

Piezospectroscopie RQN : jauge de contrainte pour les matériaux composites

Romain Dubourget

► **To cite this version:**

Romain Dubourget. Piezospectroscopie RQN : jauge de contrainte pour les matériaux composites. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. PSL Research University, 2017. Français. NNT : 2017PSLET019 . tel-02313821

HAL Id: tel-02313821

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-02313821>

Submitted on 11 Oct 2019

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

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

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à l'ESPCI Paris

Piézospectroscopie RQN :

Jauge de contrainte pour les matériaux composites

Ecole doctorale n°397

Physique et Chimie des Matériaux

Soutenue par
Romain **DUBOURGET**
le 18 Octobre 2017

Dirigée par
Jean-Baptiste d'ESPINOSE de
LACAILLERIE
Antoine CHATEAUMINOIS

COMPOSITION DU JURY :

Mme. CARLIER Dany
Université de Bordeaux, Rapporteur

M. MASSIOT Dominique
CNRS, Orléans, Rapporteur

Mme. CANTOURNET Sabine
Ecole des Mines de Paris ENSMP,
Membre du jury

M. CHATEAUMINOIS Antoine
CNRS, ESPCI Paris, Co-directeur de
thèse

M. d'ESPINOSE de LACAILLERIE
Jean-Baptiste
ESPCI Paris, Directeur de thèse

M. HOLÉ Stéphane
Université Pierre et Marie Curie,
Président du jury

M. LE POLLES Laurent
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Rennes, Membre du jury

Remerciements

Au cours de ces trois ans de thèse j'ai eu la chance de rencontrer des personnes formidables. Toutes ces rencontres m'ont permis d'évoluer tant d'un point de vue personnel que d'un point de vue scientifique me permettant de mener à bien ce projet dans des conditions favorables. Je vous en remercie tous sincèrement.

Je remercie en particulier mon jury de thèse pour les questions, remarques et discussions que j'ai pu avoir avec eux tant au cours de ma soutenance qu'au cours de la présentation de mon expérience. Je le remercie aussi bien évidemment d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci donc à Stéphane Holé d'avoir présidé mon jury, à Dany Carlier et Dominique Massiot d'avoir accepté de rapporter mon manuscrit, et à Sabine Cantournet d'avoir bien voulu être examinatrice lors de ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier Christian Frétigny, directeur du Laboratoire SIMM (Sciences et Ingénierie de la Matière Molle) de l'ESPCI Paris, de m'avoir accueilli. Je le remercie aussi pour la dynamique de sérieux, d'apprentissage et de transmission par l'expérience qu'il promeut au sein du laboratoire.

Je tiens bien sûr à remercier chaleureusement mes encadrants proches et lointains : Jean-Baptiste d'Espinose, Antoine Chateauminois, Régis Gautier et Laurent Le Pollès. Jean-Baptiste, merci d'avoir été là quand il le fallait, de m'avoir laissé le temps de grandir et d'avoir gardé le sourire pendant ces trois ans. Vous avez su me guider avec délicatesse et vous m'avez fait confiance : merci beaucoup. Merci aussi de m'avoir permis de découvrir les États-Unis grâce à des conférences éducatives sur la RMN dans l'industrie pour l'une et passionnante sur la résonance nucléaire pour l'autre. Antoine, merci d'avoir été là pour m'apprendre à trouver la ligne droite dans le plat de spaghettis de mes idées. J'ai beaucoup appris à ton contact et je continue encore à me demander avant d'accomplir une tâche s'il n'y a pas un moyen plus simple. Merci aussi pour le savoir-faire que tu m'as transmis et le temps que tu m'as consacré. Régis, merci pour ton aide sur les calculs quantiques ; cela aurait été très difficile voire impossible pour moi d'aller aussi loin dans cet aspect de ma thèse sans ton aide. Merci aussi pour ta joie de vivre et ta sérénité communicative : travailler avec toi a été un vrai bonheur. Laurent, merci pour ton aide dans les expériences sous pression gaz, pour le temps que tu m'as consacré, pour avoir écouté mes idées folles avec le sourire pour ensuite me ramener délicatement et gentiment sur Terre pour m'aider à avancer sur mon sujet. Un grand merci à tous les quatre pour avoir fait de ces trois ans de thèse une belle expérience dont je me souviendrai.

Je tiens ici à remercier les permanents d'autres laboratoires que le SIMM avec qui j'ai eu des discussions scientifiques pertinentes ou qui par leur travail m'ont aidé et m'ont permis d'avancer sur mon projet : Jean-Claude Ameline pour avoir construit l'expérience de RQN sous pression gaz, Guillaume Lang pour les discussions sur le matériel expérimental de mon montage RQN, Nicolas Lequeux pour les Laue et les aspects cristallographiques, Claire Roiland pour les expériences de RQN sous pression gaz, Guy Jacobs pour son implication dans les discussions avant mon arrivée dans le projet.

Je remercie Ludovic Olanier et Alexandre Lantheaume pour leur aide, leur disponibilité et leur soutien indéfectible tout au long de ma thèse. Mes montages expérimentaux seraient restés en partie des « crobards » sur un bout de papier si vous n'aviez pas été là pour les transformer en un assemblage juste avec des pièces de grande qualité. Travailler avec vous a été une joie de tous les instants. Merci beaucoup pour ces supers moments tant professionnels que personnels. Vous êtes géniaux.

Merci à Mohamed Hanafi pour nos discussions passionnantes et passionnées autour d'un café. J'ai appris au cours de nos conversations que si les noms et mots sont importants pour dire les choses de manière juste c'est leur essence et leur intention qui doivent être écoutées pour que l'on puisse se comprendre et communiquer.

Merci à Armand Hakopian, pour le sauvetage informatique, la bonne humeur, la franchise et le réalisme dont tu fais montre au quotidien. C'était toujours un plaisir de passer dans ton bureau ou de te croiser autour d'une cigarette.

Merci à Freddy Martin pour ses conseils avec l'époxy, pour son caractère inimitable, son humour décapant, sa disponibilité et sa chaleur humaine. Même si au premier abord tu m'as fait peur, je sais qu'on peut compter sur toi.

Merci à Flore Lasaone pour sa bonne humeur, sa joie de vivre, sa franchise, son amitié et sa capacité à garder propre la cafétéria de l'escalier C envers et contre tout. Tu es un vrai rayon de soleil dans le sous-sol de l'escalier C !

Merci à tous les non-permanents pour leur bonne humeur, leurs discussions, les bons moments qu'on a pu partager ensemble. Ma thèse aurait été moins agréable au quotidien si vous n'aviez pas été là. Je tiens en particulier à remercier Charles Barrand, Laure Bluteau, Alice Boursier, Quentin Demassieux, Antoine Fleury, Natacha Goutay, Miléna Lama, Anne Charlotte Le Gulluche, Éric Lintingre, Cécile Mussault pour les discussions scientifiques pertinentes, les repas joyeux et les supers moments passés ensemble.

Merci aussi à mes amis Martial Delion et Sofie Garcia pour leur soutien au cours de cette thèse et au cours de ma vie.

Merci à mes parents, Marie-Hélène et Philippe Dubourget, de m'avoir suivi dans mon parcours académique sans me remettre en question, d'avoir toujours fait en sorte qu'au cours de ma vie je n'aie à me préoccuper que de mes études. Merci d'avoir été fiers de moi et d'avoir cru en moi et de continuer à le faire. Aujourd'hui je sais la chance que j'ai de vous avoir.

Enfin je tiens à remercier du fond du cœur celle qui a un jour accepté de regarder dans la même direction que moi, celle qui m'a souvent ouvert les yeux, celle qui est restée malgré les tempêtes et les temps difficiles, celle avec qui j'ai pu rire et partager des moments magiques : Laure Bluteau. Merci Laure d'être là au quotidien. Je t'aime.

Merci à toi aussi lecteur de faire vivre mon travail en le lisant, en le réfléchissant et en allant plus loin.

Table des matières

TABLE DES MATIERES.....	3
INTRODUCTION GENERALE.....	5
Chapitre 1 État de l'art, principes physiques et modélisation DFT	7
I. Comment mesurer des champs de contrainte et de déformation ?	8
II. Pourquoi utiliser la RQN ?.....	10
III. La RQN : principe physique et mesures de pression.....	11
IV. Modélisation de la variation de gradient de champ électrique de l'oxyde de cuivre (I) sous contrainte	22
V. Conclusion.....	26
Chapitre 2 RQN du cristal de cuprite dans le régime élastique	29
I. Compression hydrostatique.....	31
II. Compression uni-axiale.....	48
III. Conclusion.....	68
Chapitre 3 Utilisation du Cu₂O comme capteur de contrainte dans un élastomère	69
I. Compression œdométrique	70
II. Cartographie d'un champ de contraintes hétérogènes	81
III. Conclusion.....	90
CONCLUSION GENERALE	91
ENTREES BIBLIOGRAPHIQUES.....	93
ANNEXES	98

Introduction générale

La détermination des distributions de contrainte et de déformation dans des matériaux est une question clé pour évaluer leur comportement sous des conditions de chargement souvent complexes (comportements non linéaires, plasticité, fissure, fracture, ...). En tant que tels, leurs champs de contraintes sont difficiles à modéliser par des moyens numériques. De plus, la plupart des méthodes expérimentales utilisées aujourd'hui pour traiter ce problème sont des méthodes invasives, avec une faible résolution spatiale ou bien des méthodes optiques inefficaces pour les matériaux opaques.

Au cours de cette thèse nous avons développé une méthode, la piézospectroscopie par Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN), permettant la mesure, locale et sans contact, de contraintes, voire de champs de contraintes hétérogènes, dans des matériaux opaques. Cette technique est fondée sur le décalage de la fréquence de résonance quadripolaire d'un cristal sous l'application d'une contrainte. En effet, la fréquence RQN étant sensible à la position des charges au travers du Gradient de Champ Électrique (GCE), sa variation permet de sonder les déformations de matériaux non ou peu conducteurs. Étant de plus une méthode radiofréquence elle peut sonder ces matériaux en profondeur. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés au cas particulier d'élastomères souvent opaques car chargés. Nous nous proposons donc d'étudier la répartition de contrainte dans un élastomère grâce à une charge dispersée ayant une fréquence RQN. Nous traiterons plus précisément de l'utilisation du Cu_2O en tant que sonde de contrainte dans une matrice d'élastomère.

Sur le plan fondamental, le développement d'une telle méthode soulève un certain nombre de questions relatives à la dépendance de la réponse RQN du cristal de Cu_2O vis-à-vis de la contrainte.

La première est de savoir comment faire le lien entre l'information, par nature, tensorielle des contraintes appliquées et le décalage de fréquence RQN qui est un scalaire ? De plus le Cu_2O étant cristallin à température et pression ambiante, il est donc anisotrope. Une seconde question est donc de savoir quelle sera l'influence de cette anisotropie sur la dépendance en fréquence de l'oxyde de cuivre (I) à la contrainte ? Pour répondre à ces questions il apparaît nécessaire de faire des expériences sur un monocristal de Cu_2O avec différents types de sollicitations et selon différentes orientations. Ces expériences n'ont jamais été faites à notre connaissance. En outre, le GCE n'étant pas directement accessible expérimentalement, il est nécessaire, afin de pousser plus loin notre compréhension du phénomène et d'accéder à une explication au niveau atomique, de réaliser conjointement à nos expériences de RQN sous contrainte une modélisation DFT (Théorie de la Fonctionnelle Densité) des modifications du GCE sous l'effet d'une déformation.

Une fois ces questions fondamentales traitées, viennent alors les questions propres à l'application dans les élastomères. Est-ce que la réponse RQN de la charge sera représentative de l'état de contrainte du caoutchouc ? La sensibilité de la méthode à la contrainte est-elle suffisante pour l'application envisagée ? Le taux de charge a-t-il une influence sur la réponse RQN ?

Avant de répondre à ces questions, nous présenterons dans un premier chapitre un état de l'art sur les différentes méthodes de mesure de contrainte qui existent aujourd'hui. Nous introduirons ensuite les principes théoriques de la RQN et les travaux qui ont déjà été faits sur le sujet. Nous parlerons enfin de la modélisation DFT que nous utiliserons par la suite et nous présenterons son intérêt.

Dans un deuxième chapitre, nous étudions le lien qui existe entre le tenseur de contrainte et la variation de fréquence RQN du ^{63}Cu dans le Cu_2O . Nous reprendrons tout d'abord les travaux existant sur la dépendance de la fréquence RQN de la cuprite sous contrainte hydrostatique. Nous nous intéresserons ensuite à la dépendance de la fréquence RQN d'un monocristal de cuprite à la direction de la contrainte en lui appliquant des sollicitations uni-axiales. Nous nous appuyerons sur de la modélisation DFT (Théorie de la Fonctionnelle Densité) afin d'approfondir la compréhension théorique du phénomène.

Enfin dans un troisième chapitre, nous étudierons la capacité de l'oxyde de cuivre (I) à être une jauge de contrainte dans un liant polymère et nous évaluerons la possibilité de l'utiliser pour cartographier des champs de contraintes hétérogènes.

Note aux lecteurs :

Pour éviter la confusion entre la sonde inductive destinée à mesurer/émettre le champ radiofréquence excitateur d'une part et le signal RQN et le ^{63}Cu qui fait office de sonde RQN de la contrainte d'autre part, nous réserverons par la suite le terme de « sonde » au ^{63}Cu et nous appellerons les sondes inductives utilisées (solénoïdes ou spirales) « antennes ». Nous sommes néanmoins conscients que cette dénomination d'antenne est strictement impropre puisque que les solénoïdes ne sont pas conçus pour rayonner.

Chapitre 1 État de l'art, principes physiques et modélisation DFT

Lors de la conception de pièces mécaniques, les propriétés de résistance, de fatigue et de longévité doivent correspondre à un cahier des charges conçu pour éviter les accidents. La détermination des distributions de contrainte et de déformation au sein d'un matériau est donc un problème fondamental pour s'assurer de la qualité d'une pièce.

Or il est souvent difficile de mesurer expérimentalement la distribution des contraintes dans un matériau. Dans beaucoup d'applications, la combinaison de géométries complexes avec des chargements multidirectionnels génère des champs de contrainte et de déformation hautement hétérogènes (en particulier en présence de fissures). En théorie, il est possible de modéliser ces distributions hétérogènes par des méthodes numériques si l'on connaît la loi de comportement du matériau, sa géométrie et les paramètres de charge. En réalité, c'est cependant rarement le cas surtout lorsqu'il est question de matériaux composites ou de matériaux présentant un comportement non linéaire. Ainsi il est essentiel de mettre au point des méthodes expérimentales permettant la mesure des champs de contrainte et de déformation, homogènes ou hétérogènes, au sein de pièces mécaniques pour pouvoir réaliser des contrôles non destructifs sur le terrain ou pour pouvoir valider des lois de comportement au laboratoire.

I. Comment mesurer des champs de contrainte et de déformation ?

L'ensemble des méthodes permettant des mesures de champs de contrainte et de déformation, peut globalement être divisé en quatre grands types : les méthodes fondées sur une jauge de déformation, les méthodes optiques fondées sur la photoélasticité, les méthodes de corrélation d'images, et enfin les méthodes spectroscopiques.

Pour ce qui est des mesures de contrainte et de déformation au sein des matériaux et des structures elles sont traditionnellement fondées sur des jauges électriques [1] ou optiques [2], [3]. Les jauges électriques sont fondées sur la dépendance de la résistance électrique de fils conducteurs ou semi-conducteurs à l'élongation. La plupart des jauges optiques sont des fibres optiques, coulées dans le matériau d'intérêt, intégrant dans certains cas des interféromètres de Bragg. Dans les deux cas, la production d'une image du champ de contrainte nécessite le déploiement d'un quadrillage de fils électriques ou de fibre optique dont la densité déterminera la résolution de l'image. Un tel quadrillage reste difficile à déployer sur le terrain à cause du matériel nécessaire et n'offre que peu de possibilités de mesure de contrainte en profondeur avec une bonne résolution sous peine de perturber le comportement mécanique du matériau. De plus la présence d'une interface entre la jauge électrique/optique avec le matériau peut impacter la mesure de la déformation. Il apparaît donc que l'introduction de toute nouvelle technique capable de mesurer localement les contraintes et/ou les déformations au cœur d'un matériau serait un plus dans l'étude du comportement mécanique des matériaux complexes. Il existe déjà un précédent d'un tel apport, avec les méthodes optiques pour des matériaux optiquement transparent. L'utilisation des propriétés photoélastiques de certains polymères pour imager les contraintes au cœur du matériau en est un exemple. Cette méthode qui date des années 1950 sert toujours de base expérimentale à la plupart des publications concernant l'étude des distributions de contrainte au cœur d'un matériau, dans les matériaux

granulaires et pour l'étude de comportements rhéologiques. [4]–[6]. Il est cependant important de noter que si ces mesures de déformations ne sont pas des mesures de surface, elles n'en restent pas moins des mesures de champs de déformation à deux dimensions. En effet, si l'état de déformation est trop inhomogène dans l'épaisseur du matériau on ne pourra pas interpréter le champ observé qui intègre la variation de déformation selon l'épaisseur. Il en sera de même si le matériau n'est pas assez homogène selon cette même épaisseur.

Une autre méthode de mesure des champs de contrainte et de déformation, la plus couramment utilisée de nos jours, est la méthode de corrélation digitale d'image (DIC en anglais). Cette méthode s'est rapidement imposée comme le trait d'union entre la simulation numérique et les expériences. En effet, en mesurant le déplacement de marqueurs qui sont généralement en surface, elle permet de tester des hypothèses sur les lois de comportement du matériau. On peut considérer cette technique comme une extension de la vélocimétrie particulaire (PIV Particule Imaging Velocimetry) qui est couramment utilisée en mécanique des fluides (pour un point bibliographique critique sur ce sujet voir [7], [8]). Dans les mesures faites par DIC, les champs de déplacements surfaciques sont déterminés en corrélant des variations des niveaux de gris sur la surface de l'objet avant et après l'application de la contrainte. Dans l'article [7], la détermination du champ de déplacement expérimental peut se faire en implémentant des algorithmes plus ou moins contraint intégrant éventuellement la loi de comportement du matériau. Ces mesures de champs sont particulièrement utiles dans le cas de mesures de contraintes hétérogènes sur des substrats dont les hétérogénéités ne sont à priori pas connues. Un des principaux exemples est l'étude des fissures et de leur propagation. Cette méthode reste classiquement limitée à la surface de l'échantillon (mesure de champs de contrainte/déformation en deux dimensions), cependant diverses tentatives de couplage du DIC à d'autres techniques ont été menées avec succès afin de remonter à l'information tensorielle à trois dimensions en fonction des matériaux étudiés. Pour les matériaux transparents, il a été possible de mesurer les déplacements de marqueurs fluorescents par DIC au sein d'un polymère transparent à l'aide d'un microscope confocal [9]. Avec de l'acier, il a été possible de modéliser en trois dimensions l'état de contrainte à l'aide d'un tomographe à rayon X. L'inconvénient étant que l'usage d'un tomographe implique souvent, compte-tenu de la résolution recherchée, des installations type synchrotron qui sont volumineuses et expérimentalement très lourdes [10].

Enfin une autre méthode, mêlant optique et présence d'inclusions sensibles à la déformation, est la fluorescence piezospectroscopique. La modification du champ cristallin du rubis (Al_2O_3 dopé au Cr(III)) suite à la distorsion de son réseau cristallin sous l'effet d'une contrainte résulte en un décalage de sa fréquence de résonance Raman. Ce résultat expérimental, qui mesure la contrainte appliquée à l'aide d'une grandeur scalaire, a été très souvent utilisé pour déterminer le niveau de pression hydrostatique atteint dans une enclume diamant de type anvil [11]. Plus récemment, les contraintes surfaciques locales d'un ciment ont été cartographiées en utilisant les spectres Raman de poudre de rubis insérée avant la solidification [12]. Dans ce dernier cas, chaque cristal de rubis agit comme une jauge de contrainte microscopique dont le signal est le spectre de fluorescence. La distribution spatiale et fréquentielle des spectres de chaque cristal dispersé dans la matrice solide permet la reconstruction de la grille des contraintes à partir des valeurs scalaires mesurées. Cependant la limitation de cette méthode est évidente. Le signal étant dans la gamme de fréquence optique (autour de 6000 cm^{-1}), la profondeur de pénétration est faible et cette méthode ne peut donc produire que des images de surfaces dans le cas de matériaux non transparents optiquement.

Ainsi il apparaît de ce tour d'horizon que malgré l'efficacité de ces méthodes pour imager les lignes de forces ou les concentrations de contraintes dans une structure, leur usage se retrouve limité à des matériaux transparents ou à des analyses de surface. Il en ressort qu'il serait intéressant de développer une autre méthode piezospectroscopique dans une gamme de fréquence compatible avec une bonne pénétration dans la matière.

II. Pourquoi utiliser la RQN ?

La méthode spectroscopique la plus adaptée à des mesures de champs de contrainte et de déformation dans des matériaux opaques est la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). En effet elle a recours à des ondes radiofréquences dont l'ordre de grandeur caractéristique de la longueur d'onde est le mètre. Ces ondes n'ont aucun problème pour traverser des matériaux non conducteurs et diamagnétique. C'est d'ailleurs une des raisons de l'immense succès de l'Imagerie par Résonance Magnétique nucléaire (IRM). Il existe certains exemples dans la littérature de déplacements chimiques sensibles à la pression appliquée à l'échantillon à cause d'un transfert de charge ionique [13], [14] ou d'un changement de conformation dans un élastomère [15]. Néanmoins, la RMN présente l'inconvénient de recourir à un champ magnétique intense, ce qui signifie expérimentalement d'avoir un aimant très haut champ, qui requiert une enceinte de plusieurs mètres de haut et d'au moins un mètre de diamètre, et qu'il soit refroidi à hélium liquide pour le maintenir en dessous de sa température critique. En conséquence, les applications de la RMN pour du contrôle sur site sont limitées (malgré des progrès dans le domaine [16]) et aucune ne vise à faire des mesures de contraintes.

