopie de rayons X avec nos collègues du département de géosciences de l'université de Mainz. L'échantillon est placé dans une microsonde électronique (Electron Probe Microanalyser, EPMA) équipée avec un MEB. Dans notre cas, une trentaine de points est mesurée, répartie sur l'ensemble de la surface de chaque l'échantillon. En utilisant les mesures faites sur les composés servant à la calibration, nous déterminons à partir des différentes intensités des éléments chimiques présents dans nos composés, le pourcentage massique de chaque élément. Les graphiques de la figure 3.20 présentent le pourcentage atomique de chaque élément, calculé à partir des valeurs des pourcentages en masse et normalisé pour toutes les mesures. Si la masse totale en pourcentage est supérieure à 102% ou inférieure à 98% (soit 100(2) %), les mesures sont considérées comme mauvaises. Par exemple, pour le nouveau nitrure de zirconium, c'est le cas pour les points 2, 5 et 25. Pour le point 2, la zone où il a été fait est à la fois très poreuse et sur le bord de l'échantillon ce qui peut expliquer la variation de ces valeurs par rapport à la moyenne. De possibles sources de déviations significatives sont en effet la porosité de l'échantillon combinée avec la grande différence d'intensité des atomes par absorption.

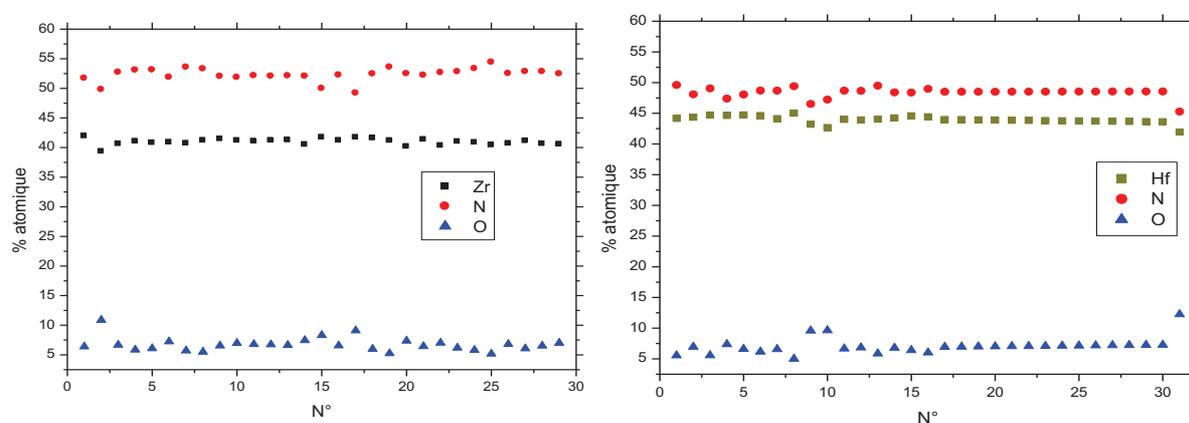


Figure 3.20 : Graphiques représentant le pourcentage atomique normalisé de chaque élément contenu dans les nouveaux nitrures de zirconium (à gauche) et d'hafnium (à droite).

D'après les résultats de l'analyse montrée dans la figure 3.20, l'échantillon de nitrure de zirconium contient en moyenne 41.0(4) at.% de zirconium, 52.3(1.0) at.% d'azote et 6.7(8) at.% d'oxygène. Il y a donc une présence de l'oxygène dans l'échantillon ce qui suggère que l'oxygène se substitue à l'azote pour les positions des anions. La composition chimique de l'échantillon peut être écrite comme  $Zr_{6.25}(N_{0.89}O_{0.11})_9$ . Les incertitudes sur les mesures sont pour Zr : 6.25(0.25), pour N : 0.89(1) et enfin pour O : 0.11(1). Cette façon de

décrire la composition chimique est influencée par les résultats des mesures par diffraction de rayons X et la solution trouvée pour la structure cristalline, décrite ci-dessus.

Pour la composition chimique idéale  $M_7N_9$ , nous obtenons 6 atomes de zirconium ou d'hafnium dans l'état d'oxydation +4 et un dans l'état d'oxydation +3 soit  $M^{4+}_6M^{3+}N^{3-}_9$ . En s'intéressant maintenant à notre formule chimique obtenue expérimentalement pour le nouveau nitrure de zirconium, nous obtenons deux solutions qui supposent toutes deux que la quantité de zirconium est sous estimée. Dans un cas, nous restons dans l'incertitude des mesures, en supposant un unique état d'oxydation du zirconium de +4 et l'existence de lacunes dans les cations:  $Zr_{6.5}\square_{0.5}(N_{0.89}O_{0.11})_9$ , ce qui correspond au comportement de la phase cubique  $c\text{-}Zr_3(N_xO_{1-x})_4$  présentée par [Dzivenko, 2007]. Dans le second cas, il y a deux atomes de zirconium dans un état d'oxydation +3 et la composition chimique est  $Zr_5^{4+}Zr_2^{3+}(N_{0.89}O_{0.11})_9$ .

Pour le nouveau nitrure d'hafnium, les points 9,10, 30 et 31 sont à exclure car le pourcentage de masse totale est supérieur à 102 wt.%. Nous observons pour les points 9,10 et 31 qu'il y a à la fois moins d'azote et d'hafnium et plus d'oxygène. Nous pouvons relier ces points à une zone sur l'échantillon où la porosité est plus grande et qui apparaît plus sombre pour cette raison (figure 3.19). Ceci peut expliquer la différence de valeurs pour ces points. En moyenne, nous avons 44.1(6) at.% d'hafnium, 48.6(4) at.% d'azote et 6.7(6) at.% d'oxygène. Il y a aussi 0.3% de zirconium et 0.3% de tantale, ce qui semble être un artefact de mesure. Ceci peut s'expliquer de deux façons. Premièrement, la façon de réaliser les mesures et le choix des standards ont certainement influencé les résultats expérimentaux. Deuxièmement, pour obtenir du zirconium ou de l'hafnium, il faut les extraire du minerai. Or, ces deux éléments sont toujours présents ensemble dans la nature et difficilement séparables. Il n'est donc pas exclu que les précurseurs ayant servi à synthétiser nos échantillons ne soient pas purs. La composition chimique de l'échantillon est  $Hf_{7.18}(N_{0.88}O_{0.12})_9$ . Les incertitudes sur les mesures sont pour Hf: 7.18(0.20), pour N: 0.88(1) et enfin pour O: 0.12(1). Cependant, comme pour l'échantillon de zirconium, nous préférons écrire  $M_7N_9$  par rapport à la structure cristalline, soit 7 positions pour les cations. La formule devient  $Hf_7(N_{0.86}O_{0.12}\square_{0.02})_9$ , ce qui requière l'existence de lacunes dans les anions. De plus, il semble qu'il y ait une substitution de l'azote par l'oxygène. Ceci est différent pour les composés à base d'hafnium, car pour le composé  $c\text{-}Hf_3N_4$ , en présence d'oxygène, il n'y a pas de substitution comme pour  $c\text{-}Zr_3N_4$  qui devient  $Zr_3(N_{1-x}O_x)_4$ , mais la présence d'une seconde phase, du type Hf-O-N, riche en oxygène.

Comme nous l'avons déjà, d'un point de vue de la balance des états d'oxydation, nous obtenons pour le nitrure d'hafnium la même solution que pour celui de zirconium, soit  $M^{4+}_6M^{3+}_3N^{3-}_9$ . Dans le cas du nitrure d'hafnium, à partir de nos données expérimentales, nous obtenons  $Hf_{4.92}^{4+}Hf_{2.08}^{3+}(N_{0.88}O_{0.12})_9$ , soit l'existence de 2.08 atomes d'hafnium dans un état d'oxydation +3. Si nous supposons qu'il n'existe pas d'état d'oxydation +3 pour Hf, comme dans le cas de la phase cubique  $Hf_3N_4$ , nous devrions obtenir  $Hf_{6.48}^{4+}\square_{0.52}(N_{0.88}O_{0.12})_9$ , qui implique toujours une substitution de l'azote par l'oxygène, et qui diffère de la phase cubique c- $Hf_3N_4$ . Une autre solution qui pourrait être envisagée est l'absence de substitution de l'azote par l'oxygène et, dans ce cas, nous obtenons  $Hf_6^{4+}N_8$  et l'existence d'une seconde phase de type  $HfO_2$ .

Le choix des standards utilisés pour réaliser les mesures peut avoir influencé les résultats, notamment à cause du large contraste entre les intensités de Hf/Zr et de O/N par absorption. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, nos résultats sont en agrément avec les résultats théoriques attendus. Les compositions chimiques doivent être cependant confirmées indépendamment en réalisant de nouvelles mesures EPMA plus détaillées par exemple.

### 3.3.3 Caractérisation de l'échantillon

#### 3.3.3.1 Analyse Raman

Des analyses Raman de l'échantillon ont été faites en utilisant un spectromètre muni d'un laser He-Ne de longueur d'onde 633 nm. Une description détaillée de cette technique est donnée dans le chapitre 2, partie 2.2. Pour chaque échantillon, nous observons un nombre important de pics qui ne peuvent pas être attribués à des phases ou des composés Zr-N ou Hf-N déjà connus (figure 3.21). Ainsi, les mononitrides ont deux bandes extrêmement faibles : une autour de  $200\text{ cm}^{-1}$  et une vers  $550\text{ cm}^{-1}$  [Chen, 2004] que nous n'observons pas en utilisant notre système de spectroscopie Raman. Aucun des pics de  $Zr_7N_9$  ne correspondent à c- $Zr_3N_4$  (figure 3.21, graphique A). De même, aucun des pics de  $Hf_7N_9$  ne correspondent à c- $Hf_3N_4$  (figure 3.21, graphique B). Nous ne pouvons cependant pas exclure la formation de o- $Zr_3N_4$  et de son équivalent o- $Hf_3N_4$  parce que leurs spectres Raman n'ont pas été rapportés dans la littérature.

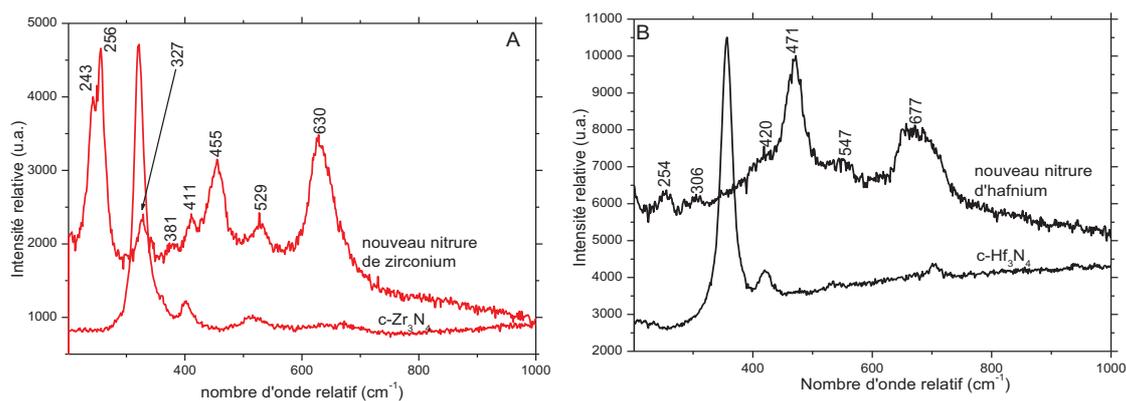


Figure 3.21 : Graphiques représentant les spectres Raman A : du nouveau nitrure de zirconium,  $Zr_7N_9$ , et B : du nouveau nitrure d'hafnium,  $Hf_7N_9$ , comparés avec ceux de  $c-Zr_3N_4$  et de  $c-Hf_3N_4$  respectivement, mesurés pour cette thèse.

L'examen par spectroscopie Raman suggère donc que nous avons obtenu deux nouveaux nitrures de ces métaux de transition. Le nombre de pics nous indique qu'il y a de nombreux modes de vibrations dans chacun des deux nitrures, ce qui signifie une structure cristalline avec une symétrie relativement basse. Cette observation corrobore l'analyse RX présentée ci-dessus (chapitre 3.3.2). Pour réaliser une étude plus poussée des vibrations observées, il faudrait connaître la structure cristalline, faire une analyse des modes actifs Raman par la théorie des groupes et mesurer les spectres sur un monocristal et la réponse en fonction de la variabilité de la polarisabilité du milieu. Le fait que les deux composés présentent un spectre Raman est une bonne indication que les composés ont un centre de symétrie. Enfin, la similarité de la position des pics dans les spectres Raman des deux composés suggère des structures cristallines identiques. Nous observons un pic principal à environ  $650\text{ cm}^{-1}$ , un trio de pic entre  $410\text{ cm}^{-1}$  et  $550\text{ cm}^{-1}$  ainsi que des pics autour de  $250\text{ cm}^{-1}$  qui ont une intensité plus grande dans le cas de  $Zr_7N_9$ . Le nouveau nitrure de zirconium possède également un pic à  $327\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait correspondre au pic à  $306\text{ cm}^{-1}$  de  $Hf_7N_9$  bien que ce dernier soit d'intensité plus faible.

En résumé, l'ensemble des données (composition chimique, diagramme de diffraction RX et spectre Raman) justifie l'existence d'une phase unique dans ces deux composés avec une substitution partielle de N par O. Comme nous l'avons dit, il y a peu de preuves tangibles de l'existence d'une seconde phase contaminant les nouveaux composés.

### 3.3.3.2 Observation de la porosité et de l'habitus des cristaux

Les premières images MEB de la surface polie mécaniquement du nouveau nitrure de zirconium nous ont permis de déterminer que l'échantillon possède une certaine porosité, non répartie de manière isotrope, comme nous le voyons sur l'image 3.22. La porosité (valeur, distribution) est traitée dans la partie 3.3.4.

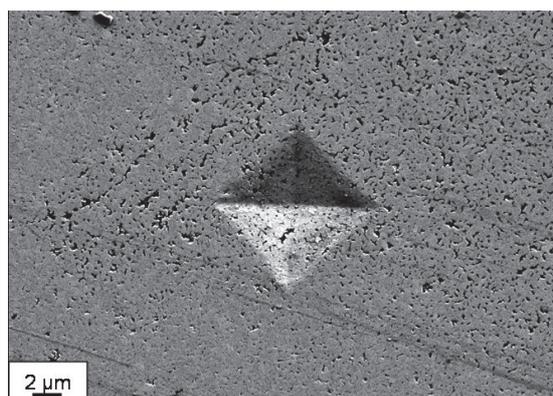


Figure 3.22 : Image MEB de la surface polie mécaniquement de  $Zr_7N_9$ , on observe une zone très poreuse dans laquelle une indentation (charge 500mN) a été faite et une zone qui l'est beaucoup moins .