Une autre méthode de résonance magnétique pouvant être utilisée pour la mesure en volume des champs de contraintes et de déformations, bien que moins connue que la RMN, est la spectroscopie par Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN). C'est en effet également une méthode nucléaire de spectroscopie radiofréquence mais qui ne requiert pas de champ magnétique externe car elle est fondée sur le couplage électrique du spin nucléaire avec le Gradient de Champ Électrique (GCE) environnant via l'interaction quadripolaire. Tout comme le déplacement chimique, l'interaction quadripolaire reflète l'environnement électrique du noyau, ce qui explique qu'elle dépende des déformations du réseau cristallin. L'avantage principal est que le matériel expérimental nécessaire pour mener à bien une expérience de RQN est beaucoup plus léger que pour la RMN car il n'y a pas besoin d'aimant permanent. De fait, les arguments de portabilité et de longueur de pénétration dans la matière d'une expérience RQN ont motivés ces dernières années des recherches dans les domaines de la détection des explosifs et/ou de drogues [17]–[19]. Miller et Barrall [17] vulgarisent la technique de la RQN pour la détection d'explosifs, montrant son très grand potentiel et ses avantages par rapport à d'autres méthodes comme la RMN, notamment avec la possibilité d'avoir une instrumentation qui peut être amenée sur le terrain. Osán et collaborateurs [18] passent eux en revue les différentes applications de la RQN avant de cibler plus précisément la recherche de drogues et d'explosifs. Enfin Suits et collaborateurs [19] présentent un condensé des différentes limites de la RQN appliquée à la détection sur le terrain d'explosifs et les solutions qui y ont été apportées. Notre application de la RQN à la mesure de contrainte est bien différente mais repose sur le même principe.

La RQN a fait l'objet de beaucoup d'études fondamentales et notamment à propos de sa dépendance à la température et à la pression. De nombreux couples atome-structure ont été étudiés pour essayer d'expliquer ou de tirer des informations du lien entre la pression appliquée et la variation de fréquence mesurée. On peut citer le travail pionnier de *Kushida et al.* en 1956 sur le KClO_3 et le $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ concernant la dépendance en pression et en température de la fréquence RQN du ^{35}Cl [20], celui de Gillies et Brown [21] sur ^{35}Cl dans BiCl_3 , et encore l'étude du YbInCu_4 par Graham et collaborateurs [22], celle du CeCu_2Si_2 par Fujiwara et al. sur le ^{63}Cu [23] et Kobayashi et al. [24] ou encore celles des NaBrO_3 (^{81}Br) et NaClO_3 (^{35}Cl) dans le travail publié par Ainsbinder [25]. En ce qui concerne l'utilisation de la RQN comme outil de mesure d'une contrainte, elle a surtout été utilisée, à notre connaissance, comme capteur de pression de fluide [26]–[28], pour tester des cellules de pression [29] ou pour évaluer la capacité de fluides à transmettre la pression [30], [31]. Seuls deux articles ont utilisé la piézospectroscopie RQN dans une matrice solide (époxy).

Il est important de préciser que nous nous intéresserons ici à la mesure de contrainte au sein de polymères grâce à l'ajout, lors de la synthèse, d'une charge qui présentera au moins une fréquence de RQN sensible à la pression. De ce point de vue, notre approche est donc similaire aux expériences de fluorescence sur la poudre de rubis citées précédemment.

III. La RQN : principe physique et mesures de pression

A. Le principe physique

En mécanique classique l'énergie d'interaction entre une distribution de charge $\rho(\mathbf{r})$ et un potentiel électrique $V(\mathbf{r})$ dû à la présence de sources externes s'écrit :

$$E = \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) d\tau$$

1

Où $d\tau$ est un élément de volume et l'intégrale porte sur tout le volume.

Le tenseur gradient de champ électrique se définit comme suit (cf. équation 2). Il existe toujours un système d'axes tel que ce tenseur soit diagonal, on l'appellera par la suite le Système d'Axe Principal (SAP) du GCE :

$$V_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right)_{r=0} \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

2

(À gauche) Définition des termes composant le tenseur gradient de champ électrique, x_α ou β représentant les coordonnées d'espace. (À droite) Définition du paramètre d'anisotropie du GCE

dans son SAP. V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} sont les trois valeurs propres du tenseur GCE par ordre croissant.

Le GCE intervient dans le développement en série de Taylor à l'ordre 2 du potentiel électrique $V(\mathbf{r})$ interagissant avec le noyau quadripolaire sur lequel il est centré (cf. équation 3)

$$V(\mathbf{r}) = V(0) + \sum_{\alpha} x_{\alpha} \left. \frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right|_{r=0} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} V_{\alpha\beta}$$

3

Où x_{α} ou x_{β} représentent les coordonnées de l'espace.

En outre le potentiel $V(r)$ doit respecter l'équation de Laplace en tout point dont l'origine, où ne se trouve aucune charge participant au potentiel tel que nous l'avons défini, d'où

$$\sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$$

4

Si l'on injecte l'équation 3 dans l'équation 1, on obtient, en ne considérant que le terme énergétique lié au pôle quadratique $E^{(2)}$ (d'où son nom) du développement du potentiel $V(\mathbf{r})$, l'écriture classique de l'énergie d'interaction quadripolaire :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho(\mathbf{r}) d\tau$$

5

On définit alors le tenseur quadripolaire comme écrit dans l'équation ci-dessous.

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3x_{\alpha} x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} r^2) \rho(\mathbf{r}) d\tau$$

6

Avec $\delta_{\alpha\beta}$ le symbole de Kronecker. Il vaut 1 si $\alpha = \beta$ et 0 sinon.

À l'aide de cette nouvelle grandeur tensorielle, on peut réécrire l'équation 5. On arrive alors à l'équation 7.

$$E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + V_{\alpha\beta} \delta_{\alpha\beta} \int r^2 \rho(\mathbf{r}) d\tau \xrightarrow{\text{Equation 6}} E^{(2)} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}$$

7

On obtient ainsi une écriture qui nous permet d'expliquer les conditions nécessaires à l'interaction quadripolaire. L'explication est encore plus simple si l'on se place dans le SAP du GCE.

- La première condition est que **le GCE soit non nul à la position du noyau sonde.**
- La deuxième est que la distribution de charge dans le noyau doit être non sphérique sinon $Q_{xx} = Q_{yy} = Q_{zz}$ et alors $E^{(2)} = \frac{Q_{xx}}{6} \sum_{\alpha} V_{\alpha\alpha} = 0$ en vertu de l'équation de Laplace. Cette deuxième condition implique que **le nombre de spin nucléaire du noyau sonde est supérieur ou égal à l'unité.**

En remplaçant maintenant l'écriture classique de la distribution de charge $\rho(\mathbf{r})$ par son opérateur quantique $\rho^{(op)}(\mathbf{r})$ nous obtenons une écriture de l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire (cf. équation 8).

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta}^{(op)} \text{ avec } Q_{\alpha\beta}^{(op)} = \int (3x_{\alpha}x_{\beta} - \delta_{\alpha\beta}r^2) \rho^{(op)}(\mathbf{r}) d\tau$$

8

Ce qui après application du théorème de Wigner-Eckart sur $Q_{\alpha\beta}^{(op)}$ donne l'écriture usuelle de l'hamiltonien de l'interaction quadripolaire :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} ((3I_z^2 - I^2) + \eta(I_x^2 - I_y^2))$$

9

On remarque dans l'équation 9 l'apparition du moment quadripolaire Q qui est un scalaire. L'information directionnelle qui était contenu dans le tenseur $Q_{\alpha\beta}^{(op)}$ est conservée dans les opérateurs de spin I^2, I_x, I_y, I_z . De cet hamiltonien, on obtient la (ou les) fréquence(s) de résonance quadripolaire nucléaire, notée ν_Q , qui est propre à un couple noyau-position atomique dans la structure. Dans le cas d'un spin nucléaire égal à 3/2, elle s'exprime comme suit:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{2h} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad \text{avec } |V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$$

10

où e est la charge d'un électron et h la constante de Planck.

Les noyaux possédant un nombre de spin nucléaire supérieur ou égal à l'unité représentent 75% des noyaux dans la liste des noyaux actifs et stables en RMN possédant un spin non nul et sont

qualifiés de noyaux quadripolaire : ^{209}Bi , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{59}Co , ^{75}As , ^{27}Al , ^{14}N , ^{35}Cl , ^{37}Cl ... De plus, la plupart de ces noyaux peuvent se retrouver dans des structures cristallines où la symétrie de site n'est pas cubique (condition nécessaire pour que le GCE soit non nul). Ainsi il existe un très grand nombre de sondes de RQN disponibles. En effet, après la découverte de la RQN par Dehmelt et Krüger en 1950 [32], de nombreux couples noyau-structure ont été étudiés.

B. Prérequis de notre étude

Comme nous l'avons abordé plus haut une des applications de la RQN a été de mesurer des pressions hydrostatiques. En effet, la RQN caractérise comme nous venons de le voir l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le GCE l'environnant. Toute modification du GCE va donc entraîner une modification de la fréquence RQN. Quand on applique une pression à un matériau ce dernier se déforme ce qui entraîne un déplacement des atomes par rapport à leur position au repos. Or le GCE, qui est pour rappel la dérivée spatiale d'ordre 2 du potentiel électrique, est sensible à la position des charges. Par conséquent, toute pression appliquée sur le matériau étudié va modifier sa fréquence RQN. Il apparaît donc possible de mesurer des pressions à l'aide de matériaux ayant une fréquence RQN.

Cependant, au vu de l'application visée, deux autres critères supplémentaires à ceux requis pour l'existence d'une résonance RQN (cf. partie précédente) sont à remplir. Il faut que :

- le cristal soit chimiquement et physiquement stable dans les conditions de température, de pression et d'hygrométrie envisagées.

- le noyau quadripolaire utilisé soit l'isotope majoritaire afin de limiter la quantité de cristal nécessaire à l'obtention d'un signal et/ou d'éviter d'avoir à enrichir la poudre de cristal en cet isotope.

D'autres critères viennent se rajouter qui sont liés à la manière dont nous avons voulu mener l'étude. Nous avons voulu que :

- le signal soit composé d'une unique fréquence située au-delà de la quinzaine de mégahertz afin de faciliter sa détection par un dispositif inductif et réduire les problèmes de détection du signal à basse fréquence.

- la symétrie de site du noyau quadripolaire soit axiale au repos (c'est-à-dire avant déformation sous l'action de la contrainte) afin de rendre le paramètre d'asymétrie η du GCE initialement nul. L'idée étant de faire en sorte que la fréquence de résonance ne dépende plus que de la composante principale du GCE, simplifiant ainsi l'analyse (cf. équation 10).

- le cristal soit disponible non seulement sous forme de poudre polycristalline mais également sous la forme de monocristaux millimétriques afin de pouvoir appliquer des contraintes macroscopiques uni-axiales selon des directions cristallographiques particulières.

La cuprite, forme stable en condition ambiante et dans une large gamme de température et de pression de l'oxyde de cuivre (I), correspond à l'ensemble de ces critères comme nous allons le voir.

C. Le Cu_2O

1) Structure, propriétés mécaniques et comportement en pression et température

La structure cristalline de Cu_2O est construite avec deux réseaux cubiques centrés, un pour l'oxygène et un pour le cuivre, décalés d'un vecteur $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. Sa maille cristalline (cf. figure 1) peut être caractérisée par l'ensemble des paramètres suivants :

- Groupe d'espace : $Pn\bar{3}m$ numéro 224
- Paramètres de maille : $a = b = c = 4,2696 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- La position des atomes selon les positions de Wyckoff :
 - Cu en 4b soit les positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
 - O en 2a soit les positions $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

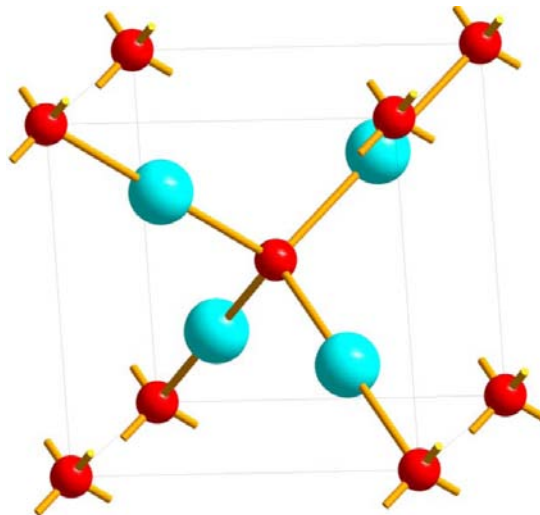


Figure 1 Représentation de la maille de la cuprite cubique. En rouge les atomes d'oxygène et en bleu les atomes de cuivre.

Ces paramètres de maille ont été mesurés à plusieurs reprises par diffraction X traditionnelle [33]–[35], avec une source synchrotron [36], [37], et par diffraction de neutron [38] avec des variations en fonction de la méthode utilisée qui restent dans l'erreur de mesure.

On remarque d'ailleurs en voyant la structure présentée ci-dessus la symétrie axiale autour du noyau de cuivre. Cette symétrie a été observée dans le travail de Cox de 1960 [39] par une approche fondée sur des mesures faites par RMN et par d'autres mesures faites par synchrotron [36], [37], [40]. Une symétrie de site $D_{\infty h}$ pour le cuivre dans la cuprite cubique est établie ; c'est-à-dire une symétrie axiale autour du noyau quadripolaire. Le paramètre d'asymétrie du GCE à la position du cuivre dans la cuprite est donc nul.

En outre, le Cu_2O cristallisant selon une maille cubique, il est donc, par définition, anisotrope mécaniquement. Afin de caractériser d'un point de vue mécanique ce matériau, il convient de déterminer les constantes élastiques qui régissent la loi de comportement du cristal. D'après la mécanique en régime élastique, un matériau cubique possède trois composantes élastiques indépendantes. Elles ont été mesurées en étudiant les variations de vitesses d'ondes ultrasonores selon la direction sollicitée [41], [42]. Les C_{ij} présentés dans [42] sont : $C_{11} = 122,88 \pm 0,38$ GPa, $C_{22} = 106,5 \pm 0,71$ GPa, $C_{44} = 12,1 \pm 0,3$ GPa. Ces coefficients déterminent les propriétés mécaniques du matériau en fonction de la direction de la sollicitation vis-à-vis des axes de la maille, et notamment la valeur de module élastique plus généralement appelée module d'Young. Ainsi on peut exprimer la valeur du module d'Young E selon les directions des axes cristallographiques.

$$E_{[1,0,0]} = 24,0 \pm 1,84 \text{ GPa}$$

$$E_{[1,1,0]} = 31,4 \pm 2,83 \text{ GPa}$$

$$E_{[1,1,1]} = 35,0 \pm 3,39 \text{ GPa}$$

En plus de ces mesures de constantes élastiques, d'autres travaux, traitants des propriétés mécaniques du Cu_2O ont été menés. Torres-Villaseñor, Martinez-Clemente et Audouard et leurs collaborateurs respectifs ont tous remarqué lors de leurs travaux que la forme monocristalline millimétrique d'oxyde de cuivre (I) est fragile à température ambiante [43]–[45]. *Martinez-Clemente et al* montrent d'ailleurs dans leur article [44] qu'à température ambiante le monocristal d'oxyde de cuivre (I) fracture à environ 100 MPa dans le cadre d'une sollicitation uni-axiale (cf. figure 2). Cette observation va limiter la gamme de contrainte dans laquelle notre étude pourra se dérouler. Cependant cette limitation est sans réelle conséquence car en choisissant de centrer notre étude sur les polymères nous fixons déjà comme limite haute de contrainte à explorer la valeur de 100 MPa. En effet, pour la quasi-totalité des polymères, la contrainte à la rupture ou la limite élastique se trouvent avant les 100 MPa.

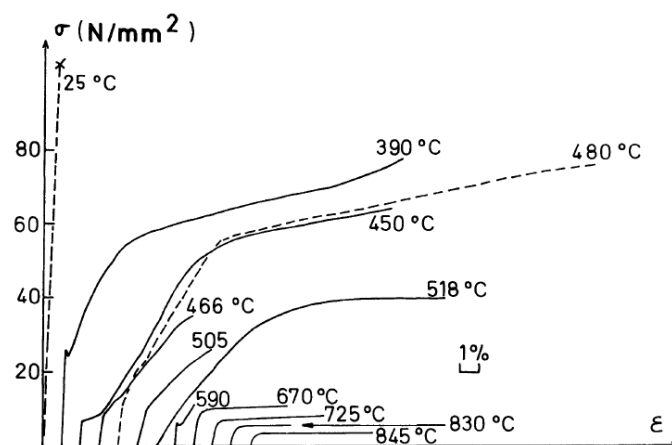


Figure 2 Courbes nominales contraintes-déformation de la cuprite. Les échantillons sont sollicités dans la direction [001]. On notera tout à gauche, avec une déformation très faible comparée à des températures plus élevées, la courbe nominale faite à température ambiante. [44]

En ce qui concerne la stabilité de la cuprite cubique à la pression et à la température, son diagramme P-T, adapté de [46], est donné figure 3. On peut y voir les régions stable et métastable du Cu_2O respectivement en vert et en orange. Sont aussi représentées en trait plein les courbes de

synthèses et de décomposition de la cuprite. Enfin, indiqués tout à droite, on peut observer les domaines de phases amorphes et nanocristallins pour le CuO et le Cu.

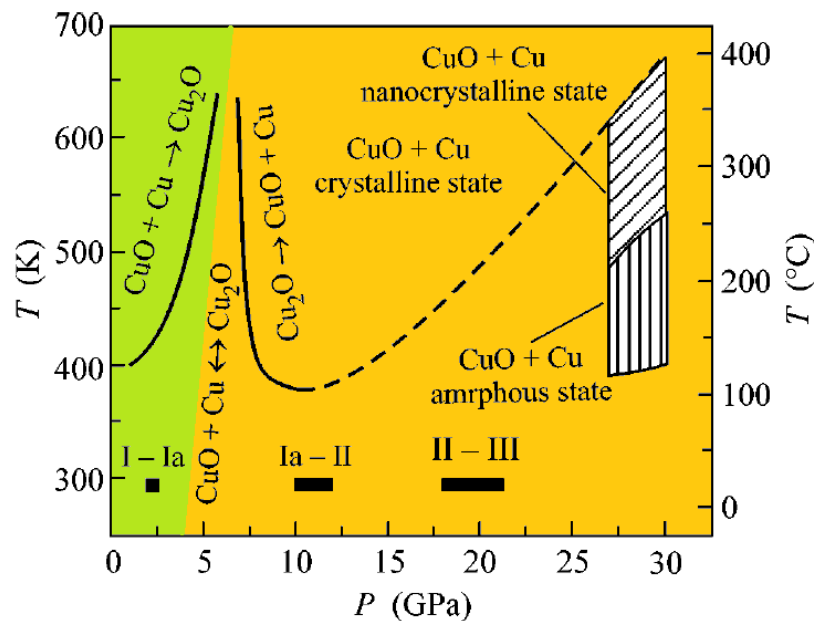


Figure 3 Diagramme P-T du Cu_2O avec les régions stable (en vert) et métastable (en jaune). En trait plein sont représentées les courbes de synthèse et décomposition de la cuprite. Et tout à droite les domaines de phases amorphes et nanocristallins pour le CuO et le Cu. I-Ia, Ia-II et II-III indiquent les changements de phases de la cuprite, respectivement de cuprite vers tétragonal, tétragonal vers hexagonal et hexagonal vers CdCl_2 [46].

Sur ce diagramme P-T, les changements de phase de Cu_2O à température ambiante observés par Sinitsyn *et al.* [46] sont aussi indiqués. I-Ia indique le changement de phase cristalline de la cuprite cubique vers une phase tétragonale, Ia-II de la phase tétragonale à la phase hexagonale et II-III, enfin, indique le changement de la phase hexagonale vers une phase organisée comme CdCl_2 . De nombreuses autres études ont montré que Cu_2O ne subissait pas de changement de phase tant que l'on travaille dans la gamme 0-5 GPa à température ambiante ou inférieure ([34], [46]–[48]) bien qu'une transition ait été reportée à 700 MPa selon [49]. Des études ab-initio ont été faite pour déterminer les changements de phase dans la gamme de contrainte de 0 à plus de 20 GPa [50], [51]. Ces différents changements de phases restent donc un sujet de débat dans la littérature. Cependant, pour rappel, notre étude se limitant à la gamme 0-100 MPa, gamme dans laquelle aucune transition de phase n'a été reportée, ces désaccords n'auront pas d'impact sur l'interprétation de nos résultats.

De plus il est important de mentionner que l'oxyde de cuivre (I) présente dans la plage de température 9 K - 240 K une expansion thermique négative [35]. Pour expliquer celle-ci, plusieurs études ont modélisé les phonons du Cu_2O pour prédire notamment les gammes de pression où des changements de phases doivent s'opérer ([35], [38], [52], [53]). Ces études ont notamment conclu que la déformation de la liaison Cu-O est particulièrement coûteuse énergétiquement et ont retrouvé les gammes de pression où sont observés expérimentalement les changements de phases.

2) Moment quadripolaire et dépendance de la fréquence RQN du Cu dans la cuprite à la contrainte hydrostatique et à la température.

Les deux isotopes majoritaires du cuivre, tous deux de spin 3/2, présentent un moment quadripolaire significatif : $Q(^{63}\text{Cu}) = -21,1 \cdot 10^{-30} \text{m}^2$, $Q(^{65}\text{Cu}) = -19,5 \cdot 10^{-30} \text{m}^2$ [54]–[57] ($Q(^{63}\text{Cu}) = -19,8 \cdot 10^{-30} \text{m}^2$ d'après Santiago et al. en 2014 [58]). Compte-tenu de ces moments quadripolaires et de la structure de la cuprite, les fréquences RQN du ^{63}Cu et du ^{65}Cu dans la cuprite sont d'environ 25,994 MHz et 24,023 MHz respectivement en conditions ambiante. Comme le ^{63}Cu représente environ 69 % et le ^{65}Cu environ 31% des atomes de Cu, nous avons donc choisi de focaliser notre étude sur le ^{63}Cu qui est l'isotope majoritaire.

Pour ce qui est de la dépendance à la pression et à la température de la fréquence de RQN, celle-ci est intrinsèque à la physique du couplage quadripolaire. Elle est donc observable pour tous les cristaux, par exemple le BiCl_3 [59]. Concernant l'oxyde de cuivre (I), ces dépendances ont déjà fait l'objet de plusieurs études expérimentales [20], [26]–[28], [30], [60], [61] dont la première a été celle de Kushida *et al.* [20]. Dans cet article dont la courbe variation de fréquence RQN de la cuprite en fonction de la contrainte est reprise figure 4, Kushida et ses collaborateurs sont les premiers à apporter une explication à la dépendance en contrainte et en température de la fréquence RQN de l'oxyde de cuivre (I). Leur approche se fonde sur le modèle de Bayer qui se base sur l'amplitude de vibration ξ des phonons pour expliquer que la fréquence de résonance quadripolaire ν_Q d'un matériau diminue avec la température [62]:

$$\nu_Q = \nu_0 \left[1 - \frac{3}{4} \sum_i (\xi_i^0)^2 A_i \right] \text{ avec } A_i = \left(\alpha_i - \frac{2}{3} \delta_{ii} \right)$$

11

$$\text{où } \alpha_i \text{ vient de } \theta = \sum_i \alpha_i \xi_i + \dots$$

$$\text{où } \delta_{ii} \text{ vient de } V_{zz} = V_{zz,0} \left(1 + \sum_i \beta_i \xi_i + \sum_{ij} \delta_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \right)$$

Avec ν_0 la fréquence de résonance du réseau sans aucune vibration, ξ_i est l'amplitude de vibration du i -ème mode, θ est l'angle entre la direction de l'axe principale du GCE et la direction dans le réseau sans vibration, et V_{zz} la plus grande valeur propre du GCE.

Après des simplifications basées sur des observations expérimentales et des développements limités Kushida et al. en arrivent aux expressions suivantes :

$$\nu_Q = \nu_0 \left(1 + bT + \frac{c}{T} \right)$$

12

$$\text{où } b = -\frac{3}{2} k_B \sum_1^M \frac{A_i}{\omega_i^2} \text{ et } c = -\frac{\hbar^2}{8k_B} \sum_1^M A_i$$

ω_i représente la fréquence de vibration du i -ème mode. M est un nombre fixé par la température la plus basse T_M utilisée lors de l'expérience d'étude en température. T_M est elle-même reliée à la fréquence des phonons par la relation $\omega_M = \frac{k_B T_M}{\hbar}$. La dépendance de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O à la température est de $-3,56 \text{ kHz.K}^{-1}$.

Pour introduire la dépendance à la pression Kushida et *al.* font le postulat que $V_{zz,0}$, ω_i et A_i dépendent de la variation relative de volume induite par la contrainte. Par des ajustements de leur modèle à leurs données expérimentales Kushida et *al.* trouvent la formule empirique suivante :

$$\nu = [27,02 - 26(\frac{V - V_0}{V_0})] \left(1 + [-1,29 \cdot 10^{-4} + 7,62 \cdot 10^{-4}(\frac{V - V_0}{V_0})]T + \frac{-0,074}{T} \right)$$

Il faut cependant faire attention à un point. Kushida et *al.* ont mesuré une fréquence en fonction d'une pression hydrostatique. Pour déterminer la variation de volume correspondante (non mesurable), il leur a donc fallu utiliser le module de compressibilité du Cu_2O . Or la valeur connue à cette époque était d'environ 50 GPa [63] alors que des données plus récentes font état d'un module de 110GPa [34], [42]. En tenant compte de cette correction, la dépendance de la fréquence RQN à la pression en gaz pour Kushida et *al.* serait de $0,38 \text{ kHz.MPa}^{-1}$ à $T = 300 \text{ K}$. Pour Reyes et *al.* [27], à $T = 300 \text{ K}$ aussi, elle est de $0,35 \text{ kHz.MPa}^{-1}$. Ainsi la variation de fréquence RQN est donc équivalente pour une variation de température de 1°C ou une compression d'environ 10 MPa.

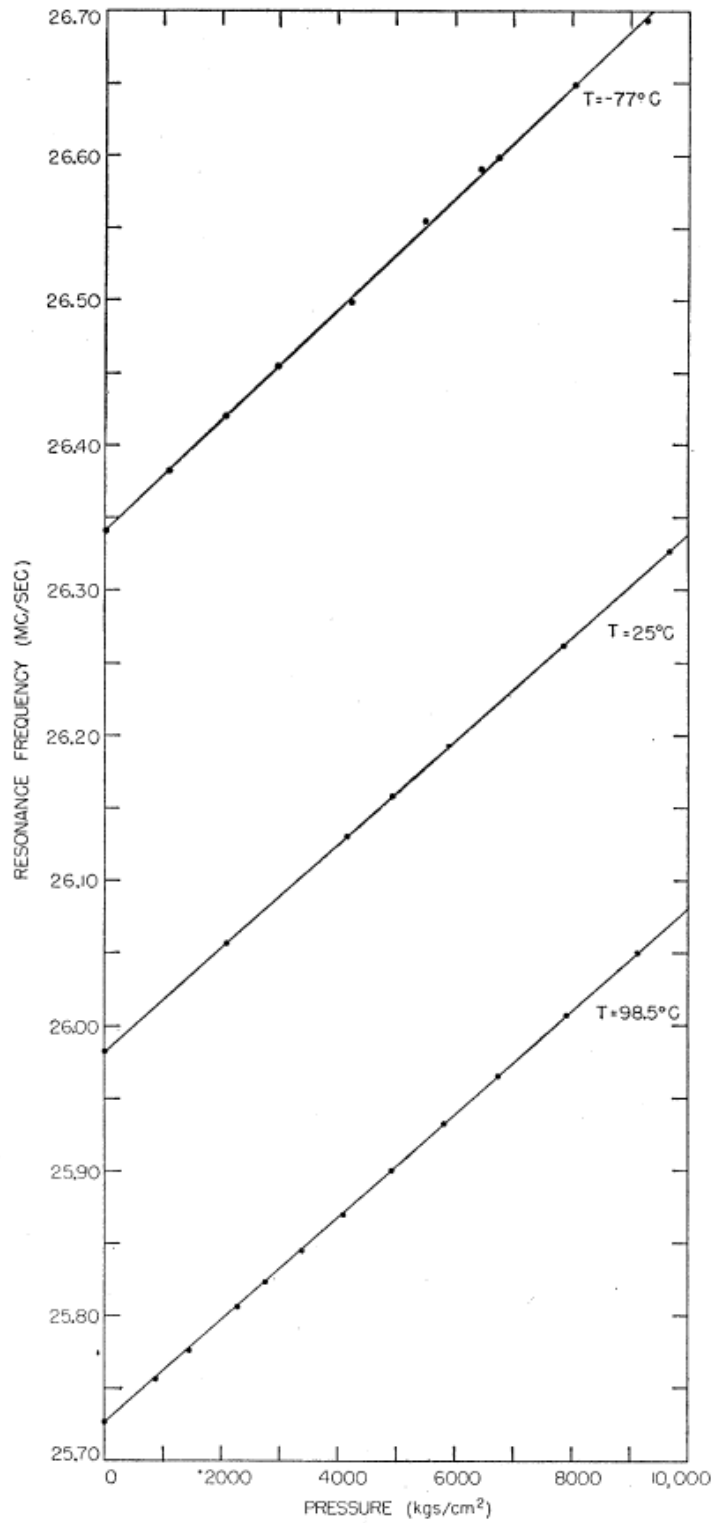


Figure 4 Fréquences RQN en MHz du ^{63}Cu dans Cu_2O en fonction de la contrainte hydrostatique appliquée en MPa à différentes températures. [20]

D. Influence de l'anisotropie du cristal sur la fréquence RQN

Des travaux traitant de ce sujet ont déjà été menés par Prado et Armstrong sur le ^{35}Cl dans K_2OsCl_6 [64], et par Zamar et Brunetti dans NaClO_3 [65]. Prado, Armstrong observent (cf. figure 5) que la variation de fréquence n'est pas la même selon qu'ils sollicitent leurs cristaux selon la direction (100) ou (111), direction définie par rapport aux axes cristallographiques de la maille. Dans le cas de la sollicitation selon l'axe (111) on observe même une perte de la linéarité de la variation de fréquence avec la contrainte.

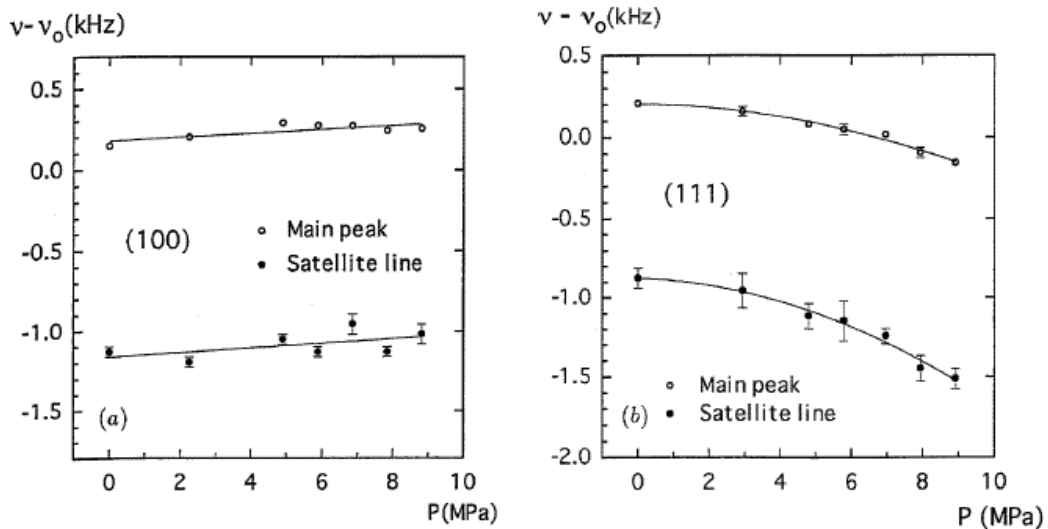


Figure 5 Variation de fréquence RQN du pic principal et satellite du spectre du ^{35}Cl dans K_2OsCl_6 en fonction de la contrainte uni-axiale appliquée. Les lignes pleines sont des ajustements selon la règle des moindres carrés : à gauche la sollicitation sur le cristal (100) et à droite la sollicitation du cristal (111) [64].

Zamar et Brunetti (cf. figure 6), observent eux aussi une dépendance de la fréquence RQN de leur noyau sonde à la direction sollicitée. De plus Zamar et Brunetti proposent avec le même cheminement que celui de Kushida une explication de la dépendance à la contrainte uni-axiale de la fréquence RQN. Le changement principal est qu'au lieu de regarder la variation de fréquence en fonction de la variation relative de volume une grandeur tensorielle ad hoc Q est introduite telle que : $\Delta\nu_Q = \sum_1^6 Q_i \varepsilon_i$.

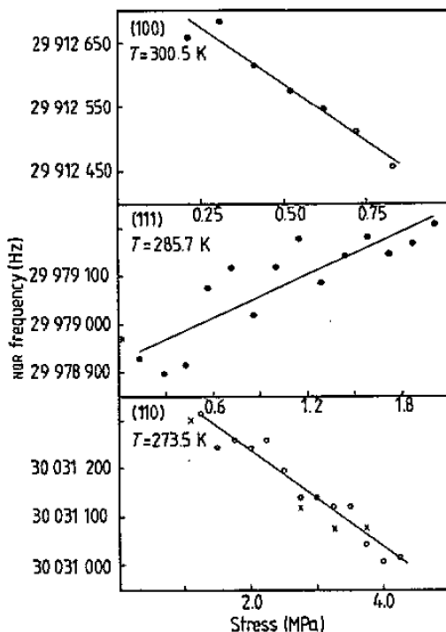


Figure 6 Variation de fréquence RQN du ^{35}Cl dans NaClO_3 en fonction de la contrainte uni-axiale appliquée et de la température de mesure. Les lignes pleines sont des ajustements selon la règle des moindres carrés : en haut la sollicitation sur le cristal (100) au milieu la sollicitation sur le cristal (110) et en bas la sollicitation du cristal selon (111) [65].

Cependant les variations de fréquence présentées dans ces articles sont faibles. Pour la figure 5, par exemple, la variation du pic principal à haute pression pourrait être une droite qui a une pente décroissante. Dans la figure 6, la variation dans la direction (111) pourrait être nulle si l'on considère que la variation brutale de fréquence autour de 0,6 MPa est de l'ordre de grandeur de leur imprécision de mesure. Or ni Prado et Armstrong, ni Zamar et Brunetti ne discutent de la précision de leur mesure.

Malgré tout ces résultats soulignent l'importance d'étudier, comme nous le faisons, l'influence de l'anisotropie du cristal de Cu_2O sur la dépendance à la contrainte de sa fréquence RQN pour pouvoir comprendre comment elles sont reliées.

IV. Modélisation de la variation de gradient de champ électrique de l'oxyde de cuivre (I) sous contrainte

A. Pourquoi modéliser ?

L'enjeu de la modélisation est d'isoler les paramètres clés d'un phénomène de manière à reproduire des résultats expérimentaux ou à pouvoir mener des expériences par le calcul. Dans notre cas nous étudions, en utilisant la RQN, la dépendance à la contrainte du Gradient de Champ Électrique (GCE). Or ce dernier n'est pas directement mesurable expérimentalement. Ainsi la modélisation nous permettra d'affiner l'interprétation de nos résultats expérimentaux à partir des données calculées pour le GCE.

De nombreux modèles ont été développés au cours des dernières décennies, et deux grands types se distinguent : les modèles fondés sur la mécanique classique et ceux fondés sur la mécanique quantique. L'approche classique est fondée sur l'utilisation de champs de forces déterminés au préalable par le paramétrage des forces d'interactions entre les atomes. Cette approche très peu coûteuse en temps de calcul, est limitée par la phase de paramétrage qui réduit ses capacités de généralisation. En revanche, l'approche quantique permet de s'affranchir des différents paramètres décrivant le matériau dans l'approche classique. Seuls les paramètres structuraux comptent. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser cette approche. En effet dans notre cas, le seul présumé pour la modélisation est le positionnement des atomes. Ainsi, en reproduisant ou non nos résultats expérimentaux, via le calcul on peut valider ou invalider un modèle. Nous pouvons donc espérer par cette confrontation affiner notre compréhension théorique de la dépendance du tenseur de gradient de champ électrique au tenseur de contrainte mécanique.

B. Pourquoi utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité ?

On s'intéresse maintenant plus particulièrement à l'approche quantique pour la simulation numérique. Sous cette appellation se cache une très grande richesse et une diversité de contenu. La difficulté de ces calculs tient dans le choix des approximations des méthodes quantiques. En effet, plus le niveau d'approximation de nos calculs sera bas, meilleurs seront les résultats attendus mais plus le temps de calcul nécessaire sera important. D'autre part, un système plus complexe ou une zone étudiée plus large engendre a fortiori davantage de calculs. Il s'agit donc de choisir le meilleur compromis pour modéliser le matériau, en fonction du paramètre étudié.

Dans l'étude des systèmes chimiques fondés sur la mécanique quantique deux grandes approches sont couramment employées. Il s'agit de la méthode dite d'Hartree-Fock (HF), nommée d'après ses inventeurs, et la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT), nommée d'après l'outil mathématique liant la densité électronique à l'énergie totale du système. Ces deux méthodes se différencient dans leur manière de refléter les spécificités de la matière dans le domaine quantique. Plus particulièrement, premièrement les électrons sont des fermions indiscernables, leur fonction d'onde se doit donc d'être antisymétrique, et deuxièmement ils sont chargés. La conséquence directe de cette réalité est la prise en compte dans le calcul des phénomènes d'échange et de corrélation. Le phénomène d'échange traduit l'interdiction pour deux fermions de même spin de se retrouver au même endroit (principe d'exclusion de Pauli), alors que le phénomène de corrélation est une interaction électronique qui traduit l'action qu'exercent les charges des électrons les unes sur les autres.

Dans la méthode HF, on cherche à résoudre une version approchée de l'équation de Schrödinger en utilisant pour décrire les fonctions d'ondes du système des fonctions d'ondes mono électroniques d'électrons n'interagissant pas entre eux. Ces fonctions mono électroniques sont définies par un produit antisymétrique de spin-orbitales (produit d'une fonction spatiale et d'une fonction de spin $\psi(r)$) écrit sous la forme d'un déterminant de Slater Ψ (cf. équation 13).

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

13

Fonction d'onde de l'état fondamental exprimé sous la forme d'un déterminant de Slater de fonctions spin-orbitales notées ψ_i , r_i étant la position du $i^{\text{ème}}$ électron et N étant le nombre total d'électrons du système.

Ce formalisme permet donc de traiter exactement la partie échange, mais la partie corrélation est par essence ignorée. Il faut donc introduire cette dernière par des méthodes calculatoires qui sont très lourdes limitant à seulement quelques atomes la taille du système étudié.

De plus, ces méthodes sont moins développées pour l'étude de systèmes périodiques que moléculaires.

En ce qui concerne la DFT, tant la partie échange que la partie corrélation est approximées. Kohn et Sham [66] comparent, en se focalisant sur la densité électronique et non les fonctions d'onde, le cas d'un système composés de N électrons qui interagissent et celui de N électrons n'interagissant pas. Ils concluent que les deux systèmes peuvent être décrits de la même façon à une correction énergétique près. Ceci permet alors de passer d'une équation à N électrons insoluble, à N équations monoélectroniques, appelées équations de Kohn et Sham (KS). Il devient ainsi possible de simuler des systèmes contenant plus d'atomes que dans le cas d'HF avec un temps de calcul raisonnable et une précision proche de celle de l'expérience (par exemple dans la détermination des paramètres de maille). De plus, ces dernières années, les méthodes DFT ont été utilisées avec beaucoup de succès pour modéliser les structures hyperfines et plus particulièrement les gradients de champs électriques (GCE) dans les solides [67], [68]. Cependant pour les métaux de transition, et plus spécifiquement pour le cuivre, pour lequel une littérature abondante existe ; les résultats obtenus avec la DFT ne sont pas toujours satisfaisants [69]. Le calcul du GCE sur le site du cuivre est en effet particulièrement compliqué car les orbitales 3p et 3d ont des contributions de signe opposé qui s'annulent mutuellement en grande partie. On sait maintenant depuis plusieurs années qu'il suffit de l'ajout d'une contribution Coulombienne (U, dite de Hubbard) sur le site du cuivre pour décrire convenablement les bandes interdites et les structures magnétiques dans de tels systèmes.[70], [71] Cette méthode a été utilisée avec succès pour comprendre le GCE du cuivre dans des cuprites supraconductrices à haute température critique.[69] La DFT a donc été choisie dans le cadre de cette étude.

La DFT est une approche calculatoire fondée sur la densité électronique. Elle s'est construite sur l'observation de Hohenberg et Kohn [72] que la densité d'électron ρ seule définit l'énergie totale du système E_{totale} et que cette dernière en est une fonctionnelle :

$$E_{totale}(\rho(\mathbf{r})) = T_s(\rho(\mathbf{r})) + E_{ee}(\rho(\mathbf{r})) + E_{Ne}(\rho(\mathbf{r})) + E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + E_{NN}$$

14

où T_s est l'énergie cinétique des particules sans interactions, E_{ee} est l'énergie de répulsion électronique des électrons entre eux, E_{Ne} est l'énergie d'attraction entre les noyaux et les électrons, E_{xc} est l'énergie associée aux phénomènes d'échange et de corrélation, enfin E_{NN} représente l'énergie de l'interaction coulombienne entre les noyaux.

$$\frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$$

15

Lien entre la fonctionnelle échange-corrélation E_{xc} et le potentiel échange-corrélation V_{xc}

La forme exacte du potentiel d'échange corrélation V_{xc} n'étant pas connue, il est nécessaire de l'approximer. Le choix de l'approximation décrivant la fonctionnelle V_{xc} est un choix fondamental car la manière dont on approxime ce potentiel traduit une compréhension et/ou une hypothèse faite sur le système. La première approximation faite a été de considérer que la densité d'électron se comporte comme un gaz d'électrons homogène ce qui a amené à l'Approximation de la Densité Locale (LDA)[66]. Cette fonctionnelle fournit de très bons résultats pour des solides tels que les métaux où l'hypothèse de la répartition homogène des électrons est cohérente avec la physique de ces matériaux. Le problème avec la fonctionnelle LDA porte donc sur les atomes dont la densité électronique varie rapidement près du noyau. Pour tenir compte de cette variation, il a été proposé de rajouter le gradient de la densité électronique dans la forme de la fonctionnelle. On appelle cette approximation l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA). De nombreuses fonctionnelles utilisent cette approximation notamment celle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [73] utilisée dans cette thèse. Pour définir leurs fonctionnelles d'échange et de corrélation, Perdew, Burke et Ernzerhof ont cherché à exprimer les conditions limites en fonction des principes fondamentaux de la physique quantique et des constantes de la physique. Cette approximation n'est donc pas fondée sur de l'optimisation à partir de données expérimentales.