Dans la partie de l'échantillon où un fragment a été prélevé pour les mesures de diffraction RX, nous avons pu observer l'habitus des cristaux. Ils ont une forme allongée avec un rapport d'aspect élevé, certains grains de la figure ont une forme rappelant la forme en whiskers des cristaux de  $\eta$ - $Ta_2N_3$  (chapitre 1.1.4.2 et figure 1.18). Ces grains ont une longueur moyenne de 500 nm. Le diamètre est significativement plus petit, <50 % de la longueur. Ceci suggère une symétrie basse des cristaux, confirmé par ailleurs par la diffraction RX (voir ci-dessus, 3.2.2) qui montre que nous avons une structure monoclinique avec les longueurs des paramètres de maille  $a$  et  $c$  similaires et grandes devant  $b$ .

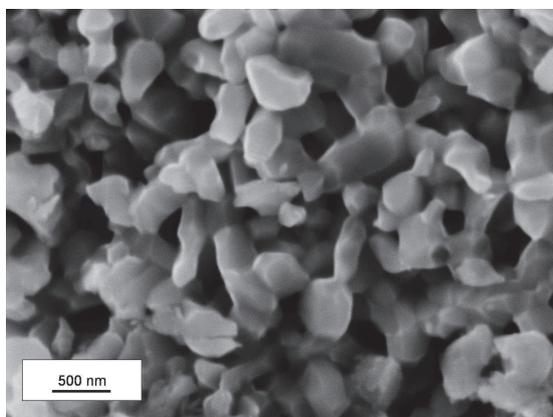


Figure 3.23 : Image MEB d'un détail de l'échantillon  $Zr_7N_9$  à l'intérieur de la surface fracturée figurée par une flèche sur l'image de la figure 3.15.

L'échantillon  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , poli mécaniquement, a aussi présenté dès le début des « zones » de différentes luminosités (figures 3.15 à droite et 3.24). La différence que nous observons dans les images MEB entre les zones ne peut pas être considérée comme une preuve de l'existence de deux phases dans l'échantillon. Les deux images de la figure 3.24, prises à deux différentes places avec un petit agrandissement, montrent, comme pour l'échantillon  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , que la porosité n'est pas la même en tout point de l'échantillon. Sur la figure 3.25, on peut voir que la porosité n'est effectivement pas répartie de façon isotrope dans l'échantillon, même à l'échelle submicrométrique.

Nous avons observé, pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , après un polissage mécanique une zone plus poreuse avec la valeur de la fraction du volume poreux (VFP)  $p$  égale à 0.09 et une zone lisse où  $p = 0.015$  (figure 3.24, à gauche). Lorsqu'on examine l'échantillon à un plus grand agrandissement (figure 3.25), nous constatons que de petites parts de l'échantillon sont presque complètement densifiées et se retrouvent éparpillées sur toute la surface de l'échantillon, mais le plus souvent dans la partie lisse.

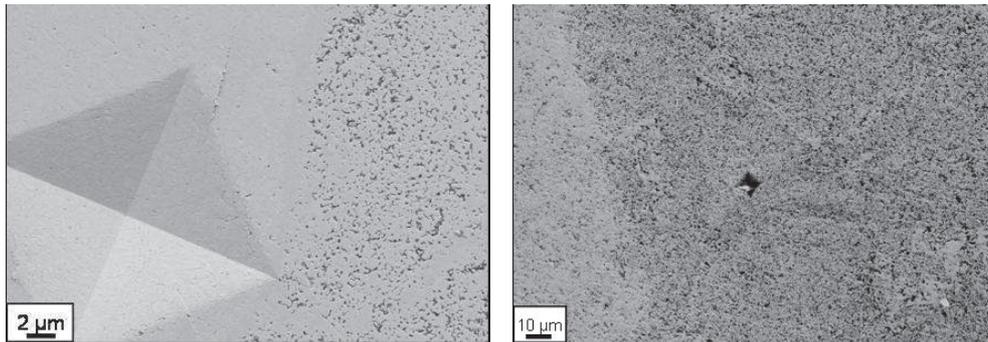


Figure 3.24 : Images MEB de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  proches d'indentations de Vickers (différentes charges : à gauche 2000mN, à droite 500 mN), on observe la frontière entre une zone poreuse et une zone moins poreuse dans l'échantillon.

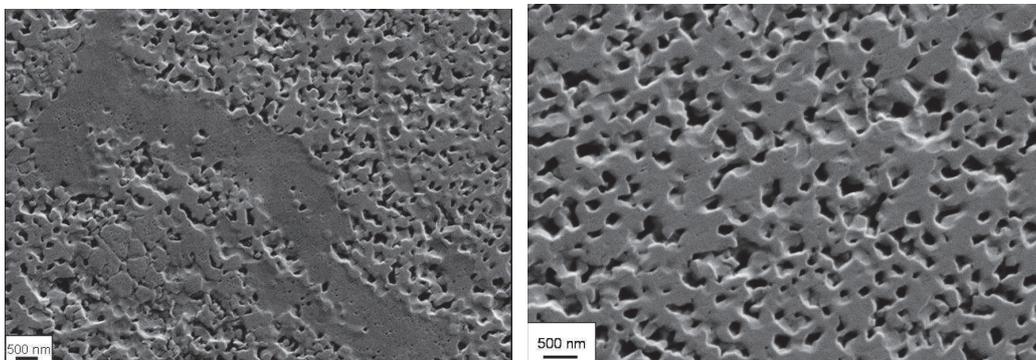


Figure 3.25 : Images MEB de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  prises avec un plus grand agrandissement : On peut constater différentes porosités et, possiblement, phases dans le même échantillon. Pour l'image de droite, la mesure de la VFP donne  $p = 0.12$ .

### 3.3.3.3 Observation de la propriété de « self-healing »

Pendant la préparation par polissage mécanique et traitement par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ , nous observons que  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  présentent un comportement “self-healing” : nous avons reconnu qu’après un polissage mécanique (figure 3.26 A et C), les petits pores à la surface, d’une taille inférieure à 200 nm, se referment (figure 3.26 D). Le traitement par faisceau d’ions  $\text{Ar}^+$ , décrit dans la partie 2, permet de révéler de tels pores suggérant ainsi que cette propriété de “self-healing” existe pour ce matériau comme confirmé précédemment pour  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  (voir partie 3.2.2).

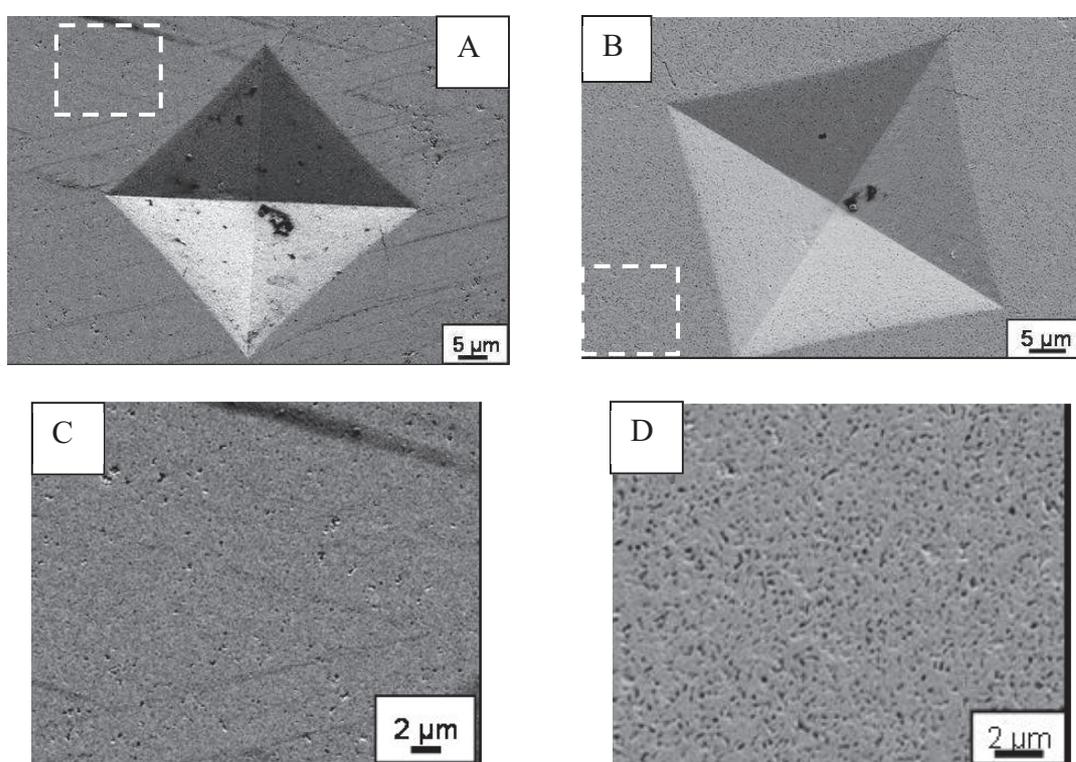


Figure 3.26 : Images MEB de l'état de la surface de l'échantillon de zirconium,  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ . Nous voyons une indentation qui a été faite après polissage mécanique (A), puis la même indentation après le traitement par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  (B). C et D sont des agrandissements des zones figurées par les rectangles dans A et B respectivement. Les images avec le plus grand agrandissement sont prises dans la même zone de l'échantillon qui est tournée entre A et B.

Dans le cas du nitrure d'hafnium,  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , la propriété de self-healing n'est pas clairement observée. En effet, comme vu dans la figure 3.24, la porosité varie spatialement dans l'échantillon. Après le traitement par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ , nous remarquons effectivement que les pores sont révélés sur toute la surface, mais nous manquons de précisions pour affirmer que la porosité a augmenté sur toute la surface de l'échantillon. Nous pouvons supposer un

certain degré de self-healing du matériau, notamment parce que la figure 3.27 A est une image MEB prise dans une zone où la porosité était peu importante avant le traitement par faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$  (zone similaire à celle montrée dans la figure 3.27 B).

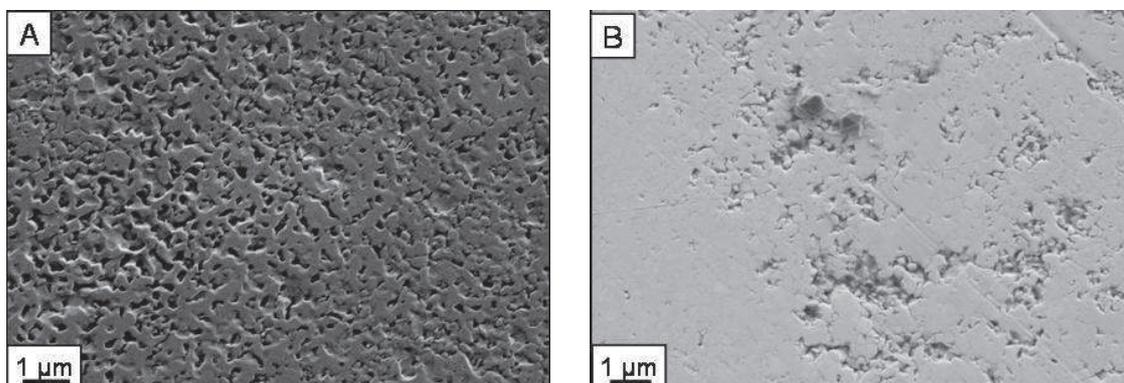


Figure 3.27 : Images MEB de la surface de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ . Pour l'image A, après traitement par ions  $\text{Ar}^+$ , une zone poreuse  $p = 0.12$ , l'image B la surface polie mécaniquement  $p = 0.045$ .

### 3.3.4 Détermination de VFP et PAF

Pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , sur la surface traitée par le faisceau d'ions  $\text{Ar}^+$ , nous observons des pores, les plus petits ayant une taille d'au moins 10 nm (figure 3.28). Le calcul de la porosité moyenne dans l'échantillon donne une valeur  $p = 0.10(4)$ . Cette moyenne cache des zones à porosité élevée, par exemple  $p = 0.16$ , et des zones où la porosité est plus faible,  $p = 0.08$ . On reconnaît aussi que dans les zones plus poreuses, les pores sont plus gros que dans les zones moins poreuses. Après le polissage mécanique la porosité moyenne est plus faible,  $p = 0.055(5)$  (c'est le comportement attendu d'un matériau possédant la propriété de « self-healing »).

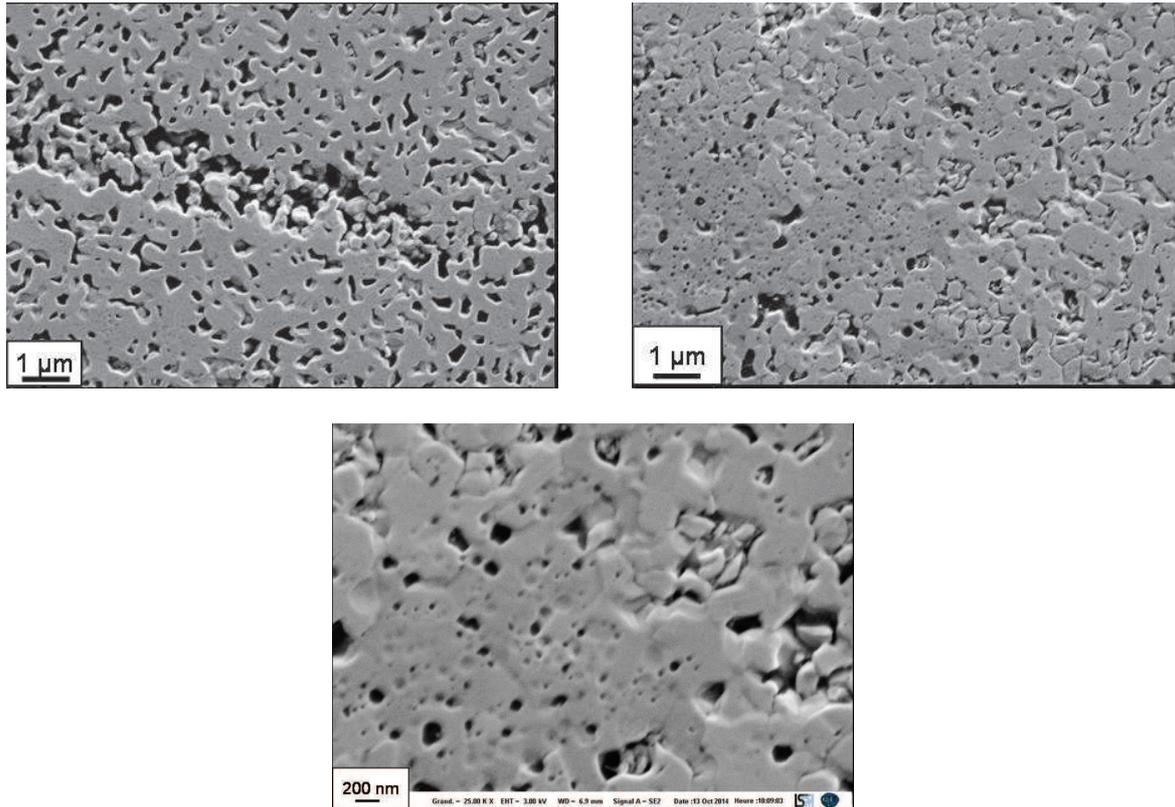


Figure 3.28 : Images MEB de la surface de  $Zr_7N_9$  traitée par faisceau d'ions  $Ar^+$ . À gauche, une zone plus poreuse ( $p=0.14$ ) qu'à droite ( $p=0.075$ ). L'image du bas est un grossissement de l'image située en haut et à droite où l'on peut voir des nanopores et une différence peu prononcée d'intensité montre une zone plus dense.