Pour répondre à ce problème d'autres auteurs ont eu l'idée d'utiliser des fonctionnelles dites hybrides. Cette approximation est fondée sur l'observation que pour un système non-corrélé l'énergie obtenue par la modélisation HF est exacte alors que pour un système fortement corrélé la méthode DFT utilisant la GGA voire la LDA est plus physiquement proche du phénomène. En faisant une combinaison à plusieurs paramètres des fonctionnelles d'échanges (E_x^{HF} , E_x^{LDA} et E_x^{GGA}) et de corrélations (E_c^{LDA} et E_c^{GGA})[74]–[76] on peut se rapprocher un peu plus de l'énergie exacte. Ces paramètres sont optimisés pour reproduire le plus grand nombre de propriétés pour un jeu de molécules le plus large possible.

$$E_{xc}^{Hybride} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_1E_x^{GGA} + a_2E_c^{GGA}$$

16

Écriture générale d'une fonctionnelle hybride à trois paramètres

Il est à noter que certaines fonctionnelles hybrides ne présentent pas de paramètres ajustables car ces derniers sont fixés par la théorie. C'est le cas de PBE0 dont le paramètre $\frac{1}{4}$ est fixé par la théorie des perturbations à l'ordre 4 :

$$E_{xc} = E_{xc}^{DFT} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_{xc}^{DFT})$$

17

Écriture de la fonctionnelle E_{xc} pour la fonctionnelle hybride PBE0

C. Pourquoi utiliser le logiciel WIEN2K ?

Le code WIEN2K [77] permet de tester nombre de ces fonctionnelles approximant la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} . De plus, WIEN2K permet une analyse orbitale du GCE. Ce point est d'une importance cruciale car les liaisons dans Cu_2O ont été prouvées partiellement covalente. [56] Une telle analyse permettrait donc une meilleure compréhension de la dépendance en fréquence du gradient de champ électrique.

De plus, pour des raisons algorithmiques, on cherche à exprimer le potentiel échange corrélation V_{xc} et plus généralement le potentiel global V_{total} défini comme dans l'15 mais appliqué à la fonctionnelle énergie totale E_{total} sous la forme d'une série de Fourier, dont il faut choisir la base et la forme. Il y a donc ici aussi une approximation dans l'écriture des potentiels. De nombreux modèles existent. Certaines sont fondées sur une écriture du potentiel à l'aide de combinaisons linéaire des orbitales atomiques, d'autres avec des orbitales gaussiennes ou de Slater, d'autres encore utilisent des ondes planes (PW) ou encore des orbitales sphériques ou bien un mélange de ces différentes formes. Pour décrire un GCE il faut une écriture du potentiel qui soit la plus exacte possible autour du noyau et c'est ce que fait WIEN2K en utilisant la méthode LAPW+lo [78]. Cette méthode sera décrite dans le chapitre suivant. Pour l'ensemble de ces raisons, il a été choisi de travailler avec le code WIEN2K.

V. Conclusion

Comme nous l'avons vu tout au long de ce chapitre, l'utilisation de la RQN pour mesurer des contraintes semble être une piste prometteuse et l'oxyde de cuivre (I) une sonde RQN raisonnable au vu de l'application envisagée. Avec ces choix viennent les questions soulevées dans l'introduction de cette thèse :

Comment est-il possible de relier une variation de fréquence qui est une grandeur scalaire avec le caractère tensoriel des contraintes ? Le cristal de Cu_2O étant anisotrope, quelle sera la réponse de sa fréquence RQN lors de sollicitations non hydrostatiques ?

Est-ce que la réponse RQN de la charge sera représentative de l'état de contrainte du caoutchouc ? Est-ce que la variation de fréquence RQN du Cu_2O induite par la contrainte sera suffisante pour que la méthode soit utilisable dans le domaine d'application envisagé ? Peut-on envisager de cartographier des champs de contraintes hétérogènes à l'aide de cette méthode ? Et si oui, le solénoïde est-il le seul outil inductif utilisable ou est-il envisageable d'utiliser une bobine plate ?

Autant de questions n'ayant pas toutes de réponse dans la littérature et auxquelles nous essayeront de répondre au cours de cette thèse en alliant la modélisation DFT, dont nous avons montré l'intérêt dans la partie précédente, et des expériences réalisées sur des montages expérimentaux construits à dessin.

Dans le chapitre suivant, nous étudions le lien qui existe entre la variation de fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O et le tenseur de contrainte. Nous reprendrons tout d'abord les travaux existant sur la dépendance de la fréquence RQN de la cuprite sous contrainte hydrostatique. Nous nous intéresserons ensuite à la dépendance de la fréquence RQN d'un monocristal de cuprite à la direction de la contrainte en lui appliquant des sollicitations uni-axiales. Nous nous appuyerons sur des modélisations DFT (Théorie de la Fonctionnelle Densité) afin d'approfondir la compréhension théorique du phénomène.

Enfin dans le dernier chapitre, nous étudierons la capacité de l'oxyde de cuivre (I) à être une jauge de contrainte dans un liant polymère et nous évaluerons la possibilité de l'utiliser pour cartographier des champs de contraintes hétérogènes.

Chapitre 2

RQN du cristal de cuprite dans le régime élastique

Comme nous venons de le rappeler, il est nécessaire de savoir quelle est la dépendance de la fréquence RQN de la cuprite seule à la contrainte élastique. Dans ce chapitre nous allons donc expliciter le lien qui existe entre la variation de fréquence RQN, grandeur scalaire, et le tenseur des contraintes. Nous traiterons aussi du rôle de l'anisotropie mécanique du Cu_2O sur sa réponse fréquentielle après l'avoir quantifiée expérimentalement en effectuant des mesures de modules d'Young.

Avant d'aller plus loin il est important de rappeler ce qu'est une contrainte. Une contrainte s'exprime mathématiquement par un tenseur $\bar{\sigma}$, représenté par une matrice 3x3 dans un repère donné. Il est habituel de décomposer ce tenseur de contrainte en deux tenseurs l'un appelé composante hydrostatique et l'autre composante déviatorique de la contrainte.

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\text{Tr}(\bar{\sigma})}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\text{Tr}(\bar{\sigma})}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\text{Tr}(\bar{\sigma})}{3} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \sigma_{11} - \frac{\text{Tr}(\bar{\sigma})}{3} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} - \frac{\text{Tr}(\bar{\sigma})}{3} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} - \frac{\text{Tr}(\bar{\sigma})}{3} \end{bmatrix} \quad 18$$

Décomposition dans le cas général du tenseur symétrique de contrainte $\bar{\sigma}$ en une composante hydrostatique, une matrice diagonale triplement dégénérée, et une composante déviatorique symétrique de trace nulle.

Dans cette écriture, la composante hydrostatique représente la partie de la contrainte qui va engendrer une variation de volume à forme fixée alors que la composante déviatorique représente la partie de la contrainte qui va générer les changements de formes à volume fixé.

La stratégie expérimentale que nous avons mise en place est la suivante. Nous avons voulu commencer par une sollicitation simple et connue où la composante déviatorique est nulle. Pour ce faire nous avons donc en premier lieu appliqué une compression hydrostatique (compression du Cu_2O grâce à une pression de gaz).

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_h & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_h & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_h \end{bmatrix} \quad 19$$

Tenseur de contrainte $\bar{\sigma}$ dans le cas de la contrainte hydrostatique. σ_h est ici égale à la valeur de la pression. La composante déviatorique est nulle dans ce cas.

Nous nous sommes ensuite intéressés à des cas où les composantes déviatorique et hydrostatique des sollicitations étudiées sont non nulles. Nous avons alors choisi la compression uniaxiale pour deux raisons. La première est, qu'en plus de nous fournir des informations sur le lien entre la variation de fréquence RQN et le tenseur de la contrainte appliquée, elle nous permet de tester l'influence de l'anisotropie du cristal de Cu_2O . La deuxième est que c'est une sollicitation en pratique généralement facile à mettre en œuvre. Nous avons donc appliqué une contrainte uni-axiale sur des monocristaux d'oxyde de cuivre (I) dont la normale des faces d'appui est selon des directions cristallographiques choisies.

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma/3 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma/3 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma/3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 2\sigma/3 & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma/3 & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma/3 \end{bmatrix} \quad 20$$

Décomposition dans le cas, d'une sollicitation uni-axiale, du tenseur de contrainte $\bar{\sigma}$ en, respectivement, sa composante hydrostatique et déviatorique.

Dans un premier temps et pour chacun de ces cas, la dépendance à la contrainte de la fréquence de résonance quadripolaire nucléaire de la cuprite sera caractérisée expérimentalement. Puis, pour compléter et discuter ces observations expérimentales, nous présenterons dans chaque cas des calculs quantiques basés sur la DFT et réalisés avec le logiciel WIEN2K afin d'apporter une compréhension plus fondamentale de la dépendance de la fréquence RQN du Cu_2O à la contrainte.

I. Compression hydrostatique

Nous commencerons notre propos par la description du montage expérimental. Puis nous présenterons le résultat obtenu avant de le discuter au regard des travaux déjà existant dans la littérature. Nous compléterons la discussion à l'aide d'une modélisation par calcul quantique.

A. Montage hydrostatique

Le montage de compression hydrostatique a été réalisé par Jean-Claude Ameline, Ingénieur d'Étude à l'Institut de Physique de Rennes.

Il se compose d'un banc de pression et d'une tête RMN modifiée pour que le solénoïde soit dans une cellule de pression. Le fonctionnement du banc de pression est décrit ci-après. Le circuit primaire est composé d'un compresseur à membrane 100 MPa qui charge un multiplicateur. Après isolement du circuit primaire, une pompe hydropneumatique pousse le vérin du multiplicateur qui augmente la pression du circuit secondaire jusqu'à 700 MPa. Un système de vannes électropneumatiques piloté par une régulation programmable permet de stabiliser la pression via un accumulateur 55 MPa. Le système est équipé d'une soupape de décharge sur le circuit hydraulique et d'une soupape d'éclatement sur le circuit primaire. La cellule de pression, où se trouve le solénoïde, est en alliage de Cuivre et de Béryllium. De conception frettée, sa tenue en pression est supérieure à 700 MPa. La régulation de pression est faite à ± 1 MPa.

Comme nous voulons étudier la dépendance de la variation de fréquence à la contrainte et non à la température, il nous faudrait donc, dans l'idéal, une référence à même température et non sous contrainte pour étudier le décalage fréquentiel. Dans le cas présent ce n'est pas nécessaire car grâce à ce montage on peut suivre et réguler la température de l'expérience et donc contrôler qu'il n'y ait pas de variations de plus de 0,3 K pendant l'expérience. En effet la sonde est équipée d'un thermocouple juste après la cellule de pression contenant l'échantillon (cf. figure 7). Pour ajuster la température à laquelle l'expérience est faite il est possible d'injecter plus ou moins d' N_2 liquide dans

la cellule de pression. Nous avons d'ailleurs pu étudier la dépendance de la fréquence de résonance quadripolaire nucléaire de la cuprite en fonction de la température à 96 MPa (voir annexe A).

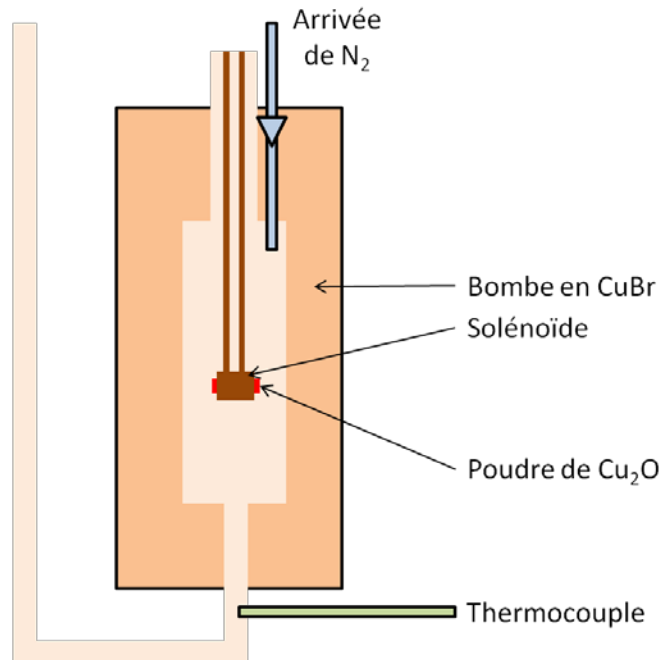


Figure 7 Schéma de la zone de mesure de la sonde

En ce qui concerne l'acquisition des spectres RQN, elle a été faite avec une console RMN Bruker. Il est important de souligner ici que nous n'avons pas utilisé d'aimant générant un champ magnétique fixe.

B. Dépendance de la fréquence RQN de la cuprite à la contrainte hydrostatique

Pour réaliser ces expériences nous avons utilisé de la poudre de Cu₂O que nous nous sommes procurée chez Sigma Aldrich avec une pureté de 97 % et des grains d'une taille inférieure à 5 μ m. Nous l'avons placée dans la sonde RMN décrite dans la partie précédente. Nous avons ainsi pu mesurer la variation de fréquence RQN du ⁶³Cu dans Cu₂O en fonction de la pression hydrostatique de 0 à 100 MPa. Un exemple des spectres obtenus est présenté figure 8 et montre clairement le décalage fréquentiel induit par la pression.

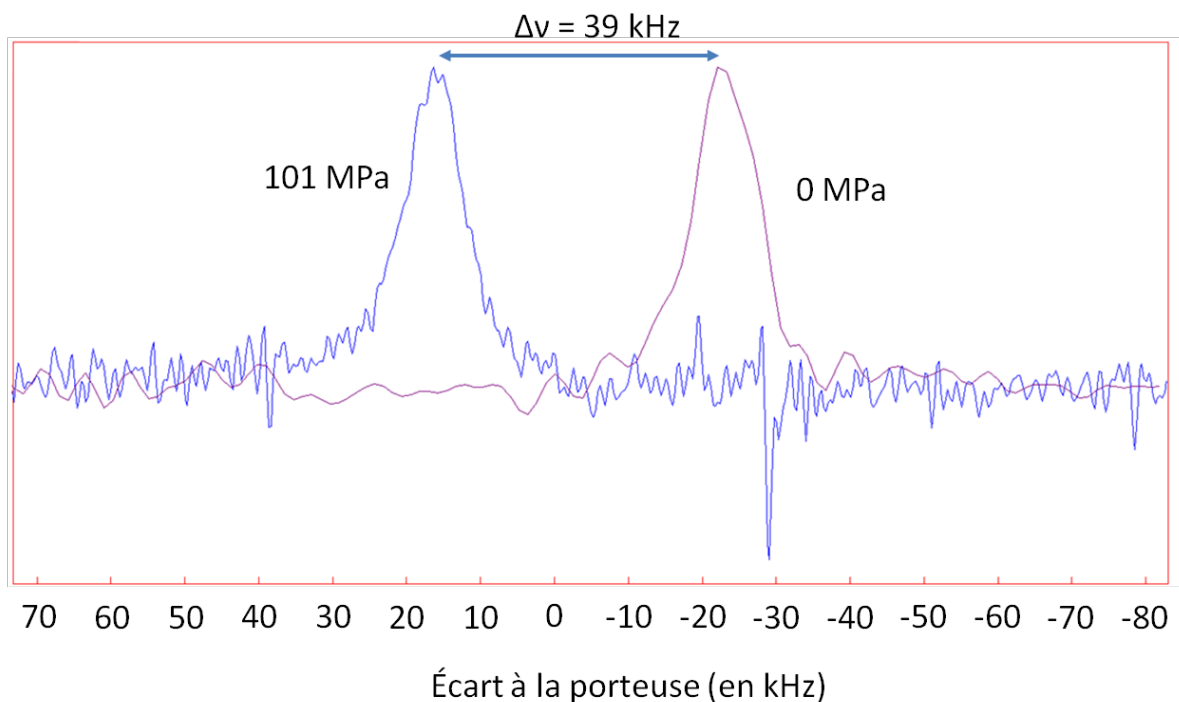


Figure 8 Spectres RQN de la poudre de Cu_2O avec une pression hydrostatique de 101 MPa (en bleue) et sans (en violet). La porteuse a pour fréquence $F_p = 26,024$ MHz. Les spectres ont été obtenus en 128 scans, un temps de recyclage de 250 ms, et une séquence d'écho avec deux impulsions de $5,5 \mu\text{s}$ séparées de $15 \mu\text{s}$. (température : 294 K)

La figure 9 détaille la variation de la fréquence RQN en fonction de la pression hydrostatique appliquée. Les barres d'erreurs présentées représentent l'imprécision de mesure liée à une différence de température entre l'échantillon et la référence de $\pm 0,3^\circ\text{C}$ au plus, ce qui correspond à une imprécision $\pm 1\text{kHz}$ (selon la dépendance fréquence / température présentée en annexe A), ajoutée à l'imprécision de la mesure de la fréquence de résonance, associée à la durée de vie du signal et le rapport signal sur bruit, qui est de $0,5 \text{ kHz}$ (soit $\pm 1\text{kHz}$ pour la différence de fréquence). On a donc au total une imprécision de mesure de $\pm 2\text{kHz}$.

Les résultats de cette expérience montrent que la variation de la valeur de la fréquence RQN du Cu_2O générée par une pression hydrostatique est linéaire. Elle vaut $\alpha = 0,38 \text{ kHz.MPa}^{-1}$ à 294 K. Au vu des sources d'imprécisions présentées ci-avant, la mesure d'une pression par cette méthode, est donc précise à $\pm 5 \text{ MPa}$.

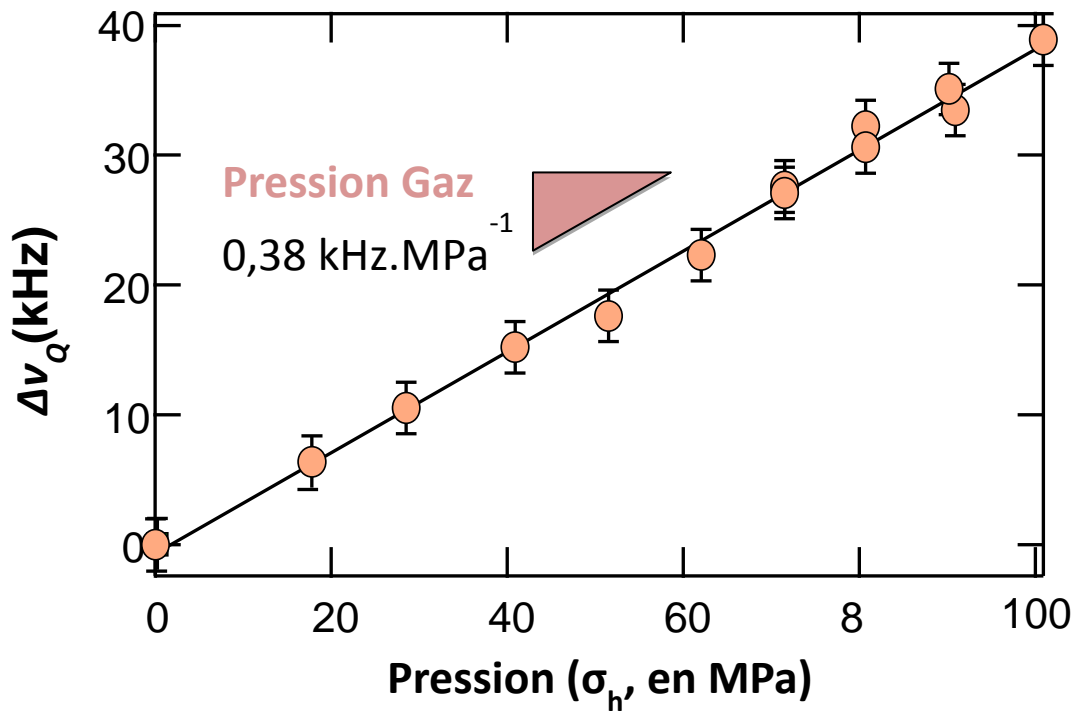


Figure 9 Variation de fréquence RQN de la cuprite cubique en fonction de la contrainte hydrostatique générée par une pression gazeuse de N₂ à T = 294 K.

C. Comparaison avec la littérature existante.

L'expérience de mise sous contrainte hydrostatique par application d'une pression de gaz a déjà été réalisée plusieurs fois dans la littérature ([27], [20], [26], [30], [28]) et les dépendances de la fréquence RQN à la pression en gaz varient peu selon les articles :

- Reyes et al. [27] à T=298 K : $\alpha = 0,35 \text{ kHz.MPa}^{-1}$
- Kushida et al. [20] à T=298 K : $\alpha = 0,38 \text{ kHz.MPa}^{-1}$

On constate que notre résultat de mesure est en très bon accord avec la littérature puisque nous trouvons la même dépendance linéaire de la variation de fréquence à la contrainte que Kushida *et al.* à température ambiante.

Dans le régime élastique, la variation relative de volume ($\Delta V/V_0$) est liée à la trace de la matrice des déformations, i.e. $\frac{\Delta V}{V_0} = Tr(\bar{\epsilon})$, ce qui implique, en utilisant la loi de Hooke dans le cas d'une contrainte hydrostatique ($\sigma = 3K\epsilon$), que :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = Tr(\bar{\epsilon}) = \frac{Tr(\bar{\sigma})}{3K} \text{ avec } \frac{1}{K} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p_h} \right)_T$$

où K est le module de compressibilité et p_h la pression hydrostatique appliquée.

Pour une contrainte hydrostatique,

$$Tr(\bar{\sigma}) = 3\sigma_h$$

22

et par suite

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\sigma_h}{K}$$

23

Ainsi, la linéarité observée entre la fréquence RQN et la contrainte hydrostatique doit être équivalente à une relation linéaire entre la fréquence et la variation de volume du cristal. Dans la littérature, on voit souvent apparaître la relation suivante entre la composante principale du GCE, V_{zz} , et la variation de volume :

$$\frac{V_{zz}}{V_{zz,0}} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^\gamma$$

où V et V_0 représentent le volume massique sous contrainte et au repos respectivement.

La valeur de l'exposant γ varie selon les auteurs, soit $\gamma = -0,96 \pm 0,4$ selon [20] ou encore $\gamma = -1,928 \pm 0,019$ selon [29].

La fréquence RQN étant proportionnelle à V_{zz} pour le cuivre dans la cuprite comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, cela signifierait donc que la grandeur d'intérêt pour expliquer correctement le comportement observé expérimentalement serait le rapport des fréquences mesurées sur la fréquence au repos.

Reyes *et al.* (cf annexe A) ont montré que les effets de la température et de la pression sont décorrélés aux petites déformations. Ainsi, on peut écrire sous la forme suivante la variation linéaire observée entre la fréquence et la contrainte hydrostatique :

$${}^{63}v_Q(P, T) - {}^{63}v_Q(0, T) = {}^{63}v_Q(P, 0) - {}^{63}v_Q(0, 0) = \alpha\sigma_h$$

où le coefficient α est indépendant de la valeur de ${}^{63}v_Q(0, 0)$.

De là, on écrit en utilisant l'équation 23 reliant contrainte et variation de volume :

$${}^{63}v_Q(P, 0) - {}^{63}v_Q(0, 0) = -\alpha K \frac{\Delta V}{V_0}$$

$$\frac{{}^{63}v_Q(P, 0) - {}^{63}v_Q(0, 0)}{{}^{63}v_Q(0, 0)} = \frac{-\alpha K}{{}^{63}v_Q(0, 0)} \frac{\Delta V}{V_0}$$

Qui peut se réécrire, en considérant le développement limité valable aux petites déformations :

$$\frac{{}^{63}\nu_Q(P, 0)}{{}^{63}\nu_Q(0,0)} = 1 + \frac{-\alpha K}{{}^{63}\nu_Q(0,0)} \frac{\Delta V}{V_0} \approx \left(1 + \frac{\Delta V}{V_0}\right)^{-\frac{\alpha K}{{}^{63}\nu_Q(0,0)}} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{\alpha K}{{}^{63}\nu_Q(0,0)}}$$

Par identification aux petites déformations,

$$\gamma = - \frac{\alpha K}{{}^{63}\nu_Q(0,0)}$$

ou encore

$$\alpha = - \gamma \frac{{}^{63}\nu_Q(0,0)}{K}$$

On voit ainsi que γ dépend de la valeur de K choisie par les auteurs. L'écart entre la valeur de Kushida *et al.* $\gamma = - 0,96 \pm 0,4$ [20] avec celle de Kitagawa *et al.* $\gamma = - 1,928 \pm 0,019$ [29] s'explique donc par l'écart dans les valeurs de K utilisées. En effet, la valeur disponible à l'époque de Kushida *et al.* est deux fois plus faible que celle utilisée par Kitagawa *et al.*, qui avaient à leur disposition des travaux plus récents .

Il est donc possible, dans le cas d'une contrainte hydrostatique et aux petites déformations, de mettre en regard le coefficient α reliant fréquence et déformation et l'exposant reliant composante principale du GCE et variation de volume. Kitagawa *et al.* [29] obtiennent expérimentalement $\gamma = 1,928 \pm 0,019$ en utilisant des valeurs de 131 GPa et de 27,051 MHz pour K et ${}^{63}\nu_Q(0,0)$ respectivement pour le Cu₂O. Ceci conduit en vertu de l'équation ci-dessus à une valeur de $\alpha = 0,40 \text{ kHz.MPa}^{-1}$. Cette valeur est très proche des $0,38 \text{ kHz.MPa}^{-1}$ que nous avons mesuré. Notre dépendance observée de la fréquence à la pression est donc cohérente avec les résultats de Kitagawa *et al.*.

En conclusions, nos résultats concernant l'effet d'une contrainte hydrostatique sont donc en bon accord avec l'ensemble de la littérature.

Nous allons maintenant nous intéresser aux informations que les calculs quantiques peuvent nous apporter.

D. Modélisation de la compression hydrostatique par calculs quantiques

Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus grâce à la modélisation Il est nécessaire de préciser certains éléments propres à celle-ci. Nous commencerons notre propos en donnant les éléments nécessaires à l'exécution des calculs. Puis nous présenterons les résultats obtenus par les calculs quantiques.

1) Les éléments nécessaires au calcul

a) La maille cristalline et le nombre de points k

Afin de simplifier les calculs, il est intéressant de passer dans l'espace réciproque. En effet, d'après le théorème de Bloch, notre cristal étant périodique, les fonctions d'ondes de notre système sont périodiques et on peut les décrire à l'aide d'ondes planes appelées ondes de Bloch, qui sont gérées très efficacement par la transformée de Fourier. De plus ce théorème nous dit que si l'on sait ce qui se passe dans la maille de Wigner-Seitz, ou la première zone de Brillouin (l'image de la maille cristalline dans l'espace réciproque), alors on peut décrire ce qui se passe dans l'ensemble du cristal. Ainsi la première étape nécessaire calcul est de rentrer les informations concernant les positions atomiques du système étudié. Pour ce faire, on se limite aux informations concernant la maille cristalline. Nous avons donc besoin de fournir le groupe d'espace, les paramètres de maille et les sites des atomes dans cette maille. Pour ces derniers, il est important de savoir que certains sites sont équivalents (sites de Wyckoff). Dans le cas de la cuprite cubique, les paramètres suivants au repos ont été considérés [34], [36] :

- Groupe d'espace : $Pn\bar{3}m$ numéro 224
- $a_0 = b_0 = c_0 = 4,2696 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Cu en 4b soit les positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$
- O en 2a soit les positions $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Dans le cas de la compression hydrostatique, la cuprite ne subit pas de transition de phase dans la gamme de pression étudiée, les paramètres du calcul sous déformations restent identiques. Seuls varient les paramètres de maille selon $\varepsilon = \frac{a}{a_0} = \frac{b}{b_0} = \frac{c}{c_0}$.

Puis, l'échantillonnage en points k , de la zone de Brillouin doit être choisi. En effet dans la théorie, pour connaître la valeur d'une fonction dans la zone de Brillouin il faut faire une intégrale sur l'ensemble des vecteurs d'onde \vec{k} de cette zone. Par exemple, pour la densité électronique on écrira :

$$\rho(r) = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_n \int_{BZ} f_{nk} |\phi_{nk}(r)|^2 dk$$

24

Formule de la densité électronique $\rho(r)$ en fonction des fonctions d'ondes mono électroniques ϕ_{nk} . V_{BZ} est le volume de la zone de Brillouin. n est l'indice de bande. En effet la structure électronique du système est la somme de toutes les énergies propres E_{nk} associées aux fonctions d'onde ϕ_{nk} . Chaque énergie propre, repérée par l'indice n , définit une bande caractérisant le comportement de deux électrons pour un système non-polarisé. f_{nk} est la fonction d'occupation électronique.

Avec

$$\phi_{nk}(r) = u_{nk}(r)e^{ikr}$$

25

Expression des fonctions d'ondes mono électroniques ϕ_{nk} exprimées dans le potentiel périodique de période spatiale R , R étant une combinaison linéaire des trois vecteurs définissant la maille de Wigner-Seitz dans l'espace réel, les fonctions u_{nk} sont périodiques en R .

Pour le calcul, il est nécessaire de transformer cette intégrale en une somme. On utilise le fait que localement les valeurs des fonctions d'ondes mono électroniques pour des k proches sont elles aussi très proches. On écrit donc alors par exemple la densité comme :

$$\rho(r) = \frac{1}{V_{BZ}} \sum_n \sum_k f_{nk} |\phi_{nk}(r)|^2 \Delta k$$

26

Formule discrète de la densité électronique $\rho(r)$ en fonction des fonctions d'ondes mono électroniques ψ_{nk} , Δk étant le pas d'échantillonnage dans l'espace des k .

Il faut donc quadriller l'espace avec un réseau composé d'un certain nombre de points. De prime abord on peut penser que le choix d'un réseau dense est le choix optimum. Cependant plus le nombre de points k est grand plus le temps de calcul sera long. Il faut donc trouver le pas de discrétisation optimum qui permet d'atteindre la précision voulu en un minimum de points. Nous avons donc calculé pour la maille de base le GCE avec différentes valeurs de k jusqu'à ne plus observer de variations significatives par rapport au bruit numérique. Nous avons ainsi fixé la valeur de k à 1000 points.

b) Le choix de la représentation du potentiel : LAPW + lo

Quand on choisit de faire de la DFT, il faut non seulement choisir une fonctionnelle mais il faut aussi choisir la forme du potentiel, c'est-à-dire la forme des fonctions ξ dans l'équation 27 qui formeront la base des fonctions d'ondes mono électroniques. Le vecteur G dont il est question dans cette équation est une combinaison linéaire des vecteurs définissant la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Il est à noter que $e^{iGR} = 1$, R étant une combinaison linéaire des vecteurs définissant la maille élémentaire dans l'espace réel.

$$\psi_{nk}(r) = \sum_G^{\infty} c_{n,k,G} \xi_{n,k,G}(r)$$

27

Écriture exacte des fonctions d'ondes mono électroniques ψ_{nk} dans la base de représentation du potentiel, G étant une combinaison linéaire des trois vecteurs définissant la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

Dans leurs articles, Schwartz et Blaha [9]–[11] recommandent, lorsque l'on s'intéresse au GCE, d'utiliser une description du potentiel qui prenne en compte l'ensemble des électrons mis en jeu et de ne pas faire d'approximation sur la forme du potentiel. Ces conditions sont bien sûr remplies par le code WIEN2K qu'ils ont contribué à créer. Ce dernier écrit le potentiel selon la méthode LAPW+lo créée par Madsen [79]. Cette méthode est particulière car elle utilise deux méthodes d'écriture du potentiel à savoir LAPW + LO ([83]) et APW + lo [84], deux approches basées sur la méthode APW de Slater [85].

Dans les deux méthodes, on définit deux zones. La première zone définit l'espace interstitiel entre les sphères entourant les atomes. Le potentiel y est décrit par une somme d'ondes planes. La deuxième zone, où les deux méthodes diffèrent, est une sphère autour de chaque atome, les sphères ne se recouvrant pas entre elles. On utilise des harmoniques sphériques pour décrire le potentiel à l'intérieur.

-L'espace interstitiel

Si l'on s'intéresse de plus près à la forme de l'équation 27, cette dernière pose le problème de la résolution d'une somme infinie pour définir avec exactitude le système. Cependant, le potentiel variant peu dans l'espace interstitiel, la décomposition des fonctions d'ondes sur une base d'onde plane est particulièrement adaptée car celles-ci rendent bien compte de la périodicité tout en permettant la décomposition en série de Fourier de la fonction d'onde, ce qui facilite la gestion algorithmique.

$$\psi_{nk}(r) = \sum_G^{\infty} c_{n,k,G} e^{i(k+G)r} = u_{nk}(r)e^{ikr}$$

28

Écriture exacte des fonctions d'ondes mono électroniques ψ_{nk} dans la base de représentation du potentiel dans la zone interstitiel. La forme en $k+G$ est nécessaire pour assurer le caractère périodique en R des u_{nk} comme précisé en Chapitre 2I.D.1)a).

Pour approcher cette somme infinie, il convient de fixer la valeur maximum G_{max} du vecteur G utilisée. C'est le seul paramètre fixant la taille de la base dans WIEN2K. Plus ce paramètre sera choisi grand, plus le code utilisera d'ondes planes pour rendre compte de la forme du potentiel dans la zone interstitielle, plus le rendu sera précis mais plus le calcul prendra du temps à être effectué car l'opération doit être répétée à chaque point k . On retrouve ici le même compromis que pour le nombre de points k dans la partie Chapitre 2I.D.1)a). Nous avons décidé d'utiliser $G_{max} = 16$ comme paramètre. Puis en résolvant les équations de Kohn et Sham dans cette zone on trouve les valeurs de coefficients $c_{n,k,G}$ de l'équation 28.

Dans la sphère d'augmentation S_α , dont le rayon est fixé par le produit $R_{min}G_{max}=6-9$, d'après [80]–[82], avec R_{min} le rayon de la plus petite sphère présente dans la maille. La fonction de base $\xi_{n,k,G}$ est définie par une combinaison linéaire de produits de fonctions radiales $\lambda_l^\alpha(r, \varepsilon)$, et d'harmoniques sphériques $Y_l^m(\hat{r})$ où ε désigne une énergie propre (les $\lambda_l^\alpha(r, \varepsilon)$ étant des solutions de l'équation de Schrödinger radiale pour l'énergie ε), \hat{r} désigne les coordonnées angulaires de r dans le repère sphérique de S_α , et l et m sont les nombres quantiques désignant respectivement le nombre quantique secondaire ou azimutal et le nombre quantique tertiaire ou magnétique. Si l'on s'arrête là on retrouve la méthode APW de Slater [85].

$$\xi_{n,k,G}(r, \varepsilon) = \sum_l \sum_{m=l-1}^{l+1} A_{l,m}^{\alpha,k,G} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon) Y_l^m(\hat{r})$$

29

Écriture des $\xi_{n,k,G}$ dans la base de représentation du potentiel dans la sphère d'augmentation dans l'approche APW de Slater.

La limite ici est que la base formée par les $\lambda_l^\alpha(r, \varepsilon)$ dépend de l'énergie ε et doit donc être ajustée à chaque ε_{nk} ce qui est très gourmand en temps et/ou en puissance de calcul. Andersen [86] propose, pour passer outre ce problème, de supposer que la variation d'énergie entraînée par la mise en réseau de l'atome ne perturbe pas significativement les niveaux énergétiques de ce dernier. Ainsi on peut faire un développement limité au premier ordre autour d'une énergie déterminée auparavant ε_0 grâce à la mécanique quantique.

$$\lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_{nk}) = \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_0) + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{nk}) \dot{\lambda}_l^\alpha(r, \varepsilon_0) + o(\varepsilon_0 - \varepsilon_{nk})^2$$

30

Développement limité autour de ε_0 des solutions de l'équation de Schrödinger radiale pour l'énergie ε_{nk} , où $\dot{\lambda}_l^\alpha(r, \varepsilon_0)$ est la dérivée de $\lambda_l^\alpha(r, \varepsilon)$ par rapport à l'énergie en ε_0 .

Il est à noter que ε_0 dépend alors de l car deux fonctions d'onde avec un nombre l différents ne seront pas dans la même gamme d'énergie. On a donc pour chaque noyau représenté par une sphère S_α un ensemble d'énergies ε_l^α . La base s'écrit donc, dans la sphère d'augmentation, sous la forme suivante :

$$\xi_{n,k,G}(r, \varepsilon) = \sum_l \sum_{m=l-1}^{l+1} \{A_{l,m}^{\alpha,k,G} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon) + B_{l,m}^{\alpha,k,G} \dot{\lambda}_l^\alpha(r, \varepsilon)\} Y_l^m(\hat{r})$$

31

Écriture des $\xi_{n,k,G}$ dans la base de représentation du potentiel dans la sphère d'augmentation dans l'approche LAPW.

Se pose alors le problème des orbitales d et f , comme on peut en trouver dans Cu_2O . Ces orbitales dites de semi-cœur ont tendance à déborder sur les niveaux d'énergies des orbitales de valence de même nombre l . Pour rendre compte de cela Singh [83] a proposé de rajouter des fonctions de bases qu'il appelle orbitales locales (LO). Ces fonctions indépendantes de k et de G s'écrivent :

$$\xi_{\alpha,LO}^{l,m}(r) = \sum_l \sum_{m=l-1}^{l+1} \{A_{l,m}^{\alpha,LO} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_{1,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,LO} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_{1,l}^\alpha) + C_{l,m}^{\alpha,LO} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_{2,l}^\alpha)\} Y_l^m(\hat{r})$$

32

Écriture exacte des orbitales locales où 1 et 2 désignent la valeur de n pour le niveau de valence et celle pour le niveau de semi-cœur de même valeur de l . Les coefficients $A_{l,m}^{\alpha,LO}$, $B_{l,m}^{\alpha,LO}$ et $C_{l,m}^{\alpha,LO}$ sont obtenus grâce aux conditions limites : les LO doivent être normalisées, et nulles en valeur et en pentes à la limite de la sphère S_α .

Ainsi en utilisant la méthode LAPW+LO on est capable de rendre compte avec précision du potentiel total. L'inconvénient est que cette méthode est d'autant plus gourmande en temps que la sphère d'espace délimitant la zone où l'atome est modélisé est grande.

-La sphère d'augmentation par APW+lo

L'idée ici est très proche de celle utilisée pour concevoir LAPW+LO. La différence est dans l'écriture des fonctions de bases qui deviennent

$$\xi_{n,k,G}(r, \varepsilon) = \sum_l \sum_{m=l-1}^{l+1} A_{l,m}^{\alpha,k,G} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_{0,l}^\alpha) Y_l^m(\hat{r})$$

33

Écriture des $\xi_{n,k,G}$ dans la base de représentation du potentiel dans la sphère d'augmentation dans l'approche APW +lo.

et

$$\xi_{\alpha,lo}^{l,m}(r) = \sum_l \sum_{m=l-1}^{l+1} \{A_{l,m}^{\alpha,lo} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_{0,l}^\alpha) + B_{l,m}^{\alpha,lo} \lambda_l^\alpha(r, \varepsilon_{0,l}^\alpha)\} Y_l^m(\hat{r})$$

34

Écriture exacte des orbitales locales. Les coefficients $A_{l,m}^{\alpha,LO}$ et $B_{l,m}^{\alpha,LO}$ et $C_{l,m}^{\alpha,LO}$ sont obtenus grâce aux conditions limites : les lo doivent être normalisées, et nulles en valeur à la limite de la sphère S_α .

La méthode APW+lo a l'avantage d'utiliser des bases nécessitant moins de fonctions ce qui permet d'avoir des calculs plus rapides et relativement précis pour des sphères de petites tailles.

Dans la pratique les deux approches sont utilisées par WIEN2k. APW+lo est utilisée pour les orbitales de type *d* et *f* des éléments légers (notamment les métaux 3*d*) et l'approche LAPW+LO partout ailleurs. Ainsi on obtient le meilleur compromis entre précision et efficacité.[78]

c) *Le choix de la fonctionnelle : PBE*

En utilisant WIEN2K, plusieurs fonctionnelles sont disponibles pour calculer le GCE du Cu dans l'oxyde de cuivre (I) comme le montrent les études de Tran et al. [87], [88] (cf. Tableau 1). À la lecture de ces données, il apparaît qu'aucune des fonctionnelles proposées ne permet de reproduire la valeur expérimentale. Ensuite, on peut noter que les méthodes DFT sous-estiment systématiquement la valeur expérimentale et que la méthode HF surestime le GCE. Quant aux méthodes hybrides basées sur un mélange entre HF et la DFT, elles oscillent autour de la valeur du GCE. Dans la mesure où nous ne nous intéressons pas à la valeur absolue de V_{zz} mais à sa dépendance à la contrainte, nous avons testé deux fonctionnelles vis-à-vis du calcul de cette dépendance :

- une fonctionnelle ne reproduisant pas la valeur expérimentalement mesurée de V_{zz} , la fonctionnelle PBE ;

- une fonctionnelle hybride optimisée de façon *ad-hoc* pour reproduire au plus près la valeur expérimentale de V_{zz} , la fonctionnelle HYB55.

La fonctionnelle optimisée a été appelée HYB55 car le potentiel d'échange corrélation est à 55% celui de HF, i.e. $\alpha_0=0,55$ dans l'équation 16 du Chapitre 1. Elle nous a permis de calculer un GCE de $-9,7 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$, à comparer à la valeur expérimentale égale à $-9,8 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$. La fonctionnelle PBE, elle, fournit une valeur de $V_{zz} = -5,6 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$.

EFG of Cu (in 10^{21} V/m²) in Cu₂O.

Method	EFG _{Cu}		
	Total	<i>p-p</i>	<i>d-d</i>
EXX-OEP	-17.7	-25.0	7.2
LDA	-4.7	-15.7	10.8
PBE	-5.6	-16.3	10.5
B88	-5.6	-16.3	10.5
EV93	-6.8	-17.5	10.4
AK13	-8.1	-18.5	10.1
BJ	-7.4	-17.7	10.2
BJUC	-11.3	-19.4	7.9
gBJ(0.6,1.0,0.60) ^a	-7.0	-17.6	10.5
gBJ(1.4,1.1,0.50) ^b	-8.3	-19.3	10.8
gBJ(0.4,1.3,0.65) ^c	-5.1	-18.2	13.0
gBJUC(1.4,1.2,0.50) ^d	-15.1	-22.2	6.8
HF	-17.0	-25.0	7.9
Expt.	9.8 ^f		

^aGood compromise for the EXX total energy of C, Si, BN, MgO, and Cu₂O.

^bGood compromise for transition energies in C, Si, BN, and MgO.

^cGood compromise for transition energies and Ni magnetic moment in NiO.

^dGood compromise for transition energies and EFG in Cu₂O.

^fOnly the magnitude is known. Calculated using the quadrupole moment Q (⁶³Cu) = 0.22 (Refs. [94,95]).

Tableau 1 Composante principale (V_{zz}) du GCE du Cu calculé avec différentes fonctionnelles. Ce tableau est adapté de [88] et les références 94 et 95 sont respectivement [20] et [57]. On peut y voir les fonctionnelles les plus classiques basées sur l'approche DFT de LDA a AK13 puis les méthodes hybrides entre DFT et HF de BJ à gBJUC et enfin la méthode HF qui est comme le nom l'indique de l'Hartree-Fock pur.

Les résultats du calcul sont présentés dans la figure 10. On constate que dans les deux cas, bien que les valeurs absolues soient différentes, la variation de V_{zz} en fonction de la déformation est la même.