La porosité de  $Hf_7N_9$  (c.f. figure 3.22) ayant une surface mécaniquement polie est  $p = 0.12(3)$  pour la zone poreuse et  $p = 0.015$  pour la zone plus dense. Après le traitement par faisceau d'ions  $Ar^+$ , nous obtenons  $p=0.16(4)$  comme valeur moyenne. Comme pour  $Zr_7N_9$ , la valeur de la porosité de  $Hf_7N_9$  correspond à une moyenne entre des zones à porosité plus élevée ( $p = 0.20$ ) et des zones, comme l'image A de la figure 3.22 où la porosité est moins élevée ( $p = 0.12$ ). De nouveau, des pores jusqu'à une taille d'environ 10 nm sont observés (figure 3.29).

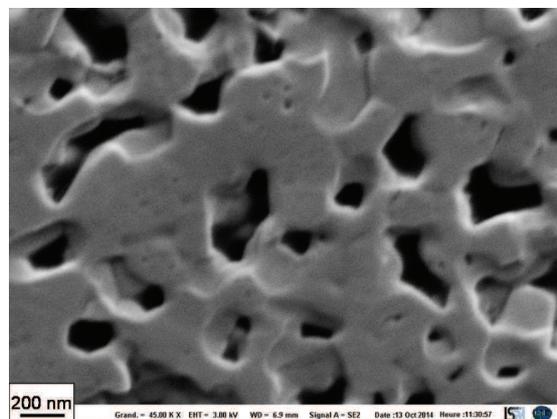


Figure 3.29 : Image MEB de l'échantillon  $Hf_7N_9$  où des traces de nanoporosités sont visibles.

Les résultats ci-dessus montrent que la porosité de cet échantillon n'est pas uniforme et change suivant la profondeur. Pour cette raison, nous essayons d'estimer la porosité moyenne à partir de la géométrie et de la masse totale du matériau pour des expériences futures et pour vérifier la validité de la structure cristalline obtenu. Nous mesurons la densité de l'échantillon du nouveau nitrure d'hafnium (149) par une méthode directe.

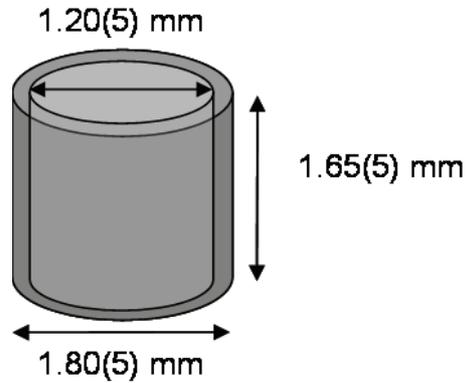


Figure 3.30 : Schéma représentant l'échantillon  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  dans la capsule de platine, tel qu'il était pour la mesure directe.

La masse totale de l'échantillon plus le cylindre de platine (capsule) est mesurée, soit 72.8(1) mg. D'après la figure 3.30, on calcule les volumes soit pour la capsule Pt un volume de 2.33(8)  $\text{mm}^3$  et pour l'échantillon de 1.87(12)  $\text{mm}^3$ . La masse volumique du platine est 21.45  $\text{g/cm}^3$  et on déduit la masse de la capsule en platine : 50.0(1.9) mg. La masse de l'échantillon est 22.8(1.8) mg. Nous en déduisons une masse volumique de 12.2(1.8)  $\text{g/cm}^3$  pour l'échantillon poreux. La densité du matériau obtenu par les mesures DRX était de 11.89  $\text{g/cm}^3$  ce qui suggère que la porosité moyenne de l'échantillon ne peut pas de manière significative excéder 0.13. Cependant, l'incertitude du résultat, provenant de la mesure des dimensions, est très importante, due au fait que la capsule se déforme pendant la synthèse HP-HT. Ce résultat nous donne donc une valeur plus qualitative que quantitative.

Dans les 2 échantillons,  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , la porosité n'est donc pas uniforme. De la nanoporosité est présente, mais pas de manière systématique. Lorsque nous mesurons le module élastique ou la dureté, il peut y avoir des écarts entre les mesures du notamment à une variation locale de la porosité à la surface de l'échantillon, et de ce fait connaître la porosité à l'endroit de la mesure peut être intéressant. De la même manière, la distribution de la porosité décrite par la fonction d'autocorrélation des pores (PAF) doit être connue dans cette zone où les mesures des propriétés mécaniques ont été réalisées. Notre étude de la fonction d'autocorrélation de la distribution des pores, réalisés pour différentes zones de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  (figure 3.31) montre une symétrie quasi circulaire de la PAF, même si la valeur absolue de la porosité

n'est pas la même. Dans la figure 3.31, nous voyons certains résultats particuliers de l'analyse dans différentes zones de l'échantillon qui présentent des distributions légèrement elliptiques, mais ceci est dû à une incertitude locale et non à une distorsion systématique des pores. Nous pouvons alors utiliser l'approche de Hashin-Shtrikman pour calculer les valeurs des modules élastiques pour un matériau dense à partir des données pour l'échantillon de  $Zr_7N_9$  poreux à n'importe quel endroit. Les détails de cette approche se trouvent dans la partie 2.4.

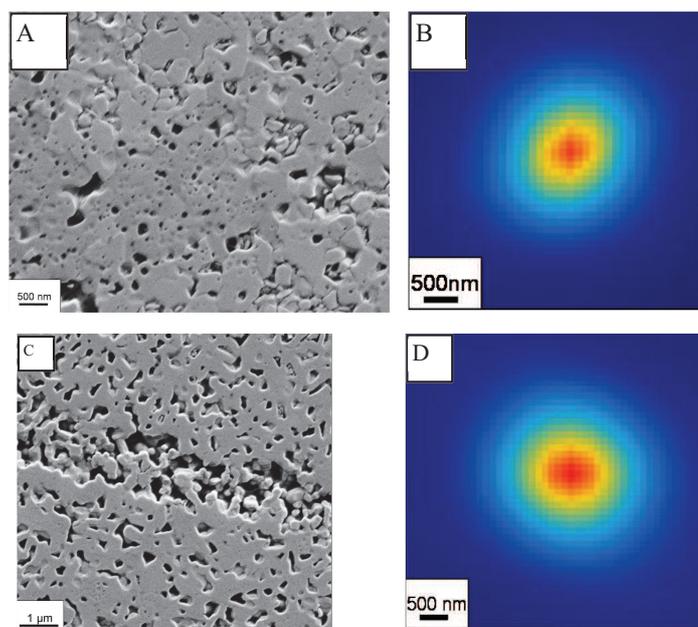


Figure 3.31 : A et C : Images MEB de deux zones poreuses de  $Zr_7N_9$ , B et D : Représentation de la fonction d'autocorrélation des pores respectivement pour A et C. On observe une légère distorsion dans les images des analyses de la PAF qui n'est cependant pas systématique.

Nous avons utilisé la même procédure pour  $Hf_7N_9$  et nous obtenons le même résultat, comme présenté sur les images de la figure 3.32 ci-après. La distribution isotrope de PAF observée pour l'échantillon  $Hf_7N_9$  suggère que nous pouvons donc utiliser l'approche de Hashin-Shtrikman pour calculer les modules élastiques du matériau dense à partir des valeurs pour le matériau poreux.

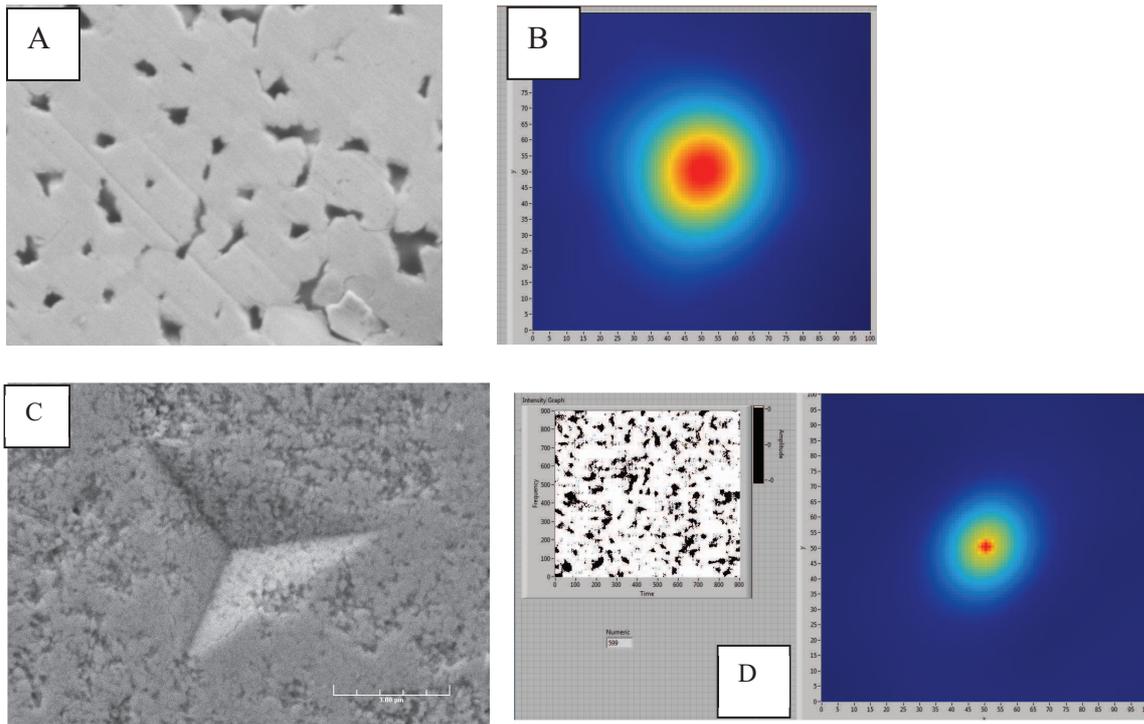


Figure 3.32 : A et C: Images MEB de deux zones poreuses de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , B et D : Représentation de la fonction d'autocorrélation des pores respectivement pour les images A et C. L'image D montre aussi l'image binaire utilisée pour le calcul. On observe une légère déformation de la PAF.

### 3.3.5 Propriétés élastiques

Nous allons maintenant étudier les propriétés élastiques de nos deux nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium. Dans un premier temps, nous verrons les valeurs expérimentales obtenus pour le module d'élasticité isostatique  $B_p$  et le module de cisaillement  $G_p$  par expérience de mesures ultrasoniques par excitation et détection par lasers (LU), dans un second temps (3.3.5.2), le module réduit de Young  $E_r$  par la nanoindentation. Dans les deux cas, les valeurs sont obtenues par mesure sur matériau poreux (indice p). L'étude de la porosité permet de déterminer les modules élastiques pour un matériau dense (indice 0).

#### 3.3.5.1 Mesures LU

La mesure par laser ultrasonique se fait sur une surface mécaniquement polie et propre. Les matériaux ont donc été poli à la pate diamantée jusqu'à la taille de grains  $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ . L'explication sur les mesures LU des vitesses du son est présentée dans le chapitre 2.4.3. La puissance du laser utilisé pour exciter la surface a été augmenté jusqu'à laisser des ablations sur les

matériaux (figure 2.17). Cependant, même dans ce cas, l'amplitude de l'onde longitudinale est relativement faible (figure 3.33) et devient invisible lorsque la distance émetteur-récepteur est de plus de 100  $\mu\text{m}$ .

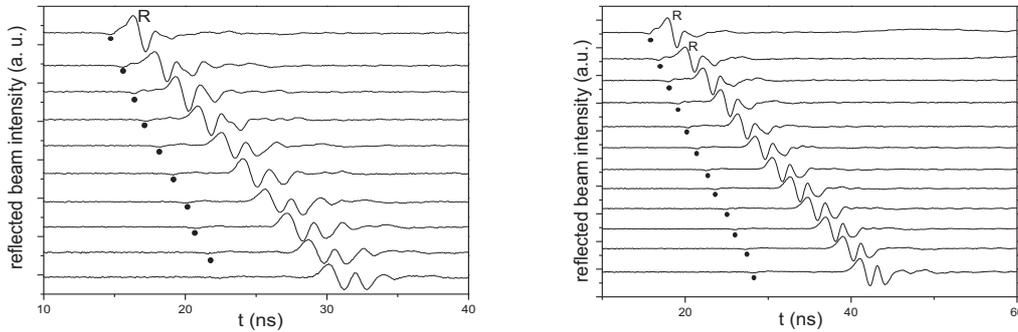


Figure 3.33 : Signaux photoacoustiques enregistrés à la surface de l'échantillon  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  (à gauche) et de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  (à droite) et détectés de 16.05  $\mu\text{m}$  (signal du haut) à 69.55  $\mu\text{m}$  (signal en bas). La distance entre la pompe et le laser-sonde augmente de 5.35  $\mu\text{m}$  à chaque pas. R désigne l'onde de Rayleigh, le point noir l'onde longitudinale.

Des graphiques de la figure 3.33, on tire la distance  $d$  parcourue par l'onde en fonction du temps de propagation de celle-ci (figure 3.34). Le premier signal à 16.05  $\mu\text{m}$  n'est pas utilisé car l'onde de Rayleigh et l'onde longitudinale se recouvrent. De cette dépendance de la distance en fonction du temps, on obtient donc  $C_L = 6.1(1) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $C_R = 3.39(2) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $C_L = 4.65(5) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $C_R = 2.53(2) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ . En utilisant la formule 2.20 donnée au chapitre 2.4.3, on trouve deux solutions pour la vitesse de l'onde transversale.

La condition établie par Landau,  $\frac{c_L}{\sqrt{2}} > c_T$ , permet d'obtenir la vitesse de l'onde transversale,  $C_T = 3.72(4) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $C_T = 2.76(4) \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$  pour les échantillons poreux de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , respectivement. Comme nous pouvons le voir, les valeurs des vitesses sont supérieures pour l'échantillon de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  par rapport à celui de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , ce qui est, apparemment, dû à la plus masse volumique plus importante du dernier composé.

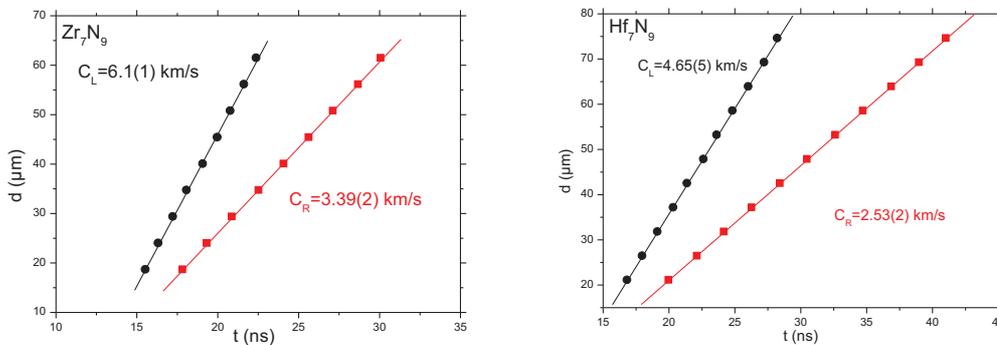


Figure 3.34 : La distance  $d$  en fonction du temps de propagation des ondes, pour l'échantillon de nitrure de zirconium (à gauche), et pour le nitrure d'hafnium (à droite). Les cercles noirs

correspondent à l'onde longitudinale, les carrés rouges à l'onde de Rayleigh. Les droites sont les régressions linéaires reproduisant les données expérimentales qui permettent de calculer  $C_L$  et  $C_R$ .