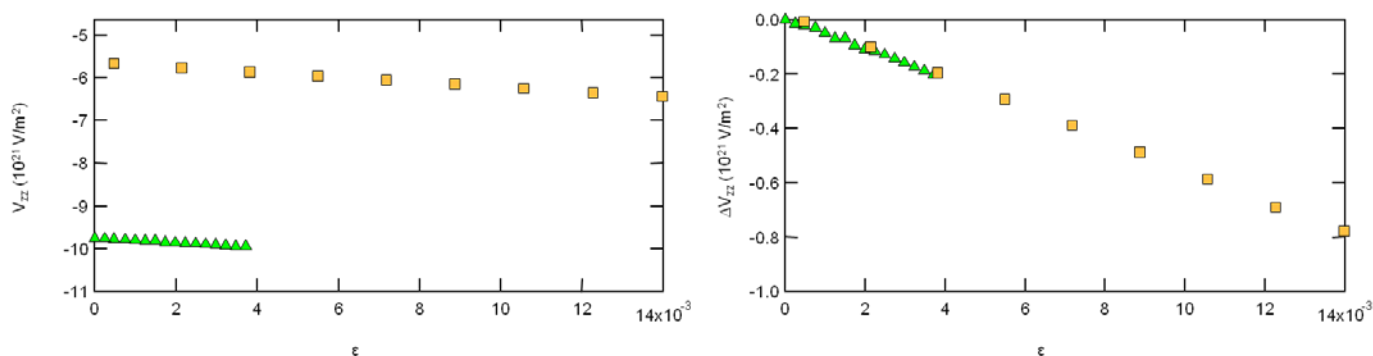


Figure 10 (À gauche) Comparaison de la valeur du GCE calculé par PBE (carrés jaunes) et par HYB55 (triangles verts) en fonction de la valeur propre du tenseur de déformation engendré par la contrainte hydrostatique appliquée. (À droite) Comparaison du décalage fréquentiel calculé par PBE (carrés jaunes) et par HYB55 (traingles verts) en fonction de la contrainte dans le cas d'une contrainte hydrostatique. Dans les deux cas nous avons utilisé WIEN2K et $k=1000$ points. Les calculs sont réalisés pour différentes valeurs des paramètres de maille selon $\varepsilon = \frac{a}{a_0} = \frac{b}{b_0} = \frac{c}{c_0}$.

Sachant que les méthodes hybrides sont très gourmandes en temps de calcul (au moins un facteur 50 dans le cas du logiciel WIEN2k), et que la valeur du GCE au repos ne semble pas avoir d'importance pour modéliser le décalage en fréquence, nous avons donc préféré utiliser la

fonctionnelle PBE qui est de plus recommandée par Schwartz et Blaha pour l'étude des solides [82].

En plus des résultats du GCE sur le site du Cu pour chaque valeur de la contrainte hydrostatique modélisée, nos calculs avec PBE nous ont aussi permis d'avoir accès à l'énergie totale E_{totale} du système (cf. l'équation 14) pour chacun de ces cas. Chaque déformation correspondant à une variation de volume, il nous était alors possible de tracer E_{totale} en fonction du volume de la maille (cf. figure 11).

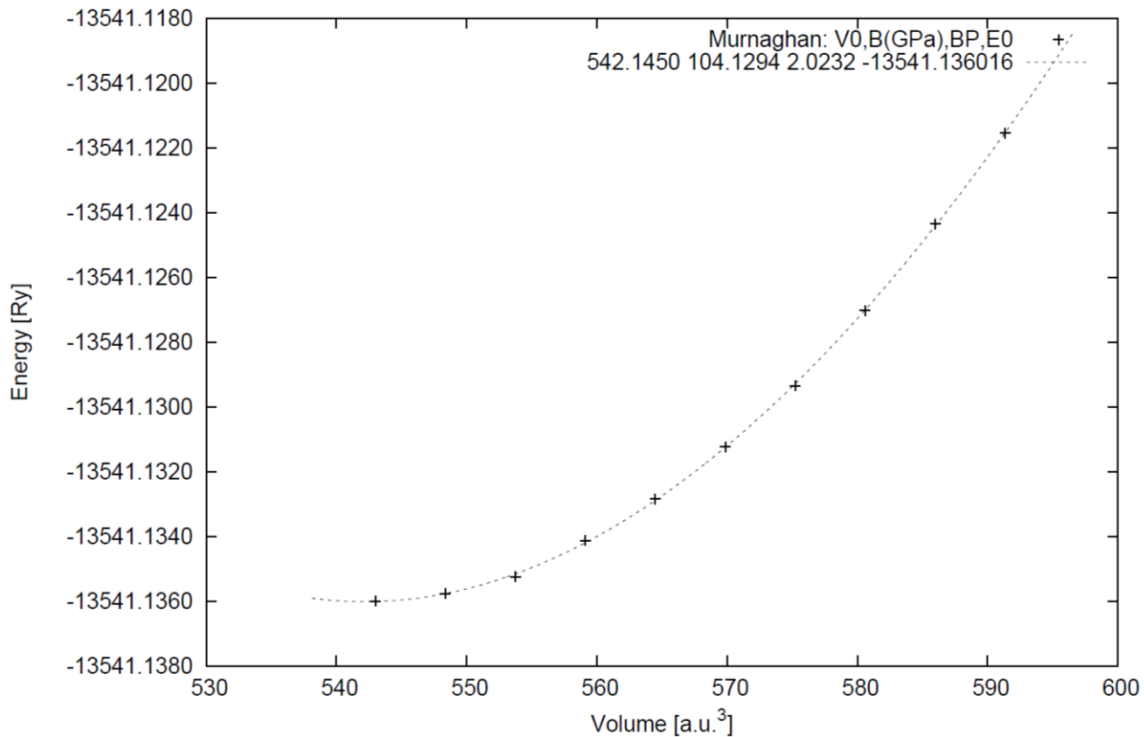


Figure 11 Tracé du E_{totale} obtenue avec la modélisation DFT en fonction du volume de la maille

Or, en mécanique des milieux continus, il est possible de calculer l'énergie élastique associée à la variation de volume en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan (cf. équation 35) [89], [90] :

$$E_{totale}(V) = E_{totale,0} + \frac{9}{16} V_0 K [(x^2 - 1)^3 K' + (x^2 - 1)^2 (6 - 4x^2)] \text{ avec } x = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{1}{3}}$$

35

où V_0 et E_0 représentent respectivement le volume de la maille et l'énergie totale à l'équilibre, et K' la dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité.

Nous avons donc voulu comparer les variations d'énergie calculées *ab-initio* à celles prévues en mécanique. Pour cela nous avons ajusté aux données de la figure 11 l'équation 35. La valeur du module de compressibilité que nous avons obtenue ainsi est de 104 GPa, ce qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale de Hallberg *et al.* [42] que nous avons choisi d'utiliser par la suite et qui est de 105 GPa, ainsi qu'avec les calculs de Cortona *et al.* [51] qui trouvent $K=106$ GPa en utilisant comme nous la fonctionnelle PBE.

Cet excellent accord montre que les variations énergétiques modélisées par la fonctionnelle dans le cas d'une compression hydrostatique, c'est-à-dire d'une variation de volume, sont représentatives de ce qui se passe expérimentalement. Ce résultat nous conforte dans notre décision d'utiliser la fonctionnelle PBE.

2) Modélisation de la dépendance en contrainte du GCE

Comme nous l'expliquons ci-dessus, afin de pouvoir réaliser les calculs DFT à l'aide de WIEN2K, il est nécessaire de connaître les positions atomiques et les paramètres de mailles du cristal que l'on souhaite modéliser.

Dans le cas de la compression hydrostatique, ces informations sont relativement faciles à obtenir. En effet une compression hydrostatique entraîne, comme nous l'avons déjà dit en introduction de ce chapitre, une variation de volume sans changement de forme. Ainsi la déformation de notre maille est une opération homothétique affine de rapport ε , ε étant la déformation liée à la contrainte par la loi de Hooke : $\sigma = K\varepsilon$. Pour rappel K est le module de compressibilité du Cu_2O .

Expérimentalement, nous avons mesuré une variation de fréquence en fonction de la valeur de la contrainte appliquée de manière hydrostatique. Pour comparer les résultats du calcul à l'expérience il faut donc d'une part passer d'une variation du GCE à une variation de fréquence RQN et l'associer à la valeur de la contrainte correspondante à la déformation utilisée comme donnée du calcul.

Pour passer de la variation de GCE à la variation de fréquence, on utilise l'expression de la fréquence RQN du ^{63}Cu donnée par la théorie (cf. chapitre 1):

$$V_{Q,^{63}\text{Cu}} = \frac{eQ_{^{63}\text{Cu}} V_{zz} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}}{2h} \quad \text{avec} \quad \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} (= 0 \text{ sans contrainte}) \quad 36$$

où e est la charge d'un électron, $Q_{^{63}\text{Cu}}$ le moment quadripolaire du ^{63}Cu et h la constante de Planck.

La charge de l'électron e , la constante de Planck h et le moment quadripolaire Q du ^{63}Cu sont des constantes connues. Les deux premières sont des constantes de la physique alors que le moment quadripolaire est obtenu en utilisant à la fois des expériences et de la modélisation. La valeur la plus récente, obtenue par Santiago et al. en 2014, est : $Q_{^{63}\text{Cu}} = -0,198 \cdot 10^{-28} \text{m}^2$ [2].

Nous avons donc modélisé la compression hydrostatique à différentes valeurs de déformation. Le résultat des calculs est illustré sur la figure 12.

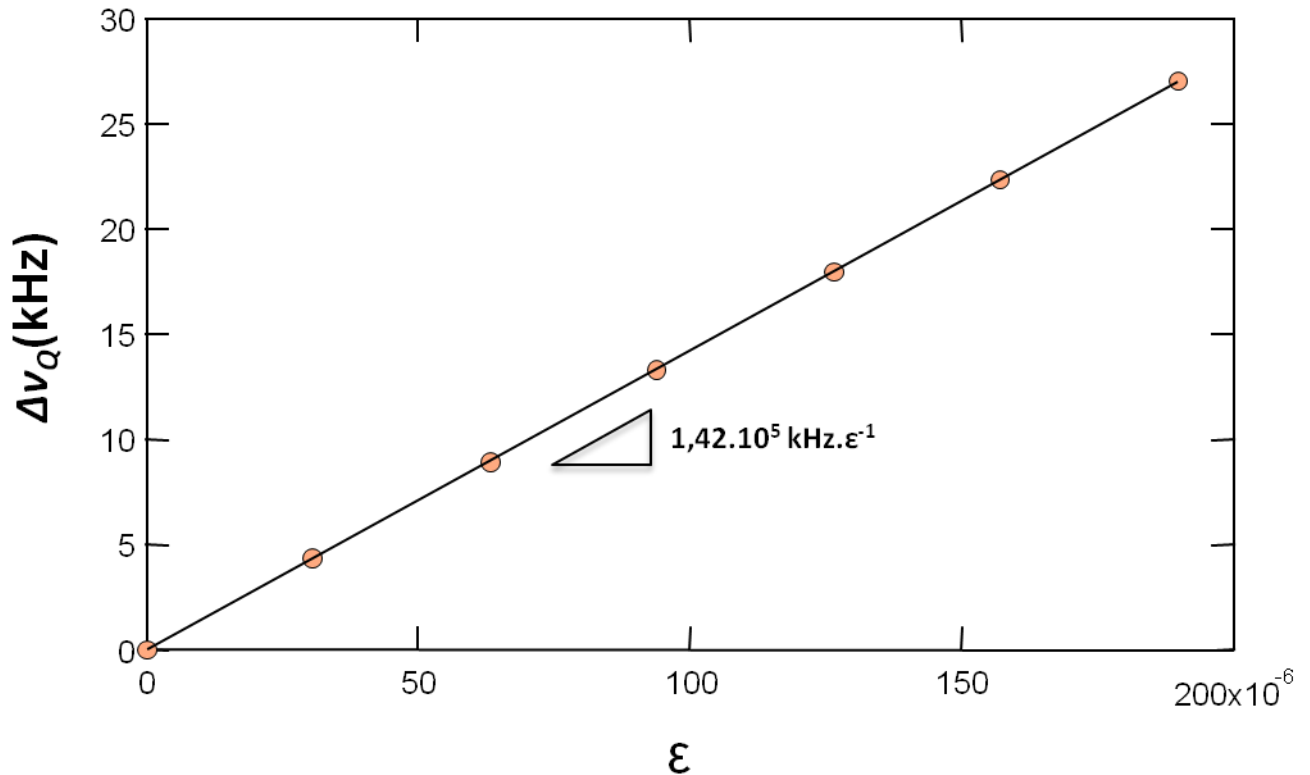


Figure 12 Variation de la fréquence RQN du ^{63}Cu en fonction de la déformation modélisée

La contrainte étant proportionnelle à la déformation d'après la loi de Hooke, la linéarité vis-à-vis de la déformation se retrouve bien évidemment vis-à-vis de la contrainte.

Ainsi, si l'on prend comme valeur du module de compressibilité $K = 105 \text{ GPa}$ comme annoncé plus haut pour passer des déformations aux contraintes, alors la pente obtenue à partir de ces calculs quantiques, pour la dépendance de la variation de fréquence RQN du ^{63}Cu à la contrainte hydrostatique, est de $0,45 \text{ kHz} \cdot \text{MPa}^{-1}$. Cette valeur est relativement proche de la valeur obtenue expérimentalement de $0,38 \text{ kHz} \cdot \text{MPa}^{-1}$ (cf. figure 9). L'écart relatif entre les deux est de 16 %. Cet écart proche de l'imprécision de 10 % communément admise en mécanique sur la valeur des modules nous permet d'affirmer que la modélisation correspond à l'expérience.

E. Conclusions

Dans cette partie nous avons donc mesuré la dépendance de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O à une contrainte hydrostatique, c'est-à-dire une contrainte dont la composante déviatorique est nulle. Nous avons validé notre approche expérimentale, qui est d'étudier la variation de fréquence RQN en fonction de la valeur de la contrainte appliquée, en la confrontant à la littérature. La fréquence de résonance RQN du ^{63}Cu dans la cuprite varie linéairement avec la contrainte

hydrostatique selon une pente de $0,38 \text{ kHz.MPa}^{-1}$. Cette valeur est en parfait accord avec la littérature.

Nous avons aussi réussi à reproduire par des calculs DFT le comportement fréquentiel observé expérimentalement. Nous avons montré que le choix de la fonctionnelle PBE est satisfaisant ce qui nous permettra de mener rapidement les calculs correspondant à des modes de déformation plus complexes.

Nous allons maintenant nous intéresser à différentes sollicitations uni-axiales, qui ont l'intérêt, en ce qui nous concerne, d'avoir une composante déviatorique non nulle.

II. Compression uni-axiale

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de ce chapitre, nous voulons dans cette partie étudier des contraintes dont la composante déviatorique est non nulle afin d'obtenir plus d'informations sur le lien entre la variation de fréquence RQN et le tenseur de la contrainte appliquée. Une contrainte ayant une composante déviatorique non nulle et une composante hydrostatique nulle est une contrainte de cisaillement pur. Cependant, il est expérimentalement très difficile d'arriver à générer un tel état de contrainte dans un matériau et *a fortiori* dans un cristal. Nous avons donc fait le choix d'utiliser la compression uni-axiale.

En effet, comme nous l'avons montré avec l'équation 20, le tenseur d'une contrainte uni-axiale possède une composante déviatorique non nulle. En outre, cette sollicitation nous permet de tester l'influence de l'anisotropie du cristal de Cu_2O en le sollicitant selon certains axes cristallographiques. Enfin, c'est une sollicitation qui peut être mise en œuvre expérimentalement relativement simplement.

Nous avons donc appliqué une contrainte uni-axiale sur des monocristaux millimétriques de cuprite dont la normale des faces d'appui est orientée. Si dans la littérature la dépendance de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O à la compression hydrostatique a été étudiée, la dépendance de cette fréquence RQN à une compression uni-axiale et à l'orientation de la maille cristalline par rapport à l'axe de sollicitation n'a, à notre connaissance, pas fait l'objet d'investigation. Afin de réaliser ces expériences, nous nous sommes donc procuré trois monocristaux de Cu_2O millimétriques présentant deux faces opposées polies et orientées selon une des trois directions cristallographiques suivantes (100), (110) et (211).

Nous commencerons notre propos par la description des monocristaux que nous avons utilisés. Puis nous nous intéresserons au montage expérimental que nous avons conçu et réalisé pour cette expérience. Nous quantifierons ensuite l'anisotropie du Cu_2O en présentant les mesures de modules d'Young que nous avons faites sur nos monocristaux. Nous pourrions alors nous intéresser à la dépendance de la fréquence RQN à la sollicitation uni-axiale avant de la discuter au regard de celle obtenue pour la compression hydrostatique. Enfin nous compléterons la discussion à l'aide de modélisations par calculs quantiques fondés sur la DFT.

A. Les monocristaux de Cu_2O

Les échantillons que nous avons utilisés dans cette expérience sont des monocristaux parallélépipédiques de Cu_2O de 2x2x3 mm que nous nous sommes procurés auprès de la société Surfacenet GmbH (Rheine, Allemagne). Nous avons vérifié l'orientation cristalline de ces trois échantillons en réalisant leur diffractogramme de Laue. Les monocristaux sont orientés avec leurs axes longs selon les directions (100), (110) et (211). Les détails de ces mesures sont donnés en annexe B.

B. Le montage expérimental

Afin de réaliser les mesures RQN sous contrainte uni-axiale, nous avons réalisé un montage expérimental dédié dont la partie opérante est schématiquement présentée figure 13. Un monocristal parallélépipédique de cuprite est positionné entre deux mors en céramique, ou en acier selon les expériences, transmettant une contrainte appliquée par un vérin sur la face carrée du monocristal. Le chargement est contrôlé à l'aide d'un capteur de déplacement (composé d'une fibre optique et d'un miroir) et d'un capteur de force.

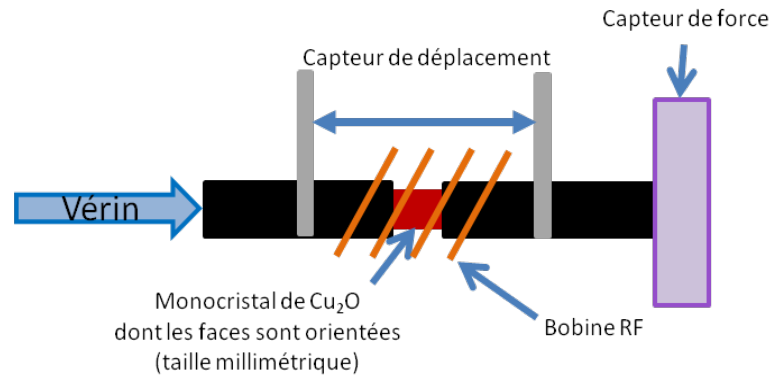
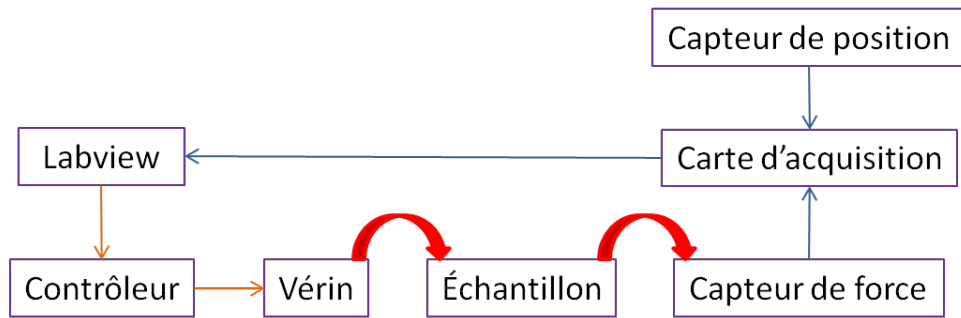


Figure 13 Schéma de principe du montage compression uni-axiale.

En ce qui concerne les mesures de RQN, l'échantillon est placé dans un solénoïde relié via un adaptateur d'impédance et un commutateur à un spectromètre. Afin d'étudier la dépendance de la variation de fréquence à la contrainte en s'affranchissant des effets de température, une référence à même température et ne subissant pas de contrainte a été placée, dans une autre bobine, à proximité de celle de l'échantillon. Cette référence est un tube de notre poudre de Cu_2O . En faisant la différence des fréquences RQN mesurées pour la référence et l'échantillon à chaque contrainte appliquée, nous obtenons $\Delta\nu_Q = f(\sigma_{\text{Cu}_2\text{O}})$. Deux thermocouples sont placés à proximité de chaque bobine pour mesurer la température au cours des acquisitions. Force, déplacement, température et signal RQN sont mesurés simultanément. La réalisation automatisée des mesures couplées mécaniques/spectrométriques est entièrement gérée par un programme développé sous Labview et permettant à la fois de piloter le vérin, d'adapter de façon automatisée l'impédance de la bobine à chaque échelon de contrainte et d'acquérir l'ensemble des signaux.

Afin de ne pas alourdir notre propos nous ne traiterons ici que de la partie mécanique de notre montage, dont la plupart des éléments sont rassemblés dans le schéma fonctionnel présenté en figure 14, la partie spectroscopique étant renvoyée en annexe D et E.



- Mesure physique
- Ordre
- ↪ Action sur

Figure 14 Schéma fonctionnel du montage mécanique

1) Le bâti mécanique

Les contraintes liées à la spectrométrie RQN (en particulier les problèmes d'environnement électromagnétique) et la souplesse d'utilisation requise par l'acquisition couplée de grandeurs mécaniques et de spectres nous ont fait préférer le développement d'un bâti mécanique dédié à l'utilisation d'une machine d'essai conventionnelle.

Pour réaliser ce bâti nous avons dû respecter trois conditions :

- du fait de la fragilité du cristal et de sa sensibilité aux concentrations de contraintes, il est nécessaire d'avoir un très bon alignement et parallélisme des faces d'appui des composants de la chaîne de force.