Les formules décrites dans le chapitre 2.2 permettent le calcul à partir des vitesses des ondes sonores de  $(B_p, G_p)$  et  $(E_p, \nu_p)$  pour le matériau poreux (tableau 3.12). Ceci nécessite la connaissance de la porosité à l'endroit où l'expérience de mesures LU a été faite car la porosité uniforme observée pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> n'est pas autant observée dans le cas de Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, (voir image MEB de droite de la figure 3.35). Pour Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, nous prenons pour ces calculs la valeur de  $p=0.055(5)$  mesurée dans la zone des mesures LU après le traitement par le faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> (figure 3.35). La porosité mesurée aux environs de la zone des mesures LU est similaire. Pour Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, la zone précise des mesures LU n'a pas été retrouvée après le traitement par le faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>. On utilisera la valeur de la porosité de 0.16(4) parce que l'expérience LU a été faite dans une zone plus poreuse de l'échantillon avant traitement par le faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>. Nous avons vu dans la partie 3.2.3 que les zones plus poreuses avant le traitement par le faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> le restaient après. Cette valeur de  $p = 0.16$  est en outre la valeur trouvée dans la zone générale où se situait l'expérience LU.

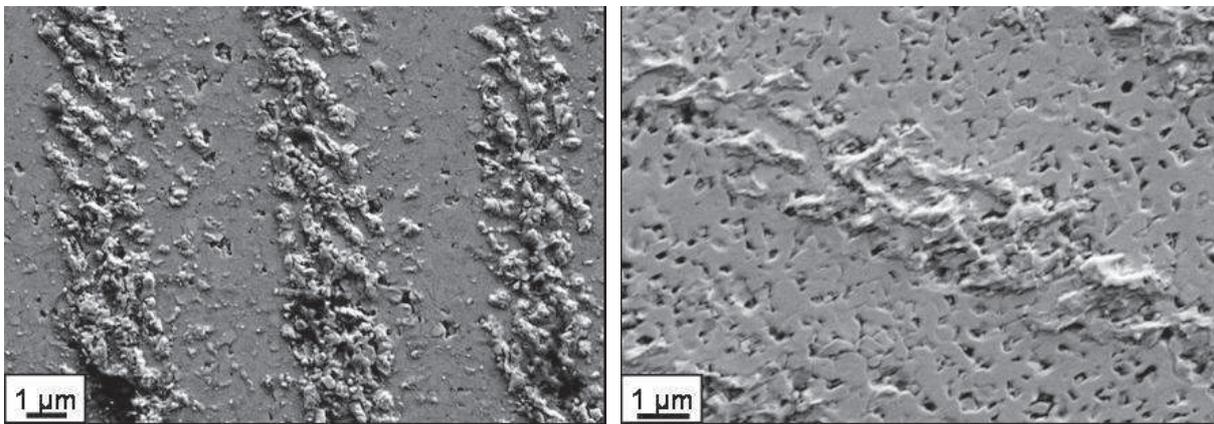


Figure 3.35 : Images MEB de la surface de Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, à l'endroit où les mesures LU ont été réalisées avant (à gauche) et après traitement par faisceau d'ions Ar<sup>+</sup> (à droite). Même à un plus grand agrandissement, nous ne voyons pas de nanoporosité dans cette zone de l'échantillon. La propriété de self-healing est quand à elle observée.

On utilise enfin la formule 2.4 pour calculer la valeur du module de Young réduit, qui est la valeur que nous pouvons obtenir directement lors de la mesure par nanoindentation (voir 3.3.6). Les valeurs obtenues pour Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> à partir des mesures LU sont présentées dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 : Valeurs des modules d'élasticité pour les matériaux poreux (à partir des mesures LU) et denses, ainsi que la valeur de la porosité utilisée dans les calculs des valeurs des modules pour les matériaux denses.

	Zr <sub>7</sub> N <sub>9</sub>	Hf <sub>7</sub> N <sub>9</sub>
$\rho_p$ (g.cm <sup>-3</sup> )	6.16(3)	10.0(5)
$p$	0.055	0.16
$\nu_p$	0.20(3)	0.23(2)
$E_p$ (GPa)	204(14)	186(16)
$B_p$ (GPa)	115(8)	115(14)
$G_p$ (GPa)	85(2)	76(5)
$E_r$ (GPa)	180(10)	168(9)
$\nu_0$	0.20(4)	0.23(4)
$E_0$ (GPa)	234(20)	258(20)
$B_0$ (GPa)	130(10)	161(10)
$G_0$ (GPa)	95(9)	105(10)

A partir des résultats pour les échantillons poreux, nous calculons maintenant les valeurs pour des matériaux denses, en utilisant la même méthode que dans la partie 3.1.4 et les formules décrites dans la partie 2. Les valeurs de la porosité utilisées ici sont celles mesurées proche des zones où les mesures LU ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans le tableau 3.12 où nous pouvons voir que pour les matériaux denses, nous obtenons des valeurs des modules élastiques supérieures pour Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>. Lorsque nous prenons en compte les incertitudes de mesure, les modules élastiques des deux matériaux denses sont similaires.

### 3.3.5.2 Nanoindentation

Les mesures par nanoindentation nous permettent une seconde mesure du module de Young réduit, indépendante de la mesure LU. Pour mesurer le module de Young réduit et la dureté par nanoindentation, trois séries de vingt tests chacune ont été réalisées avec différentes charges maximales, une série à une profondeur de 250 nm, une à 1000 nm et une à 2000 nm soit respectivement une force appliquée à l'échantillon de 11, 150 et 500 mN pour Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et de 9.5, 147 et 600 mN pour Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> sur les surfaces polies mécaniquement. Les deux graphiques de la figure 3.36 montrent les courbes moyennes, obtenues en utilisant la méthode CSM, pour chacun des deux échantillons ainsi que les valeurs obtenues par la méthode Oliver-Pharr aux trois différentes profondeurs de pénétration. Pour chaque échantillon, les résultats obtenus par CSM (moyenne entre 1400 et 1800 nm) et par la méthode O-P pour la profondeur de pénétration de 2000nm sont cohérents, à l'incertitude de mesure près.

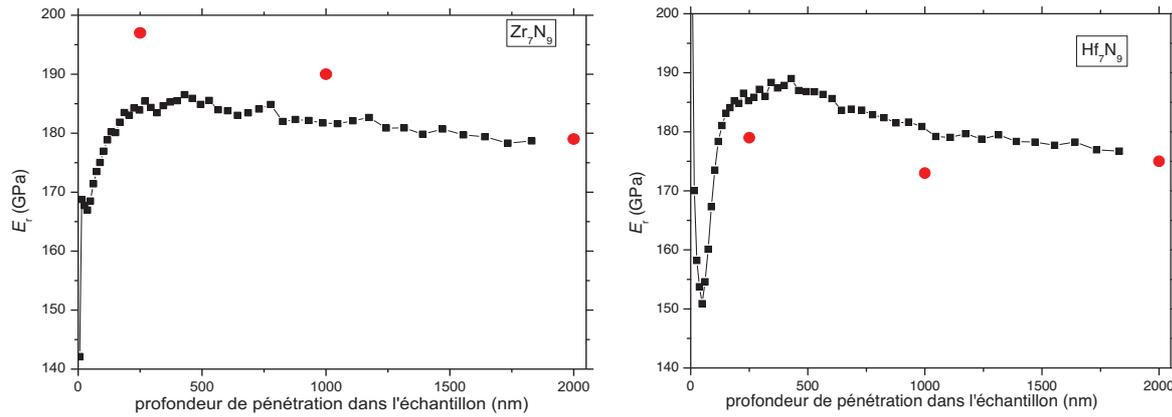


Figure 3.36 : Les courbes moyennes de  $E_r$  en fonction de la profondeur de pénétration dans la surface mécaniquement polie pour les échantillons  $Zr_7N_9$  ( $p = 0.05$  ; porosité de la surface) à gauche et  $Hf_7N_9$  ( $p = 0.12$  ; porosité de la surface) à droite, pour une profondeur de pénétration de 2000 nm. Les points rouges indiquent les valeurs par la méthode O-P obtenues pour les profondeurs maximales de 250 nm, 1000 nm et 2000 nm.

Les résultats de la mesure du module de Young réduit, présentés dans le tableau 3.13, sont les moyennes sur tous les tests réalisés dans chaque série. La porosité peut varier en fonction de l'emplacement de l'empreinte d'une nanoindentation (voir figures 3.32 et 3.34). La comparaison des deux nitrures montrent des réponses différentes à l'application d'une charge aux plus petites profondeurs : nous pouvons deviner un semblant d'effet de la taille d'indentation pour  $Zr_7N_9$ . La valeur de  $E_r$  diminue en effet avec l'augmentation de la profondeur de pénétration, ceci est particulièrement visible avec les valeurs obtenues par la méthode O-P. Au contraire, les valeurs obtenues par la méthode O-P pour  $Hf_7N_9$  sont presque constantes et inférieures à celles obtenues pour  $Zr_7N_9$ .

Tableau 3.13 : Valeurs du module de Young réduit en GPa pour  $Zr_7N_9$  et  $Hf_7N_9$  pour les deux méthodes de mesure et pour chaque série de nanoindentations, en bleu les mesures à 250nm, en rouge 1000nm et en noir 2000nm. Pour comparaison, les résultats obtenus par LU sont donnés.

$E_r$ (GPa)	$Zr_7N_9$	$Hf_7N_9$
Méthode CSM	180(14) (moyenne entre 1400 et 1800 nm)	176(10) (moyenne entre 1400 et 1800 nm)
Méthode Oliver-Pharr	197(15) 190(7) 179(11)	179(17) 173(10) 175(6)
Par LU	180(10)	168(9)

Ces valeurs de  $E_r$  obtenues par la méthode CSM sont en accord avec celles obtenues d'après les mesures des expériences LU. Nous présentons ici une valeur moyenne de  $E_r$  pour l'ensemble des tests sans tenir compte de la variation de porosité, qui est significative plus

encore dans le cas de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  (figure 3.39) que dans celui de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  (figure 3.38). De la même façon que pour les résultats obtenus pour  $E_r$  pour les deux matériaux, les résultats obtenus pour la nanodureté des échantillons présentent des différences suivant la profondeur de pénétration dans le comportement, comme présenté dans la figure 3.37.

### 3.3.6 Dureté par nanoindentation

Nous utilisons maintenant les mesures faites par nanoindentations pour étudier les propriétés mécaniques des nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium. Comme nous l'avons dit, trois séries de mesures ont été réalisées sur chaque échantillon dans le but d'observer l'effet de la taille de l'indentation sur l'échantillon ainsi que le début de la formation des fissures.

Ces trois séries ont aussi été réalisées pour pouvoir comparer avec les résultats sur  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$ .

Le tableau 3.14 résume les valeurs de dureté obtenues pour chacune des charges et pour les deux échantillons. Nous voyons que pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , soit un effet de taille de l'indentation est observé, soit la propriété de self-healing. Lorsqu'on s'intéresse au comportement de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  dans les 200 premiers nanomètres, on constate en effet un comportement similaire à  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  lorsque ce dernier est poli mécaniquement et qu'il a une couche supérieure densifiée.

Lorsque nous avons observé le détail de l'ensemble des tests de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , nous avons pu constater que pour les 200 premiers nanomètres environ, la réponse du matériau à la force appliquée est très diverse : soit on observe d'abord une diminution de la valeur de la dureté avant que celle-ci augmente (comme c'est le cas de la courbe moyenne à 2000 nm de la figure 3.37) soit on observe une augmentation ou une courbe presque constante, indépendante de l'augmentation de la profondeur de pénétration. Pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , l'effet de taille de l'indentation n'est pas observé. On observe qu'aux plus grandes charges, la dureté de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  est légèrement supérieure à celle de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , aux incertitudes de mesures près. Les 2 matériaux, de composition chimique différente, n'ont pas des réponses similaires à l'application d'une charge par un indenteur. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par la plus grande porosité de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  (voir 3.3.4) et par la présence non uniforme de celle-ci dans cet échantillon.

Le fait que l'échantillon de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  soit à la fois plus dur et plus poreux que celui de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  peut être expliqué par la dureté significativement plus grande de  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , si les échantillons denses sont comparés. Cette différence dans les valeurs de dureté est en accord avec le fait que  $G_0$  est

supérieure dans le cas de l'échantillon de nitrure d'hafnium, car comme nous l'avons déjà dit,  $G_0$  est considéré comme un bon indicateur de la dureté d'un matériau.

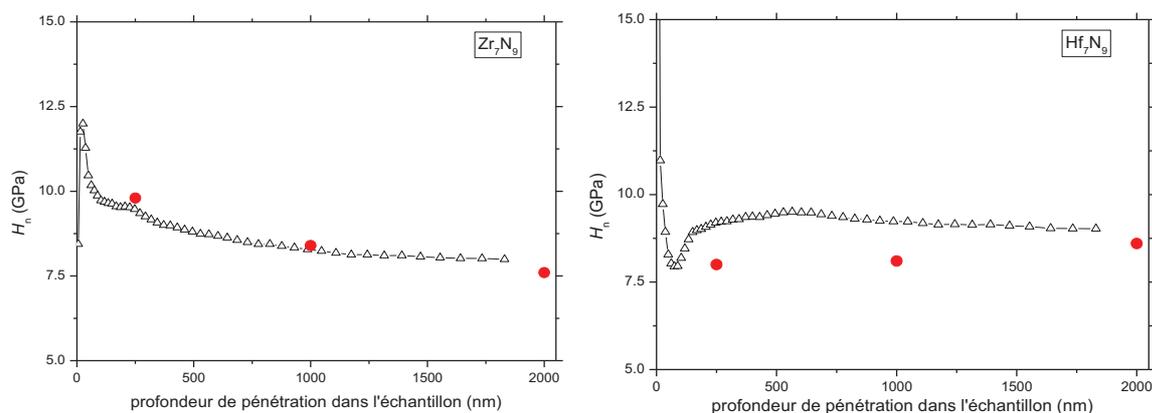


Figure 3.37 : La dureté en fonction de la profondeur de pénétration dans les échantillons polis mécaniquement de  $Zr_7N_9$  ( $p = 0.05$  ; porosité de la surface), à droite et de  $Hf_7N_9$  ( $p = 0.12$  ; porosité de la surface) à gauche pour les tests à 2000 nm. Les 2 courbes sont des courbes moyennes réalisées sur l'ensemble des 20 tests exploitables. Les points rouges correspondent aux valeurs obtenues par la méthode O-P pour les profondeurs maximales de 250 nm, 1000 nm et 2000 nm.

Tableau 3.14 : Valeurs de la dureté en GPa, par mesures nanoindentations, en bleu les mesures à 250nm, en rouge à 1000nm et en noir à 2000nm.

$H_n$ (GPa)	$Zr_7N_9$	$Hf_7N_9$
Méthode CSM	8.0(8)	9.1(7)
Méthode Oliver-Pharr	9.8(1.2) 8.4(7) 7.6(7)	8.0(1.9) 8.1(9) 8.6(5)

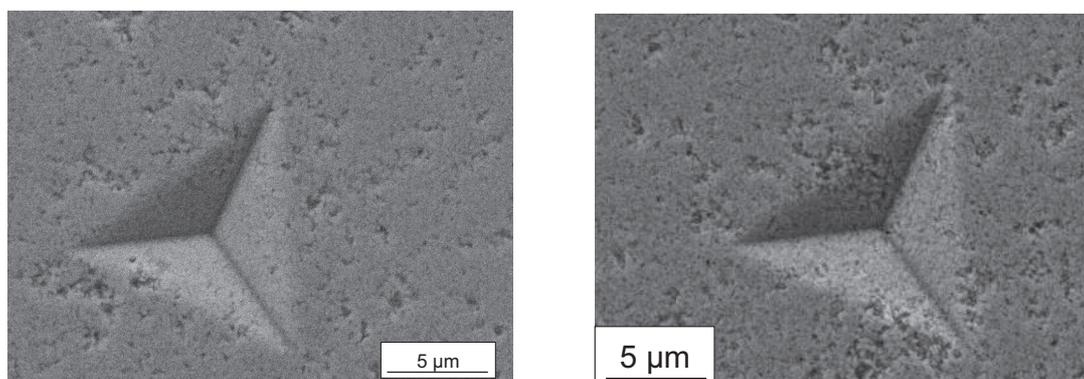


Figure 3.38 : Images MEB d'empreintes de nanoindentation sur  $Zr_7N_9$ , surface polie mécaniquement, à une force appliquée d'environ 500mN soit une profondeur de 2000 nm.

Nous voyons sur les images de la figure 3.38 que la porosité dans les zones d'indentation n'est pas complètement homogène pour  $Zr_7N_9$ . L'image de gauche a une dureté  $H_n = 7.9$  GPa, celle de droite  $H_n = 6.8$  GPa. Globalement, il semble que ce comportement se retrouve sur toutes les indentations, plus la zone d'indentation est poreuse, plus la valeur de la dureté est

faible. Pour la majorité des empreintes de nanoindentations, nous n'avons pas observé de fissures, et donc nous n'avons pas estimé la ténacité.

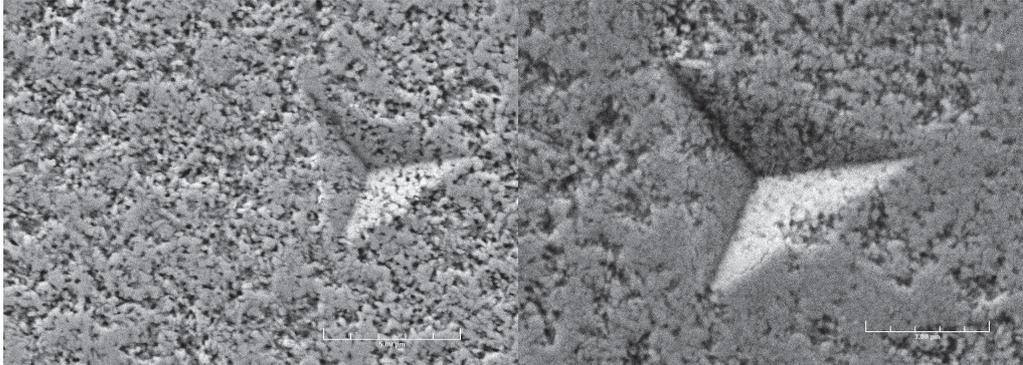


Figure 3.39 : Images MEB de nanoindentations sur  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , charge appliquée de 147 mN soit une profondeur de 1000 nm. Nous pouvons voir une différence de porosité entre les deux empreintes.

La porosité dans  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  varie de manière plus importante. L'empreinte de nanoindentation montrée dans la figure 3.39 à gauche est faite sur une surface apparemment plus poreuse que celle de droite. Pourtant, la mesure de la dureté est presque la même,  $H_n = 7.5$  GPa (pour l'empreinte située sur l'image de gauche) et  $H_n = 7.4$  GPa (empreinte situé sur l'image de droite). La seule explication que nous avons pour le moment est que la porosité varie fortement suivant la profondeur. C'est pourquoi dans le tableau 3.14 nous montrons seulement la valeur moyenne, avec une erreur significative, obtenue pour un large nombre de données dispersées. Finalement, il est difficile d'établir une relation fiable entre la porosité et la dureté d'un matériau. La formation de fissures sur les empreintes de nanoindentation a pu être observé pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , mais pas de manière systématique ou exploitable, *i.e.* soit elles ne partent pas des coins de l'empreinte, soit elles sont très petites, plus petites que celles de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$ . C'est la raison pour laquelle ces fissures n'ont pas été utilisées pour déterminer la ténacité du matériau.

### 3.3.7 Dureté et ténacité par indentation de Vickers

Nous avons effectué des mesures d'indentations de Vickers de nos deux nouveaux nitrures pour pouvoir observer la réponse à différentes charges. Dans le cas de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$ , la couche supérieure densifiée n'intervient pas dans la réponse du matériau à une indentation de Vickers. Nous avons pu ainsi nous exonérer de la présence d'une couche supérieure densifiée et observer l'éventuelle création de fissures pour mesurer la ténacité. Des mesures

préliminaires sur  $Zr_7N_9$  poreux nous ont permis d'établir que la dureté est comprise entre 6 et 10 GPa. Ceci est cohérent avec les résultats de nanoindentations. Pour  $Hf_7N_9$ , une première série de mesure nous a données des valeurs comprises entre 5.9 et 8.8 GPa et dépendantes de la porosité du matériau.

Pour  $Zr_7N_9$ , nous avons mesuré la dureté sur la surface polie mécaniquement et les résultats que nous obtenons sont très homogènes (figure 3.40). Ces résultats sont en accord avec la valeur de nanodureté de 8 GPa obtenue précédemment (tableau 3.15). Nous obtenons une valeur moyenne de la dureté aux plus grandes charges de  $H_v = 6.5(2)$  GPa.

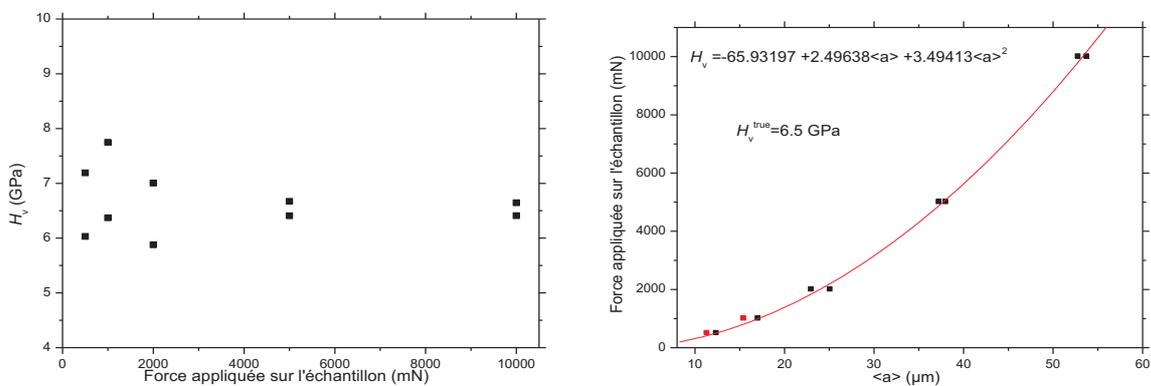


Figure 3.40 : Dureté en fonction de la force (à gauche) et la force appliquée en fonction de la longueur des diagonales des empreintes (à droite) pour l'échantillon de  $Zr_7N_9$ .

Pour ce matériau, nous n'observons pas d'effet de la taille de l'indentation significatif (figure 3.40). Nous voyons aussi que notre valeur moyenne aux plus grandes charges (figure 3.41) et la valeur de la « vraie dureté », calculée en utilisant la dépendance de la figure 3.40 à droite, d'après l'équation 2.16, sont les mêmes. Si on utilise la formule empirique de la dépendance dureté/porosité pour avoir une idée de la valeur basse de la dureté pour le matériau dense, en prenant  $b = 3$  et  $p = 0.10$  (valeur moyenne pour l'échantillon), nous obtenons  $H_v = 8.8$  GPa pour  $Zr_7N_9$ .

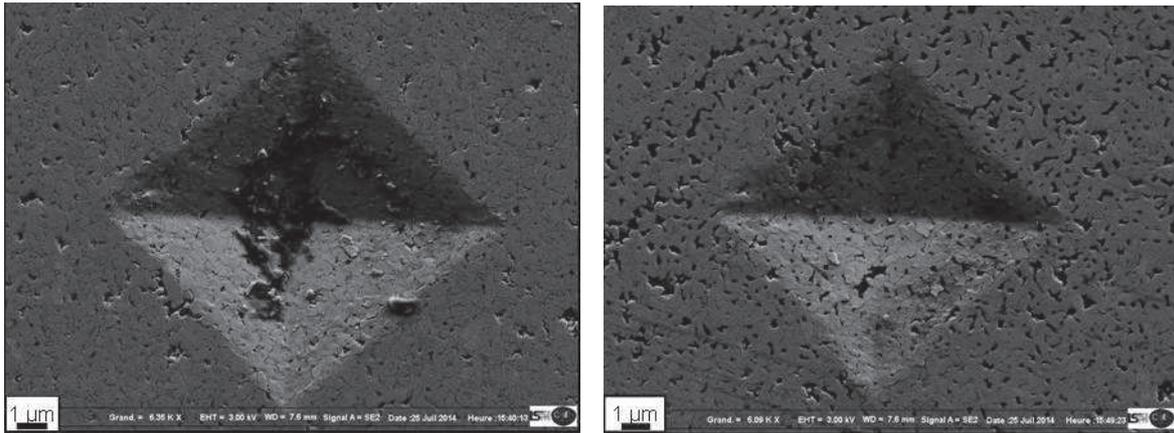


Figure 3.41 : Images MEB d'empreintes de Vickers sur  $Zr_7N_9$  faites à une charge de 0.5 N, dans une zone peu poreuse, à gauche, où  $H_v = 6.4$  GPa a été obtenue et poreuse, à droite, avec  $H_v = 6.7$  GPa,. La différence de valeur est comprise dans l'incertitude de la mesure.

Au contraire de  $Zr_7N_9$ , les résultats des mesures de la dureté de Vickers pour  $Hf_7N_9$  ont une dispersion plus importante (figure 3.42), ce qui a le plus probablement obscurci l'effet de la taille de l'indentation. Nous obtenons une valeur moyenne de la dureté aux plus grandes charges de  $H_v = 6.4$  (1.0) GPa.

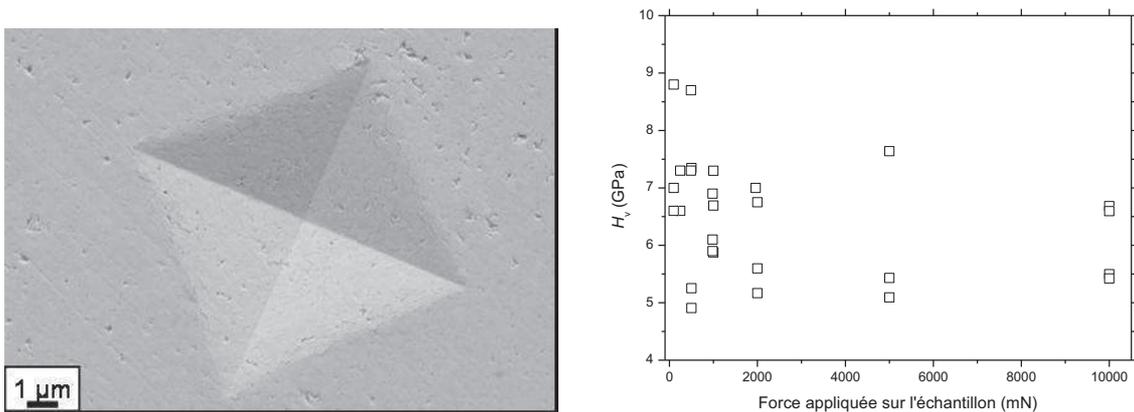


Figure 3.42 : Image MEB d'une indentation de Vickers sur  $Hf_7N_9$ , réalisée avec une charge de 0.5 N dans une zone polie mécaniquement et peu poreuse. La valeur de la dureté de Vickers de cette indentation est de  $H_v = 5.1$  GPa. Graphique représentant la dureté en fonction de la force appliquée sur  $Hf_7N_9$ . Nous observons une large dispersion des données et la compréhension de ceci demande des examens plus poussés de l'échantillon.

Nous avons représenté la charge appliquée en fonction de la longueur des diagonales (figure 3.43), pour obtenir la valeur de la « vraie dureté » qui est  $H_v^{\text{true}} = 4.9$  GPa et est très inférieure à la valeur moyenne obtenue pour  $H_v$  de 6.4 GPa.

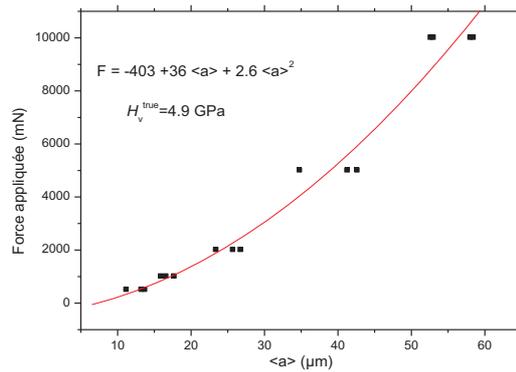


Figure 3.43 : Graphique représentant la force appliquée en fonction de la longueur des diagonales sur  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ .

En utilisant  $H = H_0 \exp(-bp)$  avec  $b = 3$ ,  $p = 0.16$  et  $H_v = 6.4 \text{ GPa}$ , nous obtenons une dureté de  $10.3 \text{ GPa}$  au minimum pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  lorsque celui-ci est dense. Cette valeur est supérieure à celle obtenue par la nanoindentation, mais peut être expliquée par la dispersion des résultats.

Des fissures ont été observées au coin des empreintes pour les deux nitrures (figure 3.44). Nous avons donc pu estimer la ténacité des deux matériaux en utilisant la formule de Shetty. Sur la figure 3.44, l'empreinte de droite n'a pas de fissures, celle de gauche en possède de très petites (longueur moyenne de  $0.26 \mu\text{m}$ ). Pour les charges plus importantes, les fissures sont toujours observées. C'est pourquoi dans le cas des deux échantillons, seul les mesures aux plus grandes charges sont utilisées. Pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , nous obtenons une moyenne pour  $K_{Ic-if}$  de  $3.7(4) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , la ténacité est de  $2.3\text{-}2.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ .

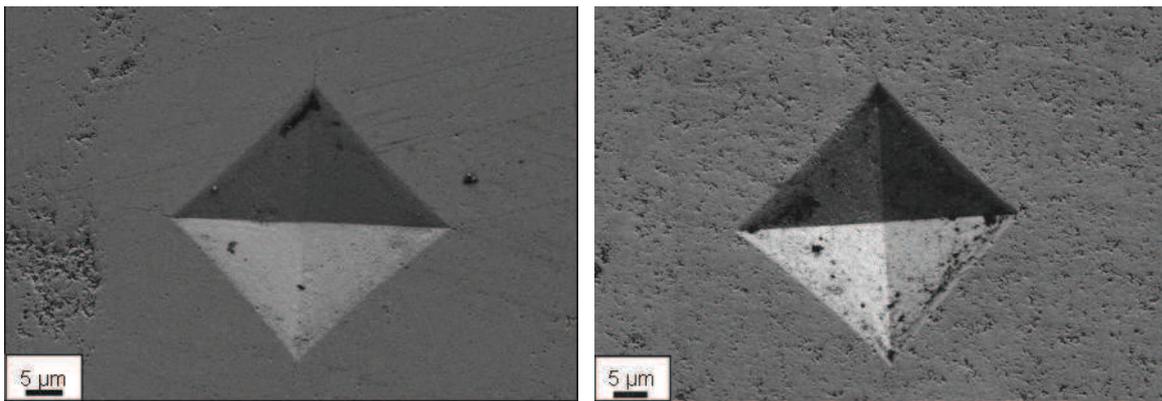


Figure 3.44 : Images MEB de  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  (gauche) et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  (droite), empreintes d'indentation de Vickers de charge 5N. Les fissures, petites, sont visibles au coin des empreintes.

### 3.3.8 Conclusion

Nous avons donc synthétisé deux nouveaux nitrures de zirconium et d'hafnium dont nous avons ensuite analysé la structure cristalline, la composition, étudié la porosité et enfin les propriétés mécaniques. Dans les deux cas, nous obtenons une seule phase dont la structure est monoclinique de type  $\text{Ca}_3\text{Tl}_4\text{O}_9$ . La composition chimique mesurée est proche de  $\text{M}_7\text{N}_9$  avec une substitution mineure de l'azote par l'oxygène. Nous obtenons les valeurs des modules élastiques pour les deux échantillons poreux par mesures LU et par nanoindentation et nous en avons déduit les valeurs pour les matériaux denses. Nous obtenons ainsi  $G_0 = 95(9)$  GPa et  $B_0 = 130(10)$  GPa pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $G_0 = 105(10)$  GPa et  $B_0 = 161(10)$  GPa pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ . La mesure de la nanodureté donne  $H_n = 8.0(8)$  GPa et  $H_n = 9.1(7)$  GPa pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  respectivement. De plus, pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , la dureté de Vickers a été déterminée,  $H_v = 6.5$  GPa et est en accord avec la mesure de la dureté par nanoindentation. De la valeur de  $H_v$  et des mesures des longueurs des fissures des empreintes, nous avons dérivé la ténacité soit  $K_{\text{Ic-if}} = 3.7(4)$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ . La propriété de self-healing a été partiellement observée pour le nouveau nitrure de zirconium. Pour  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , nous obtenons une valeur moyenne  $H_v = 6.4(1.0)$  GPa et une ténacité de 2.3-2.9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

#### REFERENCES

- Balog, M., J. Keckes, T. Schoberl, D. Galusek, F. Hofer, J. Krest'an, Z. Lencés, J.-L. Huang and P. Sajgalik, "Nano/macro-hardness and fracture resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  composites with up to 13 wt.% of SiC nano-particles", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 5, 2145-2152 (2007).
- Chen, X.-J., V.V. Struzhkin, S. Kung, H.-k Mao, R.J. Hemley and A.N. Christensen, "Pressure-induced phonon frequency shifts in transition-metal nitrides", *Phy. Rev. B* 70, 014501 (2004).
- Cuadrado, N., D. Casellas, M. Anglada, E. Jiménez-Piqué, "Evaluation of fracture toughness of small volumes by means of cube-corner nanoindentation", *Scripta Materialia* 66, 670-673 (2012).
- Christensen, A.N., O.W. Dietrich, W. Kress and W.D. Teuchert, "Phonon anomalies in transition-metal nitrides:  $\text{ZrN}$ ", *Phy. Rev. B* 19, 11, 5699 (1979).
- Du, X.P., Y.X. Wang and V.C. Lo, "Vacancy and oxygen substitution for nitrogen-induced structural stability of  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ ", *J. Phys. Chem. C* 115, 7, 3129-3135, (2011).

- Dzivenko, D.A., A. Zerr, R. Boehler and R. Riedel, Equation of state of cubic hafnium(IV) nitride having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure, *Solid State Commun.* 139, 255 (2006).
- Dzivenko, D.A., A. Zerr, V.K. Bulatov, G. Miehe, J. Li, B. Thybusch, J. Brötz, H. Fuess, G. Brey and R. Riedel, “High-pressure multi-anvil synthesis and structure refinement of oxygen-bearing cubic zirconium(IV) nitride”, *Adv. Mater.* 19, 1869 (2007).
- Dzivenko, D. A., A. Zerr, E. Schweitzer, M. Göken, R. Boehler and R. Riedel, “Elastic moduli and hardness of c-Zr<sub>2.86</sub>(N<sub>0.88</sub>O<sub>0.12</sub>)<sub>4</sub> having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-type structure”, *Appl. Phys. Lett.* 90, 191910 (2007).
- Dzivenko, D.A., A. Zerr, G. Miehe and R. Riedel, “Synthesis and properties of oxygen-bearing c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and c-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>”, *J. Alloy. Compd.* 480, 46-49 (2009).
- Dzivenko, D.A., G. Miehe, R. Riedel and A. Zerr, “High-pressure synthesis of low-symmetry zirconium(IV) (oxy)nitride”, 48th EHPRG International Conference, Uppsala, Sweden (2010).
- Friedrich, A., B. Winkler, L. Bayarjargal, E.A. Juarez Arellano, W. Morgenroth, J. Biehler, F. Schröder, J. Yan, and S. M. Clark, “In situ observation of the reaction of tantalum with nitrogen in a laser heated diamond anvil cell”, *J. Alloys & Compounds*, 502, 5-12 (2010).
- Hosemann, P., J.N. Martos, D. Frazer, G. Vasudevamurthy, T.S. Byun, J.D. Hunn, B.C. Jolly, K. Terrani and M. Okuniewski, “Mechanical characteristics of SiC coating layer in TRISO fuel particles”, *J. Nucl. Mater.* 442, 133-142 (2013).
- Huang, Z.-K. and K.-S. Chen, “Nanoindentation fracture and fatigue characterization of PECVD silicon nitride films subjected to rapid thermal annealing”, *Sens. Actuator A-Phys.* 207, 49-60 (2014).
- Jiang, C., Z.Lin and Y. Zhao, “Thermodynamic and Mechanical Stabilities of Tantalum Nitride”, *Phys. Rev. Lett* 103,18, 185501 (2009).
- Jiang, J.Z., F. Kragh, D.J. Frost, K. Stahl and H. Lindelov, “Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride”, *J. Phys. : Condens. Matter.* 13, L515-L520 (2001).
- King, S., R. Chu, G. Xu and J. Huening, “Intrinsic stress effect on fracture toughness of plasma enhanced chemical vapor deposited SiN<sub>x</sub>:H films”, *Thin Solid Films* 518, 17, 4898-4907 (2010).
- Kovalcikova, A., J. Dusza and P. Sajgalik, “Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 2387–2394 (2009).
- Kroll, P., “Hafnium nitride with thorium phosphide structure: Physical properties and an assessment of the Hf-N, Zr-N, and Ti-N phase diagrams at high pressures and temperatures”, *Phys. Rev. Lett.* 90,125501 (2003).

- Kroll, P., "Assessment of the Hf-N, Zr-N and Ti-N phase diagrams at high pressures and temperatures: balancing between MN and M<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (M = Hf, Zr, Ti)", *J. Phys.: Condens. Matter* 16, S1235 (2004).
- Krstic, Z. and V.D. Krstic, "Silicon nitride : the engineering material of the future", *J. Mater. Sci.* 47, 535-552 (2012).
- Lengauer W., "Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides", *Handbook of Ceramic Hard Materials* (ed. Riedel, R.), pp. 202-252 (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).
- Li, J.W., D.A. Dzivenko, A. Zerr, C. Fasel, Y.P. Zhou and R. Riedel, "Synthesis of nanocrystalline Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders from metal dialkylamides", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631, 1449 (2005).
- Lube T., "Indentation crack profiles in silicon nitride", *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 2, 211-218 (2001).
- Lutterotti, L., M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli and H.-R. Wenk, "Rietveld texture analysis from diffraction images", *Z. Kristallogr., Suppl.* 26, 125-130, (2007).
- Morrell, R., "Fracture toughness testing for advanced technical ceramics : internationally agreed good practice", *Advances in Applied Ceramics* 105, 88 (2006).
- Miyazaki H., H. Hyuga, Y. Yoshizawa, K. Hirao and T. Ohji, "Crack profiles under a Vickers indent in silicon nitride ceramics with various microstructures", *Ceram. Int.* 36, 173-179 (2010).
- Olijnyk, H., "High pressure x-ray diffraction studies on solid N<sub>2</sub> up to 43.9 GPa", *J. Chem. Phys.* 93, 8968 (1990).
- Orisakwe, E.N., V. Sharmat and J.E. Lowther, "Elastic moduli of advanced ternary metal nitrides", *Phys. Status Solidi B* 249, 1020–1026 (2012).
- Park, K.H., Y. Katoh, H. Kishimoto and A. Kohyama, "Evaluation of dual-ion irradiated β-SiC by means of indentation methods", *J. Nucl. Mater.* 307, 1187-1190 (2002).
- Politis C. and G. Rejman, "Zum Aufbau der Systeme Nb-N und Ta-N", In: Holleck H, ed. *Aufbau, Herstellung und Eigenschaften hochschmelzender Verbindungen und Systeme (Hartstoffe und hartmetalle)-Jahresbericht 1977-(KfK-Ext.6/78-1, Karlsruhe: Kernforschungszentrum Karlsruhe, 102-123 (1978).*
- Quinn, J.B. and G.D. Quinn, "Indentation brittleness of ceramics: A fresh approach", *J. Mater. Sci.* 32, 4331 (1997).
- Schiffmann, K.I., "Determination of fracture toughness of bulk materials and thin films by nanoindentation: comparison of different models", *Philosophical Magazine* 91, 1163 (2011).

- Shetty, D.K., I.G. Wright, P.N. Mincer and A.H. Clauer, "Indentation Fracture of WC-Co Cermets", *J. Mater. Sci.* 20, 1873 (1985).
- Tatarko, P., M. Kasiarova, J. Dusza and P. Sajgalik, "Effect of various grain boundary phases and SiC addition on the fracture characteristics of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> based ceramics", *Chem. Listy.* 105, S5, S850-S851 (2011).
- Tschauner, O., B. Kiefer, F. Tetard, K. Tait, J. Bourguille, A. Zerr, P. Dera, A. Macdowell, J. Knight and S. Clark, "Elastic moduli and hardness of highly incompressible platinum perpnictide PtAs<sub>2</sub>" *Appl. Phys. Lett.* 103, 101901 (2013).
- Yi, J., W.J. Xue, Z.P. Xie, W.Liu, L.X. Cheng, J. Chen, L. Wang, H. Cheng, Y.X. Gao and H.B. Wang, "The dependence of interlocking and laminated microstructure on toughness and hardness of β-SiC ceramics sintered at low temperature", *Mater. Sci. Eng. A.* 586, 338 (2013).
- Yusa H., F. Kawamura, T. Taniguchi, N. Hirao, Y. Ohishi and T. Kikegawa, "High-pressure synthesis and compressive behavior of tantalum nitrides", *Journal of Applied Physics.* 115, 10, 103520 (2014).
- Zemanova, M., E. Lecomte, P. Sajgalik and R. Riedel, "Polysilazane derived micro/nano Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 16, 2963-2968 (2002).
- Zerr, A., M. Kempf, M. Schwarz, E. Kroke, M. Goken and R. Riedel, "Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride", *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 86 (2002).
- Zerr, A., G. Miehe and R. Riedel, "Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> structure", *Nat. Mater.* 2, 185 (2003).
- Zerr, A., G. Miehe, J.-W. Li, D.A. Dzivenko, V.K. Bulatov, H. Höfer, N. Bolfan-Casanova, M. Fialin, G. Brey, T. Watanabe and M. Yoshimura, "High-pressure synthesis of tantalum nitride having orthorhombic U<sub>2</sub>S<sub>3</sub> structure", *Adv. Funct. Mater.* 19, 2282 (2009).
- Zerr, A., N. Chigarev, R. Brenner, D.A. Dzivenko and V. Gusev, "Elastic moduli of hard c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from laser ultrasonic measurements", *Phys. Status Solidi RRL* 4, 12, 353–355 (2010).
- Zerr, A., N. Chigarev, O. Brinza, S.M. Nikitin, A.M. Lomonosov and V. Gusev, "Elastic moduli of η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, a tough self-healing material, via laser ultrasonics", *Phys. Status Solidi RRL* 6, 12, 484-486 (2012).
- Zhang, H., E. Lopez-Honorato, A. Javed, I. Shapiro and P. Xiao, "A study of the microstructure and Vickers indentation fracture toughness of silicon carbide coatings on TRISO fuel particles", *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 3, 1086-1092 (2012).
- Zhang, J.D., H.F. Wang and X.Y. Huang, "Theoretical study of elastic and thermodynamic properties of η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>", *Comput. Mater. Sci.* 79, 698-702 (2013).

## Chapitre 4 Conclusions et Perspectives

Durant cette thèse, nous avons synthétisé de nouveaux composés dans les systèmes binaires Zr-N et Hf-N à une pression de 5 GPa et une température de 1500°C en utilisant une presse multi-enclumes. Nous avons caractérisé leur structure en utilisant la technique de diffraction de rayons X et déterminé la composition chimique en employant l'analyse par microsonde de Castaing. Nous avons aussi étudié les propriétés mécaniques de ces nouveaux matériaux et nous les comparons ici avec les propriétés d'autres matériaux, ceux étudiés durant cette thèse et ceux connus de la littérature.