- de part la diversité des expériences à réaliser sur ce montage (il est aussi utilisé dans le chapitre 3), il est nécessaire d'avoir un bâti suffisamment simple pour permettre de monter des cellules différentes selon la nature de la sollicitation.

- de part la faible élasticité du monocristal, il est nécessaire d'avoir un bâti rigide. En effet sur notre gamme de contrainte, le cristal millimétrique ne se déforme que de quelques μm .

Pour répondre au mieux à ce cahier des charges, nous avons décidé de créer un bâti composé de trois pièces en acier inoxydable : deux équerres et un socle liés par une liaison glissière ajustée et deux paires de vis par équerre. La glissière assure l'alignement vertical et les équerres assurent l'alignement horizontal. L'acier inoxydable assure la rigidité de notre bâti et le maintien de l'alignement sous contrainte.

2) Actionneur mécanique

Devant appliquer une contrainte uni-axiale dans un espace physique raisonnable, nous avons choisi d'utiliser un vérin comme actionneur mécanique. Etant donné l'élasticité réduite du cristal de Cu_2O (comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 avec la figure 2), ce dernier doit permettre un contrôle des déplacements avec une résolution meilleure que le micron. Un autre objectif était de pouvoir appliquer des contraintes de plusieurs dizaines de MPa sur des échantillons de section millimétriques. Au vu de ces critères nous avons choisi un vérin actionné par un moteur à courant continu (M-238.5PL de chez Physik Instrumente (PI)) capable de délivrer une force maximale de 400 N (figure 15) avec une résolution en déplacement à $0,1 \mu\text{m}$. Un contrôleur (C-863,PI) permet d'asservir le déplacement du vérin en boucle fermée à partir du signal de position délivré par un encodeur optique intégré dans le vérin. C'est également ce contrôleur qui, en assurant l'interface entre Labview, le logiciel de gestion de l'expérience, et le vérin, nous a permis d'implémenter un contrôle en force de l'expérience.

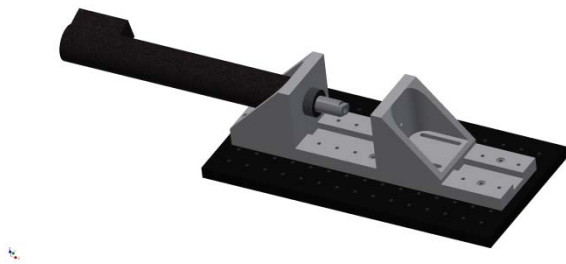


Figure 15 Représentation en CAO du vérin, du support ($L_{\text{socle en acier}} = 37,5 \text{ cm}$)

3) Les pannes

Pour mémoire, l'échantillon dans cette expérience est un monocristal de Cu_2O de $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}$. Ce cristal étant réputé très fragile à température ambiante dans la littérature ([44],[46],[91],[45]), nous avons dû faire très attention lors de mise en place du cristal. L'état de surface, la planéité et le parallélisme des surfaces d'appui des pannes sont des paramètres expérimentaux cruciaux pour éviter les concentrations de contraintes et une rupture prématurée de l'échantillon. Un autre point déterminant est que pour améliorer le rapport signal sur bruit du spectre, il faut augmenter le volume qu'occupe l'échantillon dans le solénoïde de mesure. Ceci a pour conséquence que les pannes vont être presque au contact avec le solénoïde et ajustées à ce dernier. Elles doivent donc être électriquement isolantes. Enfin, leur rigidité doit être au moins égale à celle du cristal afin que nous puissions déformer le cristal de façon contrôlée.

Pour répondre à l'ensemble de ces critères, nous avons choisi d'utiliser des pannes en céramiques Macor (non conductrice). Cependant l'état de surface de ces pannes une fois usinées (rugosité de $5 \mu\text{m RMS}$, Figure 16) présente un risque pour notre échantillon à cause des concentrations de contraintes que ces rugosités peuvent générer. Malgré toutes les précautions

expérimentales que nous avons prises, nous avons été confrontés à une rupture quasi systématique des échantillons lorsque le cube de Cu_2O était comprimé directement en contact avec la céramique.

Nous avons donc rajouté aux extrémités des pannes du scotch de cuivre laminé [60 μm d'épaisseur initiale : 25 μm de cuivre/35 μm d'adhésif]. Cette surface ductile permet de lisser la rugosité des pannes du point de vue de l'échantillon. En ce qui concerne le parallélisme des faces d'appui nous l'avons assuré grâce au bâti comme précisé en 1).

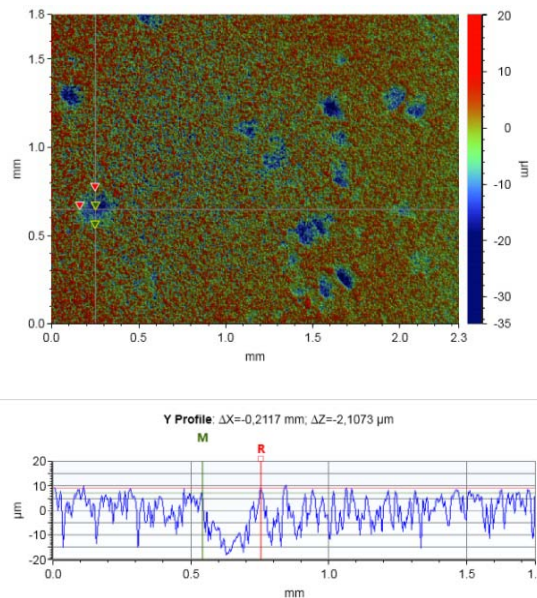


Figure 16 Relevé profilométrique du centre de la face d'appui de la panne en Macor, la rugosité est de 5 μm RMS

4) Le capteur de force

Le capteur de force doit être capable de mesurer avec précision la force quasi-statique appliquée dans l'axe de l'échantillon dans la gamme 0-400 N. Pour cela, notre choix s'est porté sur un capteur à corps de jauge (F 442C de chez Techniques Modernes d'Extensiométrie (TME)) dont l'étendue de mesure est 200 daN et la résolution ± 2 N.

5) Caractérisation de la raideur du montage

Comme nous avons commencé à l'aborder dans les paragraphes précédents, la rigidité de notre système est un point critique car le cube de cuprite ne se déforme que de quelques μm . Ainsi si nous voulons être capable de contrôler la mise en charge de notre échantillon nous devons nous assurer que la rigidité de notre système est suffisante. Pour nous affranchir au maximum des effets de la raideur de notre machine, nous avons en outre placé notre capteur de déplacement au plus près de l'échantillon.

La raideur de la partie du montage située entre les deux points de mesure du déplacement met en jeu des phénomènes complexes : déformation en compression de la partie des pannes en céramiques, poinçonnement du scotch de cuivre et indentation de la surface de la panne par le cube d'oxyde de cuivre (I). La taille du contact entre l'échantillon et la machine ne variant pas au cours de l'essai de compression, les raideurs mise en jeu sont cependant constantes au cours du temps. Nous pouvons donc mesurer la raideur de l'ensemble {panne + scotch de cuivre} à l'aide d'un corps d'épreuve de raideur connue et de dimensions très proches de celles de notre échantillon de Cu_2O .

Pour mesurer la raideur de la machine dans des conditions représentatives de celles de nos expériences, nous avons réalisé un cube en acier de dimensions identiques à celles des monocristaux, afin de reproduire notamment les conditions d'indentation des pannes recouvertes de scotch par la cuprite. Nous avons ainsi mesuré que la raideur du dispositif entre les deux éléments du capteur de position était de :

$$k_{\text{MPC}} = 3,47 \cdot 10^7 \pm 1,09 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

Les détails de la mesure sont donnés en annexe C.

Sachant que d'après la littérature le module d'Young du Cu_2O est de l'ordre de 30 GPa ([43], [42]), que la surface d'appui des monocristaux utilisés est de 4 mm^2 et que ceux-ci ont une longueur de 3 mm, nous pouvons évaluer la rigidité du monocristal à

$$k_{\text{Cu}_2\text{O}} = 4,00 \cdot 10^7 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

en utilisant la relation qui lie la raideur au module d'Young et aux dimensions de l'échantillon :

$$k = \frac{ES}{L}$$

37

avec L la longueur d'une arête et S la surface d'une face

Notre montage avec les pannes en céramiques a donc une raideur de l'ordre de grandeur de celle de nos échantillons de cuprite. Cette raideur est suffisante pour contrôler la mise en charge de notre échantillon. Mais elle ne nous permet pas d'avoir en routine des mesures de déformations répétables et donc utilisables pour la modélisation. C'est pourquoi nous avons décidé de contrôler nos expériences en force et non en déformation. La mesure de déplacement lors de nos expériences avec acquisition de spectres RQN est donc un contrôle supplémentaire du chargement appliqué au cristal.

C. Détermination du module d'Young de Cu_2O en fonction de la direction cristallographique

Afin de caractériser la cuprite du point de vue de la mécanique des milieux continus, il convient de déterminer les constantes élastiques qui relie, dans la loi de Hooke, les contraintes $\bar{\sigma}$

aux déformations $\bar{\bar{\epsilon}}$. Selon si l'on veut passer des contraintes aux déformations, ou bien des déformations aux contraintes on s'intéressera respectivement à la matrice de souplesse $\bar{\bar{S}}$ ou à la matrice de raideur $\bar{\bar{C}}$ (cf. équation 38), ces deux expressions étant équivalentes.

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \bar{\bar{S}}\bar{\bar{\sigma}} \quad \text{ou} \quad \bar{\bar{\sigma}} = \bar{\bar{C}}\bar{\bar{\epsilon}}$$

38

Sachant que dans le cadre de notre étude nous connaissons la contrainte appliquée et que nous voulons remonter à la déformation générée dans la cuprite, nous nous intéresserons à la matrice de souplesse $\bar{\bar{S}}$. D'après la mécanique des milieux continus en régime élastique, un matériau cubique possède trois composantes élastiques indépendantes S_{11} , S_{12} et S_{44} (cf. équation 39) qui permettent de faire le lien entre la contrainte appliquée au matériau et la déformation de celui-ci :

$$\begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix}$$

39

Les coefficients non nuls des tenseurs de souplesse et de raideur d'un cristal cubique sont liés par l'équation 40 :

$$\begin{cases} S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{12} = -\frac{C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{44} = \frac{1}{C_{44}} \end{cases}$$

40

Ces coefficients déterminent les propriétés mécaniques du matériau en fonction de la direction de la sollicitation vis-à-vis des axes de la maille, et notamment la valeur de module élastique plus généralement appelé module d'Young. Ainsi on peut exprimer la valeur du module d'Young E selon les directions des axes cristallographiques comme détaillé dans l'équation ci-dessous.

$$\frac{1}{E_i} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) (a_1^2 a_2^2 + a_2^2 a_3^2 + a_1^2 a_3^2)$$

41

où a_i représente le cosinus de l'angle entre la direction d'intérêt i et l'axe du repère orthonormée de l'espace 1, 2 ou 3.

Les sollicitations uni-axiales présentées dans ce manuscrit sont orientées selon les axes cristallographiques (100), (110), et (211). Nous avons donc voulu savoir si, avec notre montage et nos échantillons orientés, nous pourrions observer le comportement mécanique anisotrope attendu. Pour ce faire nous avons mesuré le module d'Young des différents échantillons correspondant à différentes orientations cristallographiques.

1) Mesures

L'objectif est de mesurer le module d'Young de Cu_2O selon les directions des axes cristallographiques (100), (110) et (211). La méthode utilisée ici est d'appliquer une contrainte uni-axiale sur un monocristal de Cu_2O dont deux faces opposées sont perpendiculaires à la direction étudiée.

Nous avons utilisé le montage décrit plus haut avec des pannes en acier. En effet pour le besoin ponctuel des mesures de modules, nous avons voulu augmenter la raideur de notre machine afin d'améliorer la précision des mesures de module d'Young des échantillons de cuprite en fonction de l'orientation de la sollicitation. C'est pourquoi n'ayant pas besoin, dans le cadre de ces mesures, d'utiliser de solénoïde nous avons pu utiliser un matériau certes conducteur mais beaucoup plus rigide pour nos pannes : de l'acier. Nous avons cependant du maintenir la présence de scotch de cuivre laminé aux extrémités des pannes pour prévenir la rupture prématurée des échantillons.

La raideur mesurée $k_{\text{mesurée}}$ correspond à celle du montage k_{machine} et de l'échantillon $k_{\text{échantillon}}$ disposés mécaniquement en série. On a donc.

$$\frac{1}{k_{\text{Mesurée}}} = \frac{1}{k_{\text{Échantillon}}} + \frac{1}{k_{\text{Machine}}}$$

42

En série, l'inverse des raideurs s'ajoute

Pour rappel la valeur de k_{machine} mesurée avec des pannes en acier et un corps d'épreuve également en acier est

$$k_{\text{Machine}} = 5,41 \cdot 10^7 \pm 3,81 \cdot 10^6 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

De cette valeur de raideur et de celle mesurée avec le cube de cuprite sous différentes orientations, nous obtenons à partir de l'équation 42 les raideurs propres à chaque monocristal dans la direction de sollicitation. De là, en utilisant l'équation 37 avec $S = 4 \text{ mm}^2$ et $L = 3 \text{ mm}^2$, on obtient alors les valeurs mesurées des modules d'Young en fonction de la direction cristallographique :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(100)} = 20,6 \pm 1,78 \text{ GPa} \\ E_{(110)} = 28,8 \pm 2,42 \text{ GPa} \\ E_{(211)} = 33,3 \pm 4,54 \text{ GPa} \end{array} \right.$$

2) Discussion

Les résultats que nous obtenons $E_{(100)} = 20,6 \pm 1,78$ GPa, $E_{(110)} = 28,8 \pm 2,42$ GPa et $E_{(211)} = 33,3 \pm 4,54$ GPa nous permettent de conclure que nous distinguons des différences de comportement mécanique significatives entre les directions (100) et (110), ainsi qu'entre les directions (100) et (211). A contrario nous n'observons pas de différence significative entre les directions (110) et (211).

Dans la littérature, des mesures de vitesses de propagation de mode d'ondes ont été faites à l'aide de méthodes ultrasonores afin de déterminer les composantes élastiques de la matrice de raideur de l'oxyde de cuivre (I) (cf. [42], [43]). Les C_{ij} présentés dans [43] sont : $C_{11} = 122,88 \pm 0,38$ GPa, $C_{22} = 106,5 \pm 0,71$ GPa, $C_{44} = 12,1 \pm 0,3$ GPa. De ces grandeurs, on peut tirer tout d'abord les S_{ij} en utilisant l'équation 40. Puis l'équation 41 donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{(100)} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} = \mathbf{24,0 \pm 1,84 \text{ GPa}} \\ E_{(110)} = \frac{4(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})C_{44}}{C_{11}^2 - 2C_{12}^2 + C_{11}(C_{12} + 2C_{44})} = \mathbf{31,4 \pm 2,83 \text{ GPa}} \\ E_{(211)} = \frac{4(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})C_{44}}{C_{11}^2 - 2C_{12}^2 + C_{11}(C_{12} + 2C_{44})} = \mathbf{31,4 \pm 2,83 \text{ GPa}} \end{array} \right.$$

Ces résultats sont en accord avec les nôtres à l'incertitude près. On retrouve en particulier que les modules d'Young dans les directions (110) et (211) sont identiques. Ce résultat a pour conséquence de nous permettre un point de comparaison inattendu et intéressant. En effet, dans les cas (110) et (211), les modules d'Young ont la même valeur mais les déformations de la maille induite par des sollicitations dans ces deux directions sont différentes. Des compressions dans ces directions cristallographiques nous permettent donc de tester l'effet de l'anisotropie du cristal à module d'Young constant. Ainsi, après avoir confronté nos résultats à la littérature, nous pouvons affirmer que nous sommes capables de quantifier l'anisotropie de comportement mécanique.

Ayant vérifié l'orientation de nos monocristaux de taille millimétriques et montré que nous étions sensible à l'anisotropie mécanique du Cu_2O avec notre montage, nous pouvons donc nous intéresser à savoir quelle sera l'influence de cette anisotropie sur la dépendance de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O à la contrainte.

D. Réponse RQN de la cuprite cubique en fonction de l'orientation de la contrainte par rapport aux axes cristallographiques

Nous avons mesuré les variations de fréquence RQN associées aux sollicitations uni-axiales orientées selon les axes cristallographiques (100), (110) et (211). Les spectres présentés en figure 17 sont caractéristiques de ceux observés au cours de nos expériences. Ils sont ajustés à l'aide d'une lorentzienne afin d'améliorer la détermination de la position en fréquence. On remarque que dans tous les cas, les pics s'élargissent sous l'effet de la contrainte mais restent symétrique et de forme pratiquement lorentzienne. Ils ont été obtenus en 2000 scans, avec une acquisition d'une durée de 256 μ s avec un point toute les 500 ns, un temps de recyclage de 250 ms, une impulsion unique de 10 μ s et un temps d'attente avant l'acquisition de 14 μ s. La séquence est explicitée en annexe D.

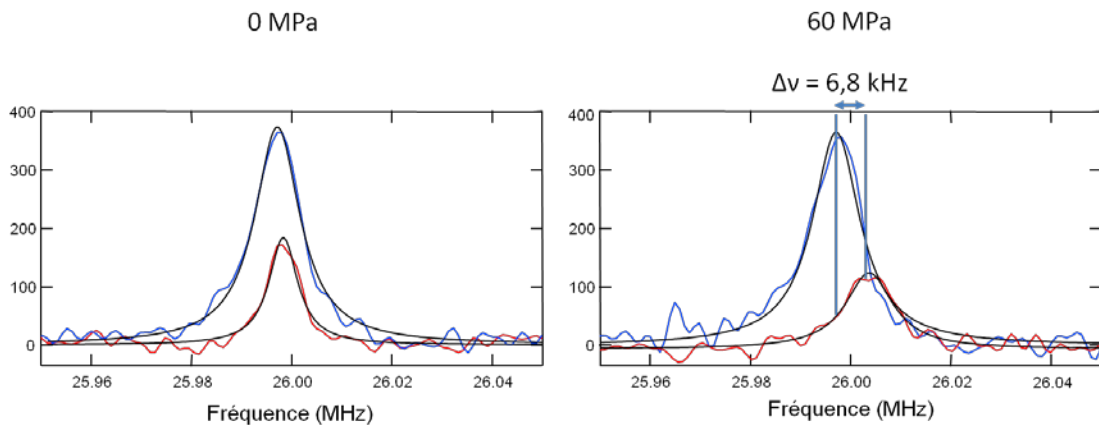


Figure 17 Spectres acquis à $T = 298$ K lors de la compression uni-axiale selon la direction (100). (À gauche) Comparaison dans le cas sans contrainte entre le spectre de référence (en bleu), et le spectre de l'échantillon (en rouge). (À droite) Comparaison dans le cas d'une contrainte uni-axiale selon (100) de 60 MPa entre le spectre de référence (en bleu) et le spectre de l'échantillon (en rouge). Les traits noirs sont les ajustements lorentziens selon la loi des moindres carrés. Les spectres ont été obtenus en 2000 scans, avec une acquisition d'une durée de 256 μ s et un point de mesure toute les 500 ns, un temps de recyclage de 250 ms, une impulsion de 10 μ s et un temps d'attente avant l'acquisition de 14 μ s. La séquence est explicitée en annexe F.

La différence de température entre la source et la référence observée expérimentalement est de $\pm 0,3^\circ\text{C}$ au plus, soit une imprécision de mesure de $\pm 1\text{kHz}$. À cela vient s'ajouter une imprécision de la mesure de la fréquence de résonance associée à la durée de vie du signal et au rapport signal sur bruit qui est de 0,5 kHz (soit $\pm 1\text{kHz}$ pour la différence de fréquence). On a donc au total une imprécision de mesure de $\pm 2\text{kHz}$. Les variations de fréquence RQN de la cuprite en fonction de la contrainte uni-axiale appliquée et de la direction de la sollicitation par rapport aux axes cristallographiques sont présentées sur la figure 18.

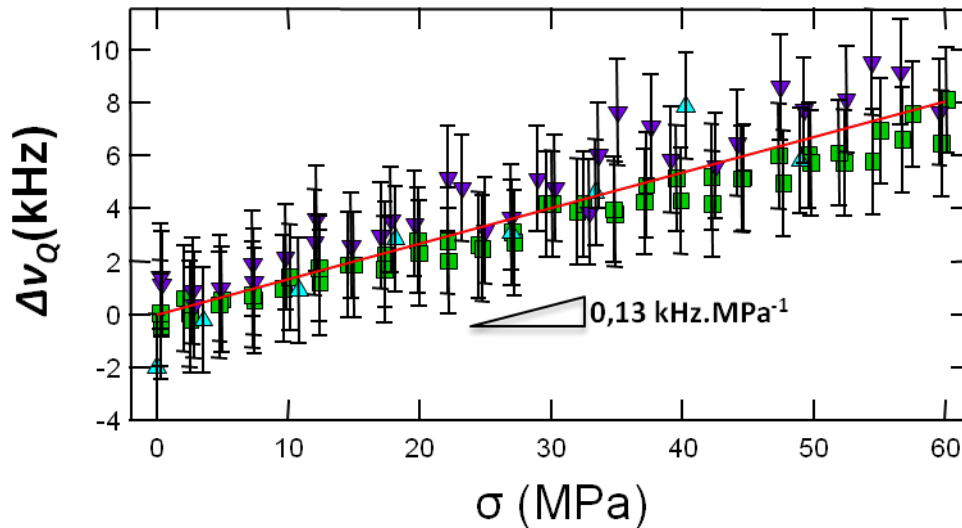


Figure 18 Variation de fréquence RQN de la cuprite en fonction de l'orientation de la contrainte par rapport aux axes cristallographiques (100) (carré vert), (110) (triangle bleu vers le haut), et (211) (triangle violet vers le bas).