Précédemment, pour les nitrures de métaux de transition du groupe 4, seuls les rapports  $N / M = 1$  (les mononitrures,  $\delta$ -MN) et  $N / M = 1.33$  (les phases HP  $c$ - $M_3N_4$  et la phase  $o$ - $Zr_3N_4$ ) avaient été observés. Nous avons synthétisé un composé intermédiaire dont la structure cristalline permet une stœchiométrie  $M_7N_9$  (avec le rapport  $N / M = 1.29$ ) dans la région de pression entre les domaines de stabilité de la stœchiométrie  $N / M = 1$  (aux plus basses pressions) et  $N / M = 1.33$  (aux plus hautes pressions) (figure 4.1). Cependant, la composition réelle peut différer de  $M_7N_9$ , due à la présence de lacunes dans les positions des anions ou des cations, qui pourraient déplacer la stœchiométrie dans la direction de  $N / M = 1$  ou de  $N / M = 1.33$ , respectivement. L'étude de la composition chimique des deux composés par microsonde de Castaing nous a permis d'obtenir une vérification de leurs vraies stœchiométries,  $M_7N_9$ , où 14 % des cations pourraient être dans l'état d'oxydation +3 et 86 % dans l'état d'oxydation +4. Ceci montre que l'état d'oxydation change progressivement de +3 ( $\delta$ -MN) à +4 ( $c$ - $M_3N_4$ ) avec l'augmentation de la pression. Ce fait laisse supposer, pour les métaux de transition des autres groupes du tableau périodique, l'existence de nitrures avec des stœchiométries variées. Ceci requière une exploration plus détaillée des diagrammes P-T, même pour des systèmes déjà examinés tel que celui de Ta-N.

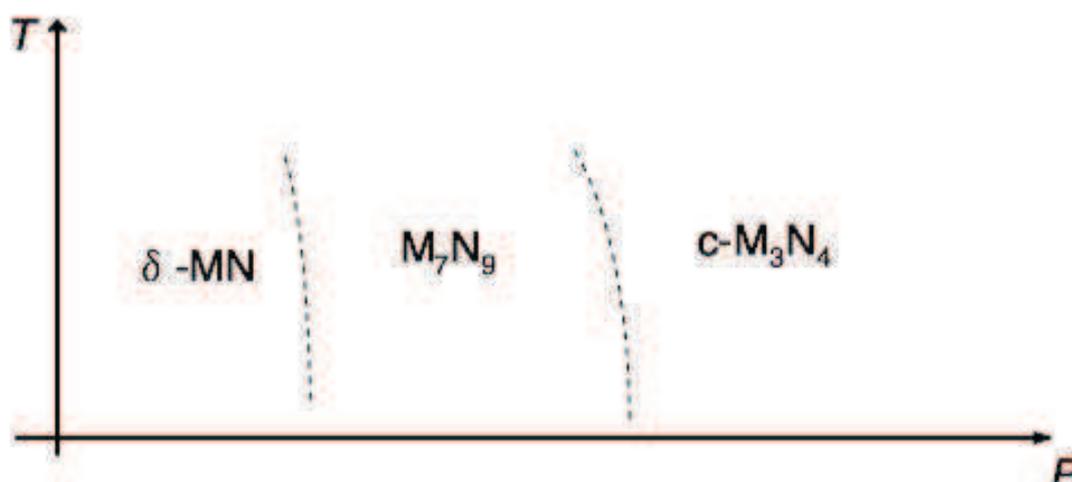


Figure 4.1 : Diagramme schématique P-T de l'existence des différentes phases dans les systèmes Zr-N et Hf-N avec un excès d'azote.

La structure des nouveaux composés que nous avons obtenu dans les systèmes Zr-N et Hf-N est monoclinique, de type  $\text{Ca}_3\text{Tl}_4\text{O}_9$  (groupe d'espace  $\text{C12/m1}$ ). Les deux composés synthétisés et, dans le cas du composé d'hafnium présenté pour la première fois, suivent la même tendance que les autres nitrures de zirconium et d'hafnium quand ils sont comparés : le paramètre de maille du composé contenant le zirconium est supérieure à celui du composé d'hafnium. De la même façon, le nitrure d'hafnium a une masse volumique qui est environ 1.8 fois supérieure à celle du nitrure de zirconium. L'existence des nitrures avec une structure monoclinique de type  $\text{Ca}_3\text{Tl}_4\text{O}_9$  et une composition chimique  $\text{M}_7\text{N}_9$  a été confirmée par le calcul des volumes des trois systèmes ( $21 \delta\text{-MN} + 3.5 \text{N}_2$ ,  $3 \text{M}_7\text{N}_9 + 0.5 \text{N}_2$  et  $7 \text{c-M}_3\text{N}_4$ ) à 5 GPa, d'après le principe de Le Chatelier. La comparaison des systèmes a en outre permis de constater que nos nouveaux composés ont un volume à 5 GPa plus proche de celui des systèmes des mononitrures que de celui des systèmes des composés cubiques HP-HT.

Il semble que, comme pour  $\text{c-Zr}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  contient une petite quantité d'oxygène, qui se substitue aux atomes d'azote dans le réseau cristallin. Une synthèse de ce nouveau composé par cellule à enclumes de diamant permettrait peut-être d'obtenir le composé sans oxygène et d'étudier la stabilité du composé monoclinique en fonction de la pression. Au contraire de  $\text{c-Hf}_3\text{N}_4$ , il apparaît que  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , de structure monoclinique, autorise l'oxygène à se substituer à l'azote dans le réseau cristallin. De nouveau, de nouvelles expériences sont à envisager, notamment pour étudier plus en détails la composition chimique.

Nous avons vérifié que l'utilisation de la nanoindentation afin de mesurer les valeurs des modules d'élasticité d'un matériau fournit des résultats fiables. A partir de la valeur du module de Young réduit  $E_r$  mesurée pour  $\text{c-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$ , matériau poreux, et en utilisant

la valeur de  $B_0$  (mesurée indépendamment par LU ou déterminée à partir de EoS), nous avons donc accès aux autres modules élastiques d'un matériau polycristallin (Tableau 4.1), à la condition que la distribution de la porosité soit isotrope et sa valeur connue. Cette utilisation de la nanoindentation pour déterminer les modules élastiques du matériau a donc été appliquée pour mesurer les modules élastiques de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> et des nouveaux nitrures. Cette méthode peut être étendue de manière plus générale à tous les solides, notamment lorsque les méthodes de synthèse ne permettent d'obtenir que de petits échantillons et en petite quantité. Il est évidemment préférable d'utiliser les deux méthodes (LU et nanoindentation) simultanément pour recouper et valider les valeurs des modules mesurées.

Les propriétés mécaniques de l'échantillon monolithique de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ayant une porosité de 0.14 ont été étudiées par mesures de nanoindentation et les valeurs pour le même matériau, mais dense, ont été obtenues. Elles permettent d'affirmer que  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> est un matériau rigide avec de grands modules d'élasticité, dur et très tenace (tableau 4.1). Le module de cisaillement de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> dense se trouve entre 129 et 144 GPa. Comme limite basse attendue pour la valeur de la dureté de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> dense, nous avons estimé  $H_v = 24$  GPa. La ténacité est au moins de 4.6 MPa·m<sup>1/2</sup>. La propriété de self-healing qui densifie le matériau poreux par polissage mécanique fait de celui-ci un matériau céramique unique et très intéressant. De nombreuses applications industrielles sont envisageables, notamment si des synthèses de couches minces sont découvertes.

Pour les matériaux Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, décrits en début du chapitre, nous avons mesuré les propriétés mécaniques en utilisant LU, nanoindentation et indentation de Vickers. Lors des mesures par LU, nous avons obtenu les vitesses des ondes longitudinales et de Rayleigh et déduit la valeur de l'onde transversale. Nous obtenons des valeurs inférieures pour Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> par rapport à Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub>. Par exemple, nous obtenons pour la vitesse de l'onde transversale,  $C_T = 3.72(4)$  km·s<sup>-1</sup> et  $C_T = 2.76(4)$  km·s<sup>-1</sup> pour les échantillons poreux Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> respectivement. Pour donner un ordre de grandeur, puisque les valeurs des vitesses sont données pour des matériaux ayant des porosités différentes (voir les chapitres 2.3 et 2.4), les valeurs des vitesses des composés M<sub>7</sub>N<sub>9</sub> sont inférieures à celles de c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $C_T = 4.40(8)$  km·s<sup>-1</sup> [Zerr, 2010]) et encadrent celles de  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ( $C_T = 2.84(2)$  km·s<sup>-1</sup> [Zerr, 2012]). Des valeurs des vitesses des composés M<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, nous avons déduit les valeurs des modules d'élasticité d'abord pour le matériau poreux puis pour le matériau dense. Les valeurs des modules d'élasticité obtenues sont similaires pour les deux matériaux poreux et, dans le cas des matériaux denses, supérieures pour Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> (tableau 4.1). Les mesures par nanoindentation du module de Young réduit ont permis de confirmer les mesures LU. De plus, la nanodureté

pour les échantillons poreux est  $H_n = 8.0(8)$  GPa pour  $Zr_7N_9$  et  $H_n = 9.1(7)$  GPa pour  $Hf_7N_9$ . Les mesures par indentation de Vickers montrent qu'il n'y a pas ou peu d'effet de la taille de l'indentation et nous avons dérivé  $H_v = 8.8$  GPa pour  $Zr_7N_9$  et  $H_v = 10.3$  GPa pour  $Hf_7N_9$  lorsque les matériaux sont denses. Comparé à  $c\text{-}Zr_3N_4$ , les valeurs des duretés et des modules d'élasticité de  $Zr_7N_9$  et  $Hf_7N_9$ , pour les matériaux denses, sont inférieures (voir le tableau 4.1). Les valeurs des vitesses ainsi que les valeurs des modules élastiques et de la dureté ne peuvent pas être comparé avec  $c\text{-}Hf_3N_4$  car ce dernier est contaminé par une phase oxynitride de type  $Hf(O_xN_{1-x})_2$ . Il n'existe donc pas, dans la littérature, de valeurs de  $C_T$ ,  $G_0$  et ni même de  $H_v$  pour la phase cubique  $c\text{-}Hf_3N_4$ .

Connaître les modules élastiques d'un matériau permet d'obtenir des indications sur les autres propriétés mécaniques de celui-ci (figures 4.2 et 4.3). Ainsi, le rapport  $B_0/G_0$ , proposé pour les métaux [Pugh, 1954] et étendu aux céramiques [Gandhi, 1979], définit si un matériau est malléable. Plus précisément (voir la figure 4.2), la valeur du rapport  $B_0/G_0$  de 1.75 ne doit pas être comprise comme une frontière stricte séparant la région entre les matériaux malléables et les autres, mais plutôt comme une estimation qualitative. Une relativement haute malléabilité du matériau peut expliquer la densification de la surface de celui-ci et donc la propriété de « self-healing ». Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3.2.3, si un matériau possède la propriété de « self-healing », alors il se forme une couche plus dense à la surface de l'échantillon après le polissage mécanique (chapitre 3.2.3). Pour  $\eta\text{-}Ta_2N_3$ ,  $B_0/G_0$  est supérieur à 2 (figure 4.2). Ceci suggère que ce matériau possède une malléabilité similaire à celle de métaux tels que Fe, Nb. Cette malléabilité similaire à celle des métaux entraîne la fermeture des pores mésoscopiques. Les rapports  $B_0/G_0$  donnent 1.4 et 1.5 pour  $Zr_7N_9$  et  $Hf_7N_9$  respectivement, ce qui les placent en dessous de  $\eta\text{-}Ta_2N_3$  et des métaux malléables et dans la même catégorie que les mononitrides des mêmes métaux localisés proche de la ligne séparant les matériaux malléables de ceux qui ne le sont pas. Dans le cas de  $Zr_7N_9$ , la propriété de « self-healing » est pourtant observée, ce qui suggère une malléabilité élevée par rapport à  $Hf_7N_9$  pour lequel cette propriété n'est pas confirmée. Comme la propriété de self-healing est reliée à la malléabilité (ductilité), cette différence peut peut-être expliquer la disparité dans la porosité des deux échantillons synthétisés à HP-HT,  $p = 0.10$  pour l'échantillon de  $Zr_7N_9$  et  $p = 0.16$  pour l'échantillon de  $Hf_7N_9$ . Cependant, ce n'est pas confirmé par notre valeur expérimentale du rapport de  $B_0/G_0$  qui suggère une malléabilité similaire pour les deux matériaux (figure 4.2). Nous voyons donc que  $Hf_7N_9$  et  $Zr_7N_9$  sont dans la zone « grise » où la malléabilité des matériaux peut être seulement reconnu expérimentalement. Néanmoins, nous n'observons pas cet effet de densification de manière accentuée pour ces deux matériaux.

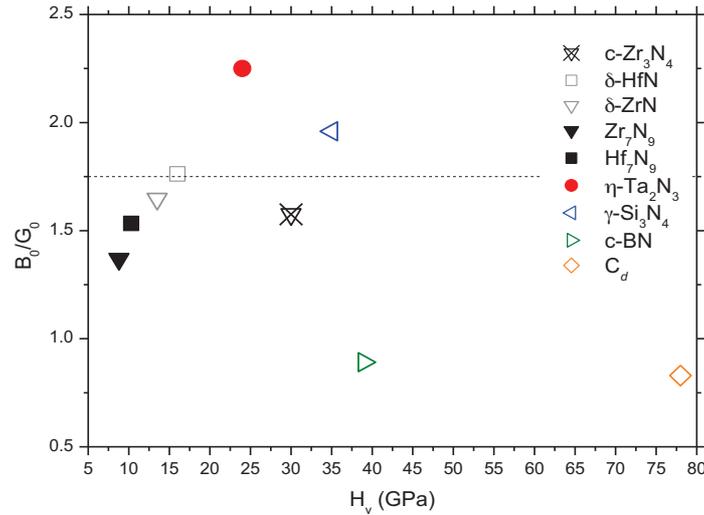


Figure 4.2 : Le rapport  $B_0/G_0$  en fonction de la dureté pour  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, comparé avec les mononitrures [Christensen, 1979 ; Wolf, 1982], c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Zerr, 2002] c-BN [Grimsditch, 1994] et C<sub>d</sub> [McSkimin, 1957]. Les références indiquent d'où les valeurs des modules élastiques sont issues. Pour c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,  $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, il faut se référer au tableau 4.1. Dans tous les cas, la dureté est pour un matériau dense, estimée (si il existe de la porosité) en utilisant l'expression  $H = H_0 e^{(-bp)}$  (chapitre 2.4) et provient soit de cette thèse ( $\eta$ -Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub>), soit de [Zerr, 2012]. La ligne à  $B_0/G_0 = 1.75$  indique la valeur (en grande partie qualitative) du rapport au dessus de laquelle les matériaux sont considérés comme malléables dans l'article de [Pugh, 1954].

A partir de la figure 4.2, nous pouvons affirmer que  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> devrait, lui-aussi, présenter cette propriété de « self-healing ». Lorsque Zerr *et al.* ont mesuré les propriétés élastiques de ce matériau [Zerr, 2002], ils n'ont pas tenu compte de la possibilité de « self-healing » de celui-ci, ce qui pourrait avoir éclipsé la vraie porosité de l'échantillon  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> examiné, poli avant les mesures de nanoindentation de manière similaire à celle des échantillons de cette thèse. Les mesures par nanoindentation de  $E_r$  de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, réalisées à de petites charges de 3 et 5 mN, pourrait ainsi être pour un échantillon complexe contenant une surface densifiée et un matériau poreux en dessous. Il est donc possible que la valeur de  $G_0$  donnée dans [Zerr, 2002] soit sous estimée. Lorsque l'on regarde le graphique 4.3, on peut aussi constater que  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dérive quelque peu de la tendance reconnue par [Teter, 1998] pour la dureté en fonction de  $G_0$ . La valeur de  $G_0$  semble inférieure à celle à laquelle on pourrait s'attendre pour la valeur mesurée de  $H_v$ . Cette observation confirme qu'il serait intéressant d'étudier la porosité d'échantillons de  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenu par synthèse en presse MA et de comparer des mesures de nanoindentations pour les surfaces polie mécaniquement et traitée par le faisceau d'ions Ar<sup>+</sup>. De la même manière, comme nous observons, de manière ponctuelle, un phénomène de self-healing sur les composés Hf<sub>7</sub>N<sub>9</sub> et Zr<sub>7</sub>N<sub>9</sub>, il serait intéressant de vérifier l'existence de la

propriété de self-healing pour les mononitrides et  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ . En effet, le calcul à partir des mesures de  $B_0$  et  $G_0$  pour  $c\text{-Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$  étudié durant cette thèse, donne  $B_0/G_0 = 1.6$ , supposant un matériau peu malléable à placer dans la même catégorie que  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ . Dans le cas des échantillons cubiques  $c\text{-M}_3\text{N}_4$ , Mattesini *et al.* ont prédit  $B_0/G_0 > 1.75$  (1.80 et 1.76 pour  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  respectivement) par la méthode LDA et  $B_0/G_0 < 1.75$  (1.69 et 1.65 pour  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  et  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  respectivement) par la méthode GGA. De ces résultats, les auteurs déduisent que  $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$  est moins malléable que  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  [Mattesini, 2003]. Mais ceci contredit les résultats expérimentaux présentés dans la figure 4.2 où les nitrides d'hafnium ont un rapport  $B_0/G_0$  supérieur à celui des nitrides de zirconium.

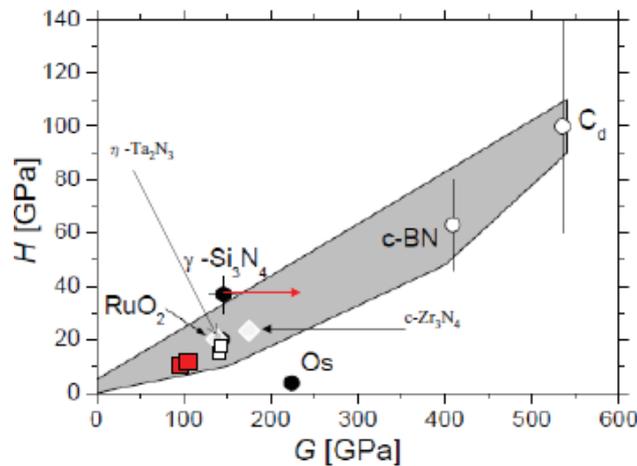


Figure 4.3 : Dans ce graphique déjà présenté dans le chapitre 1 (figure 1.10), nous avons ajouté en blanc, les valeurs provenant de la littérature pour les mononitrides de MN et les carrés rouges nos valeurs pour les composés  $\text{M}_7\text{N}_9$ , synthétisés durant cette thèse. La flèche rouge indique la possibilité que la valeur de  $G_0$  de  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$  soit sous estimée dans les travaux précédents.

Dans la figure 4.3, nous voyons que les valeurs de la dureté estimée pour les matériaux denses  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  et  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  sont raisonnablement en accord avec la tendance développée par Teter utilisant les données récoltées de la littérature. On constate aussi que les deux composés,  $\text{Hf}_7\text{N}_9$  et  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , ont une faible dureté par rapport à leur module de cisaillement (figure 4.3). Ils ont une dureté moins grande que les mononitrides  $\delta\text{-MN}$  (autour de 15 GPa) et que les phases  $c\text{-M}_3\text{N}_4$ . Bien que les coefficients de Poisson des nouveaux nitrides de zirconium et d'hafnium soient similaires à celui de  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ , les autres modules élastiques sont inférieurs.

On notera cependant que la ténacité de nos matériaux  $\text{M}_7\text{N}_9$  est importante : pour  $\text{Zr}_7\text{N}_9$ , elle correspond même aux valeurs basses obtenues pour l'échantillon poreux  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  (tableau 4.1, figure 4.4). Dans la figure 4.4, nous comparons la dureté des matériaux examinés durant cette thèse ( $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ ) en fonction de leur ténacité avec les matériaux céramiques les plus utilisés ou connus. Notamment, ce sont les matériaux les plus durs (diamant et  $c\text{-BN}$ ),

les plus tenaces ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC et WC+Co) et quelques uns des matériaux les plus mentionnés dans la littérature. Par exemple, TiN est le plus populaire comme couche de protection contre l'usure.  $\text{B}_4\text{C}$  est utilisé pour fabriquer des mortiers plus durs que ceux en agate.

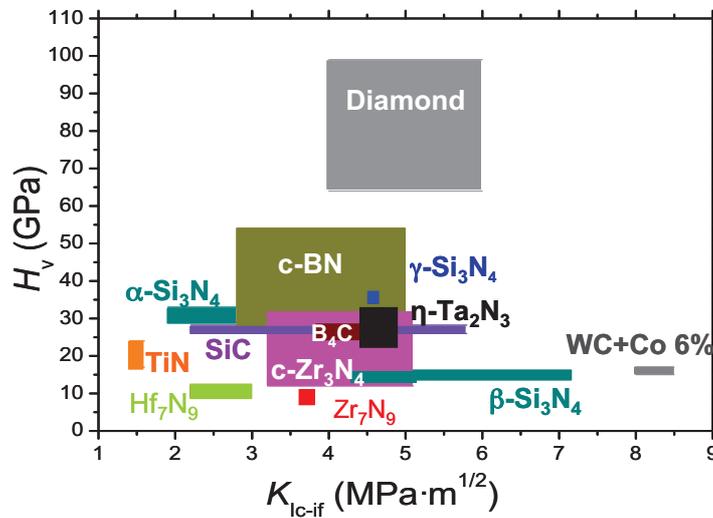


Figure 4.4 : Graphique représentant la ténacité en fonction de la dureté pour les matériaux céramiques étudiés durant cette thèse et pour d'autres matériaux.

Si on enlève les matériaux (figure 4.4) dont l'usure est importante lorsqu'ils sont utilisés sur des aciers et sur d'autres alliages ferriques, il ne reste que c-BN, TiN, c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$ , et nos matériaux,  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  et  $\text{Hf}_7\text{N}_9$ , pour lesquels nous nous attendons, comme ceux sont des nitrures de métaux de transition, à une résistance à l'usure comparable à celle de TiN ou de c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$ . Pour ce dernier, l'étude de l'usure du matériau au contact de l'acier a révélé une résistance exceptionnelle [Chhowalla, 2005]. Si nous ajoutons à cela la possibilité de faire des revêtements adhérents, il faut retirer c-BN. Dans l'état actuel des connaissances, les matériaux les plus intéressants sont c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$  et  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$  parce que ils sont durs, tenaces, résistants à l'usure ou attendu comme tel pour  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$ . Une des directions de recherche la plus prometteuse serait d'obtenir des revêtements adhérents de  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$ . Nous escomptons que ce soit possible, si les même techniques de déposition que celles utilisées pour c- $\text{Zr}_3\text{N}_4$  sont employées, nommément la méthode de l'arc cathodique filtré modifié [Chhowalla, 2005] ou diverses version de pulvérisation cathodique magnétron à fréquence radio [Sui, 2009 ; Meng, 2011]. Nous avons aussi vu brièvement dans le chapitre 1 qu'il existe d'autres matériaux intéressants dans les systèmes dits ternaires et quaternaires, solution solide par exemple dans les systèmes Ta-O-N ou Si-Al-O-N. De plus, des travaux théoriques montrent que l'ajout de vanadium ou de niobium permettrait d'améliorer les propriétés élastiques de  $\eta$ - $\text{Ta}_2\text{N}_3$  [Orisakwe, 2012].

Une autre direction de recherche serait de trouver une méthode pour densifier les nitrures HP-HT, par exemple d'essayer de synthétiser un matériau contenant à la fois  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  et  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ . Nous savons aujourd'hui que les nitrures des groupes 4 et 5 cristallisent dans des structures différentes et conséquemment les compositions chimiques sont aussi différentes. Le mélange de ces composés, chauffé à hautes pressions dans le domaine de stabilité thermodynamique, conduit à la formation d'un liquide eutectique qui peut être utilisé comme agent de densification, de manière similaire à la densification de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilisant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme aide au frittage ou des carbures frittés au cobalt [Zerr, 2012 ; Herrmann, 2000]. Les possibles mélanges pourrait être  $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$  comme composé principal et  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  comme matériau d'aide à la densification ou vice versa. La combinaison de  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  comme partie principale et  $\text{M}_7\text{N}_9$  comme agent densifiant devrait aussi être considéré. Les résultats présentés dans ce manuscrit de thèse montrent que les synthèses de hautes pressions ouvrent l'accès à une large variété de nitrures de métaux de transition avec des stœchiométries différentes et, comme résultat, une panoplie de matériaux avec diverses propriétés mécaniques. Cette palette de propriétés peut être enrichie par des comportements inattendus tel que l'effet de "self-healing" par polissage mécanique expérimentalement vérifié pour  $\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$  et reconnu pour le nouveau nitrure de zirconium  $\text{Zr}_7\text{N}_9$  synthétisé durant ce travail.

Tableau 4.1 : Valeurs de la dureté, de la ténacité et des modules élastiques pour les matériaux étudiés durant cette thèse. Les valeurs des modules élastiques sont données pour les matériaux denses et sont dérivées des mesures pour les échantillons poreux. (p) indique un matériau poreux et (d) pour le matériau dense.

	$c\text{-Zr}_3\text{N}_4$	$\eta\text{-Ta}_2\text{N}_3$	$\text{Zr}_7\text{N}_9$	$\text{Hf}_7\text{N}_9$
$H_n$ (GPa) (p)	14.5	18.3	8.0(8)	9.1(7)
$H_v$ (GPa) (d)	>30 <sup>c</sup>	>24	8.8	10.3
$K_{Ic-if}$ (Mpa m <sup>1/2</sup> ) (d)	>3.2 <sup>a</sup> (3)	>4.6	>3.7(4)	>2.3-2.9
"self-healing"	Non	Oui	Oui mais moins prononcé	Non
$B_0$ (GPa)	219 <sup>a</sup>	281 <sup>b</sup> , 319 <sup>c</sup>	130(10)	161(10)
$G_0$ (GPa)	139	124-144	95(9)	105(10)
$E_0$ (GPa)	344	329-369	234(20)	258(20)
$\nu_0$	0.24	0.28-0.33	0.20(4)	0.23(4)
$B_0/G_0$	1.576	2.25 (1.951-2.573) >2.07 <sup>d</sup>	1.368 (1.153-1.628)	1.53 (1.3-1.8)

<sup>a</sup>[Dzivenko, 2007] ; <sup>b</sup>[Friedrich, 2010] ; <sup>c</sup>[Zerr, 2010]; <sup>d</sup>théorique [Orisakwe, 2012] ; <sup>e</sup>[Zerr, 2012]

**REFERENCES**

- Chhowalla, M. and H.E. Unalan, "Thin films of hard cubic  $Zr_3N_4$  stabilized by stress", *Nat. Mater.* 4, 317 (2005).
- Christensen, A.N., O.W. Dietrich, W. Kress and W.D. Teuchert, "Photon anomalies in transition-metal nitrides:  $ZrN$ ", *Phys. Rev. B* 19, 5699-5703 (1979).
- Dzivenko, D.A., A. Zerr, E. Schweitzer, M. Göken, R. Boehler and R. Riedel, "Elastic moduli and hardness of  $c-Zr_{2.86}(N_{0.88}O_{0.12})_4$  having  $Th_3P_4$ -type structure", *Appl. Phys. Lett.* 90, 191910 (2007).
- Friedrich, A., B. Winkler, L. Bayarjargal, E.A. Juarez Arellano, W. Morgenroth, J. Biehler, F. Schröder, J. Yan, and S. M. Clark, "In situ observation of the reaction of tantalum with nitrogen in a laser heated diamond anvil cell", *J. Alloys & Compounds*, 502, 5-12 (2010).
- Gandhi, C. and M.F. Ashby, "Fracture-mechanism maps for materials with cleave: f.c.c., b.c.c and h.c.p. metals and ceramics", *Acta Metallurgica* 27, 1565 (1979).
- Grimsditch, M., E.S. Zouboulis and A. Polian, "Elastic constants of boron nitride", *J. Appl. Phys.* 76, 832-834 (1994).
- Herrmann, M., H. Klemm and Chr. Schubert, "Silicon Nitride Based Hard Materials", *Handbook of Ceramic Hard Materials* (ed. Riedel, R.), ch6 pp749-801 (WILEY-VCH, Weinheim, 2000).
- Mattesini, M., R. Ahuja and B. Johansson, "Cubic  $Hf_3N_4$  and  $Zr_3N_4$ : A class of hard materials", *Phys. Rev. B* 68, 184108 (2003).
- McSkimin, H.J. and W.J. Bond, "Elastic moduli of diamond", *Phys. Rev.* 105, 116-121 (1957).
- Meng, Q.N., M. Wen, C.Q. Qu, C.Q. Hu, W.T. Zheng, "Preferred orientation, phase transition and hardness for sputtered zirconium nitride films grown at different substrates biases", *Surfaces & Coating Technology* 205, 2865-2871 (2011).
- Orisakwe, E.N., V. Sharmat and J.E. Lowther, "Elastic moduli of advanced ternary metal nitrides", *Phys. Status Solidi B* 249, 1020-1026 (2012).
- Pugh, S.F., "Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals", *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7*, 45:367, 823-843 (1954).
- Sui, Y., J. Liu, B. Liu, L. Wang and B. Yao, "Influence of flow ratio of  $N_2$  to  $(N_2+Ar)$  mixture on the structure and properties of zirconium film nitride films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *J. Mater. Res.* 24,10, 3206-3212, (2009).

Teter, D. M., “Computational alchemy: The search for new superhard materials”, *MRS Bull.* 23, 22 (1998).

Wolf, T., “Herstellung und Charakterisierung von TiN, ZrN und HfN”, Universität Karlsruhe: Karlsruhe (1982).

Zerr, A., M. Kempf, M. Schwarz, E. Kroke, M. Goken and R. Riedel, “Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 86 (2002).

Zerr, A., N. Chigarev, R. Brenner, D.A. Dzivenko and V. Gusev, “Elastic moduli of hard c-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> from laser ultrasonic measurements”, *Phys. Status Solidi RRL* 4, No. 12, 353–355 (2010).

Zerr, A., H. Eschnauer and E. Kny, “Hard Materials”, *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry* (2012).

Zerr, A., N. Chigarev, O. Brinza, S.M. Nikitin, A.M. Lomonosov and V. Gusev, “Elastic moduli of η-Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, a tough self-healing material, via laser ultrasonics”, *Phys. Status Solidi RRL* 6, 12, 484-486 (2012).