La figure 18 nous montre deux résultats. Le premier est que **la relation entre la contrainte uni-axiale appliquée à la cuprite et la variation de fréquence observée est linéaire dans la gamme de contrainte explorée. Elle vaut pour les trois directions de contrainte considérées $0,13 \text{ kHz.MPa}^{-1}$.** La deuxième est que **cette dépendance est la même quelle que soit la direction de la sollicitation par rapport aux axes cristallographiques.** Or les mesures de modules d'Young de l'oxyde de cuivre (I) selon différentes orientations montrent expérimentalement que ce cristal est mécaniquement anisotrope. Dans l'introduction générale de cette thèse nous avons cité les travaux de Prado *et al.* [65] et Zamar *et al.* [66] qui présentent pour d'autres cristaux des variations de fréquence RQN sensible à la direction de la sollicitation. **Les résultats de nos expériences ne reflètent donc pas l'anisotropie cristalline de la cuprite.**

E. Discussion

Grâce aux expériences que nous avons présentées depuis le début de ce chapitre, nous avons pu vérifier qu'une contrainte appliquée sur de la cuprite avait pour conséquence de faire varier linéairement la fréquence RQN de celle-ci. Cependant en fonction de la nature de la contrainte, uni-axiale ou hydrostatique, la dépendance à la valeur de la contrainte appliquée n'est pas la même. Il est donc important de regarder de nouveau quels sont les points communs et les différences de ces deux types de contraintes afin de pouvoir interpréter ces résultats.

Entre les deux types de contraintes, les différences portent sur la partie déviatorique et sur la valeur de la trace du tenseur des contraintes. Les résultats de nos expériences nous montrent que la dépendance de la fréquence RQN de la cuprite est indépendante de la direction d'application de la contrainte. Or seule la composante hydrostatique de la contrainte est par définition indépendante de l'anisotropie. Nous pouvons donc en conclure que la réponse RQN du Cu_2O à la sollicitation mécanique ne dépend pas significativement de la partie déviatorique de la contrainte. La variation de la valeur de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans la cuprite induite par l'application d'une contrainte serait donc directement proportionnelle à la composante hydrostatique de cette contrainte, c'est-à-dire à

la trace du tenseur de contrainte $Tr(\bar{\sigma})$. Cette conclusion est soutenue en outre par le fait que la pente de la dépendance de la fréquence à la contrainte uniaxiale ($0,13 \text{ kHz.MPa}^{-1}$) est presque exactement le tiers de celle à la contrainte hydrostatique ($0,38 \text{ kHz.MPa}^{-1}$). En effet, dans le premier cas

$$Tr(\bar{\sigma}) = 3\sigma_h$$

22

et dans le second

$$Tr(\bar{\sigma}) = \sigma$$

43

Nous en concluons donc que la fréquence RQN du ^{63}Cu dans la cuprite ne dépend que de la trace du tenseur des contraintes étudiées.

Ce résultat n'est pas trivial comme nous l'avons signalé plus haut au vu de l'anisotropie de la cuprite cubique. Nous avons donc voulu savoir si nous pouvions mieux comprendre ce phénomène en étudiant dans le cas de sollicitations uni-axiales la dépendance théorique du gradient de champ électrique aux contraintes à l'aide de calculs quantiques fondés sur la DFT.

F. Modélisation de la dépendance en contrainte du GCE

Là encore, il est nécessaire de connaître les positions atomiques et les paramètres de mailles du cristal que l'on souhaite modéliser. Le processus est cependant ici plus complexe car il ne s'agit plus d'une simple homothétie comme dans le cas de la pression hydrostatique.

Afin d'obtenir ces informations en fonction de la valeur et de la direction de la contrainte uniaxiale que nous souhaitons modéliser, nous avons procédé en deux temps. Tout d'abord, nous avons calculé par une approche de mécanique des milieux continus le tenseur de déformation du cristal de cuprite généré par la contrainte appliquée. Pour ce faire nous avons utilisé les valeurs expérimentales de la matrice de souplesse, qui tiennent compte de l'anisotropie du matériau. En considérant les changements d'axe appropriés, les tenseurs des déformations correspondant aux différentes orientations de la sollicitation par rapport aux axes cristallographiques ont pu ainsi être déterminés. Dans ces calculs, aucune hypothèse autre que celle du régime élastique n'est faite, cette hypothèse étant raisonnable au vu de la gamme de pression étudiée. Nous avons pris comme valeurs pour les constantes élastiques $S_{11}=4,220.10^{-11}\text{Pa}^{-1}$, $S_{12}=-1,952.10^{-11}\text{Pa}^{-1}$, et $S_{44}=8,237.10^{-11}\text{Pa}^{-1}$ [42].

Nous avons ensuite fait deux hypothèses fortes pour placer nos atomes au sein de la maille déformée: (i) l'affinité des déformations de la maille cristalline avec la déformation macroscopique, (ii) les atomes restent à leur positions relatives dans la maille déformée. De là, nous avons obtenu les nouveaux paramètres de maille et nous avons ensuite placé nos atomes en son sein. Le calcul nous retourne alors la valeur du GCE pour chaque déformation sur les sites du Cu dans Cu_2O .

Pour passer des valeurs du tenseur de contrainte à celles du tenseur de déformation utilisées en entrée du calcul, nous restons dépendants des valeurs des constantes élastiques (S_{ij}) choisies. Lors de la comparaison des résultats obtenus par le calcul aux résultats expérimentaux, il ne faudra donc pas attendre un accord meilleur que l'imprécision de 10 % communément accepté en mécanique sur la valeur des modules.

La compression selon l'axe (100) de la maille cristalline est la contrainte possédant le tenseur le plus simple des trois directions étudiées car sa composante déviatorique ne possède pas de termes hors diagonaux. Pour modéliser cette compression, une maille quadratique a été considérée. Le groupe d'espace est $P4_2/nnm$ (n°134) et les positions suivantes ont été considérées : Cu ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), O ($\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$). Le résultat qui nous est donné par les calculs est illustré sur la figure 20.

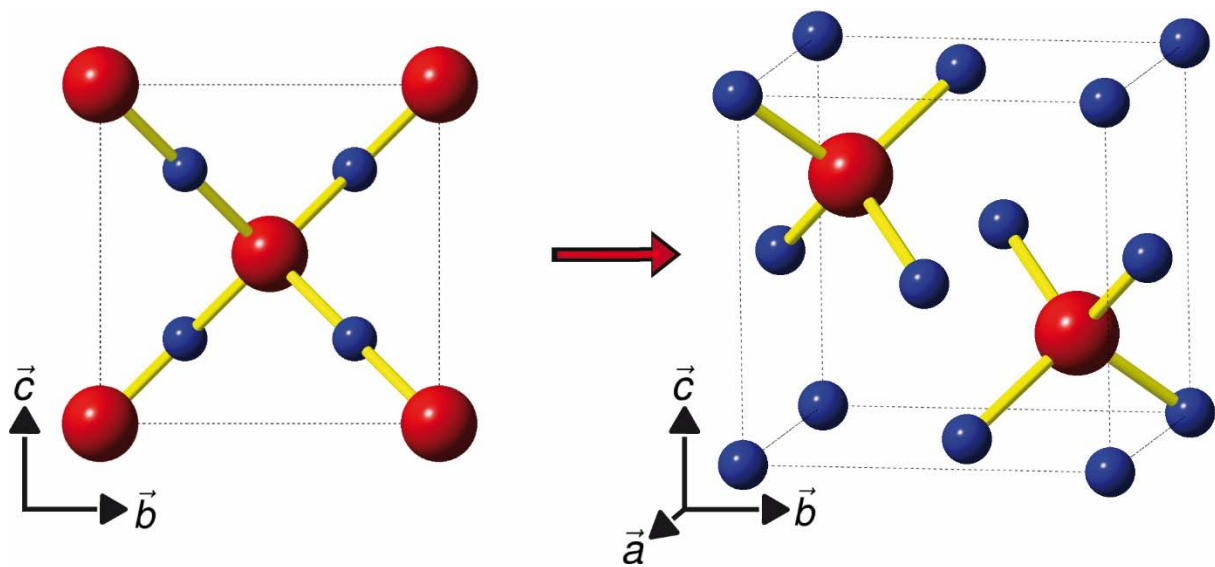


Figure 19 (gauche) Projection selon la direction (100) de la maille cubique de Cu_2O ; (droite) Vue de la maille quadratique considérée pour prendre en compte la contrainte (100). Les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes O et Cu.

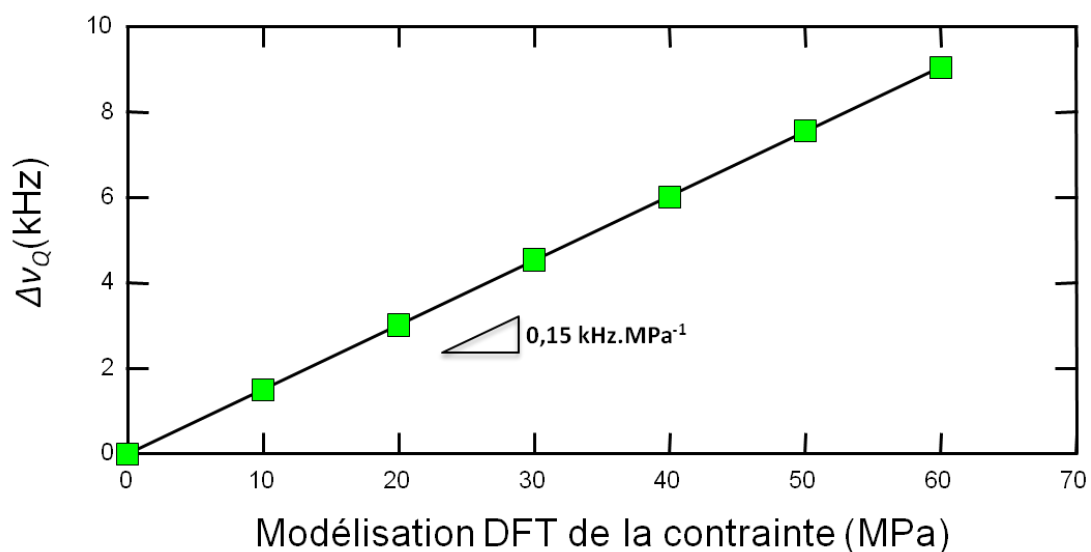


Figure 20 Modélisation de la variation de la fréquence RQN du ^{63}Cu en fonction de la contrainte selon l'axe (100).

Nous retrouvons, grâce à notre modèle, la dépendance linéaire de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O à la contrainte. En outre la pente obtenue est de $0,15 \text{ kHz.MPa}^{-1}$. Cette valeur est relativement proche de la valeur obtenue expérimentalement de $0,13 \text{ kHz.MPa}^{-1}$. L'écart entre la pente expérimentale et la pente obtenue par les calculs quantiques est de 13 %. Cet écart proche de l'imprécision de 10 % citée préalablement sur la valeur des modules nous permet d'affirmer que la modélisation correspond à l'expérience.

Nous avons ensuite étudié les sollicitations selon les directions (110) et (111) avec les mêmes paramètres. Ces deux sollicitations présentent toutes les deux des termes hors diagonaux non nuls dans leur tenseur de contrainte¹. Les mailles décrites sur la figure 21 et la figure 22 ont été considérées. La déformation (110) a été étudiée en considérant une maille orthorhombique. Le groupe d'espace est $Cmma$ (n° 67) et les positions atomiques sont les suivantes : Cu1 ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), Cu2 ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0$) ; O ($0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). La déformation (111) a été étudiée en considérant une maille rhomboédrique. Le groupe d'espace est $R-3c$ (n° 166) et les positions atomiques sont les suivantes : Cu1 ($0, 0, 0$), Cu2 ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$) ; O ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Les résultats donnés par les calculs sont illustrés sur la figure 23 .

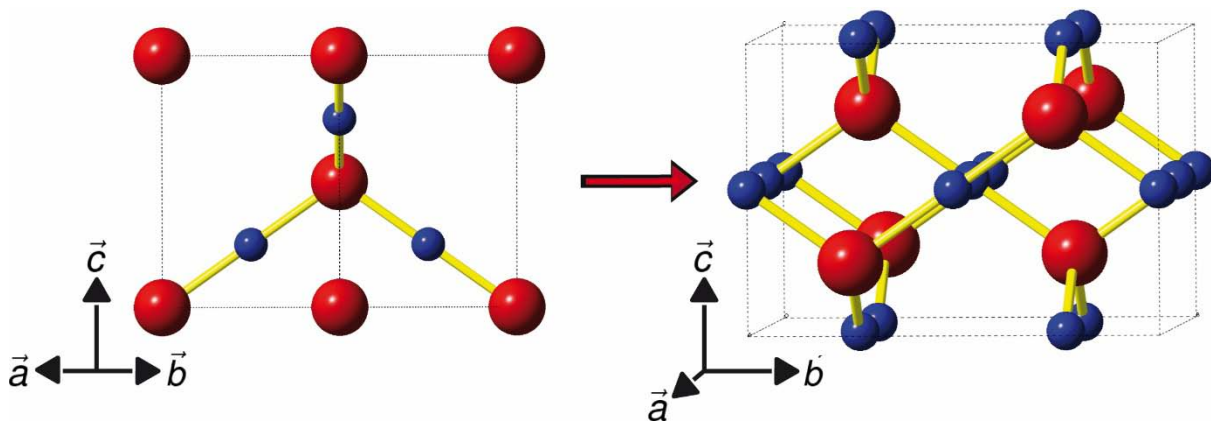


Figure 21 (gauche) Projection selon la direction (110) de la maille cubique de Cu_2O ; (droite) Vue de la maille orthorhombique considérée pour prendre en compte la contrainte (110). Les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes O et Cu.

¹ Les calculs selon la direction (211) sont en cours à la date de rédaction

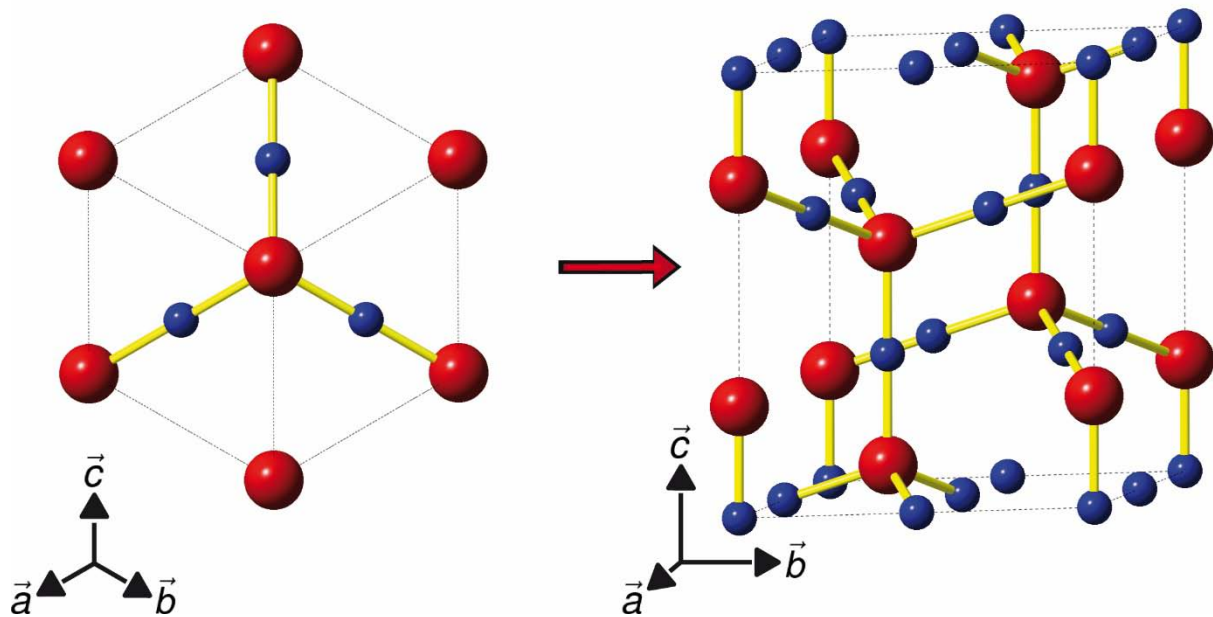


Figure 22 (gauche) Projection selon la direction (111) de la maille cubique de Cu_2O ; (droite) Vue de la maille quadratique considérée pour prendre en compte la contrainte (111). Les sphères rouges et bleues représentent respectivement les atomes O et Cu.

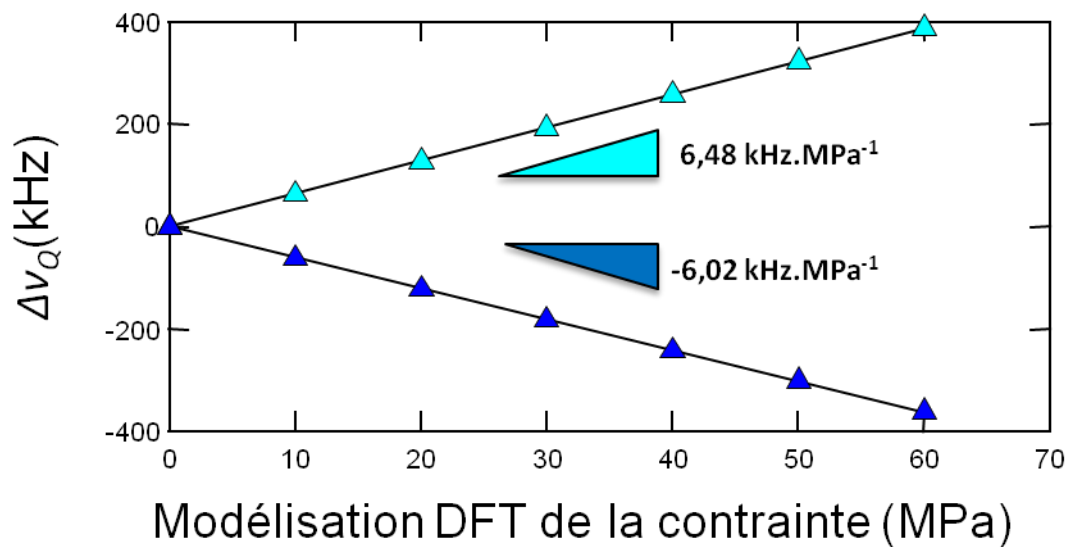


Figure 23 Variation de la fréquence RQN du ^{63}Cu en fonction de la contrainte modélisée pour la sollicitation selon (110) avec les triangles vers le haut à gauche. Le bleu clair est pour le site Cu1, le bleu foncé pour le site Cu2. Les positions des différents sites sont données juste avant la figure 21.

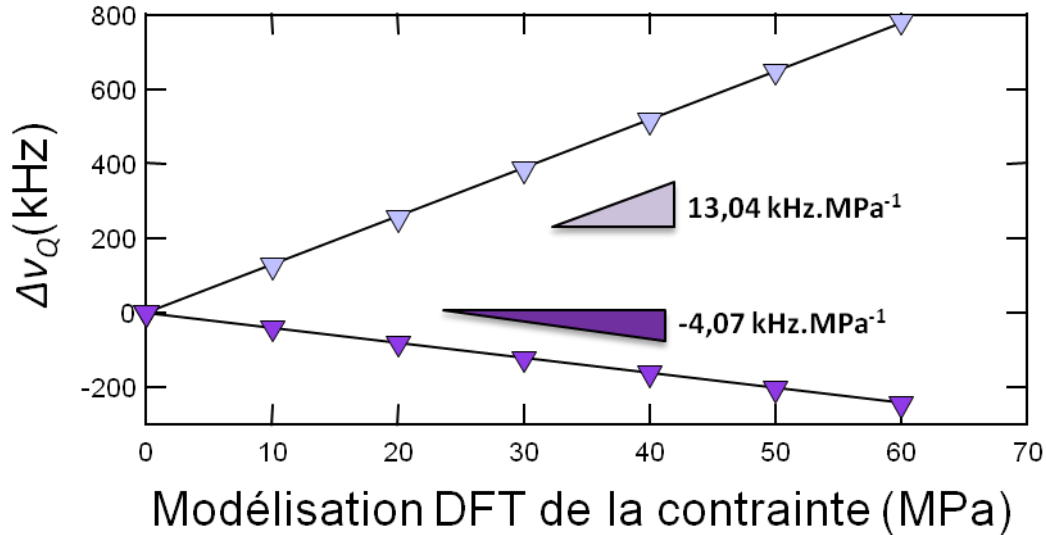


Figure 24 Variation de la fréquence RQN du ^{63}Cu en fonction de la contrainte modélisée pour la sollicitation selon (111) avec les triangles vers le bas. Le violet clair est pour le site Cu1, le violet foncé pour le site Cu2. Les positions des différents sites sont données juste avant la figure 21.

Il faut concéder que ces résultats sont en complets désaccords avec l'expérience qui ne présente qu'un seul pic de résonance alors que la rupture de symétrie induite par la compression de la maille résulte en deux sites non équivalents du point de vue du GCE et donc de la RQN. De plus les valeurs des pentes obtenues présentent un écart relatif en valeur absolue par rapport à l'expérience qui varie entre 2610% et 8590% ce qui est très supérieur à l'imprécision de mesure admise en mécanique pour la valeur des modules.

Au début de cette sous-partie nous avons fait deux hypothèses pour connaître la position de nos atomes et les paramètres de mailles : (i) l'affinité des déformations de la maille cristalline avec la déformation macroscopique, (ii) les atomes restent à leur positions relatives dans la maille déformée. Une de nos deux hypothèses, voire les deux, n'est donc plus valide.

Cette différence frappante du succès de la modélisation entre les sollicitations uni-axiale selon (100) et hydrostatique d'une part et uni-axiales selon (110) et (111) d'autre part est peut-être due à une mauvaise prise en compte des effets de cisaillement sur les positions atomiques. En effet, dans les cas de la contrainte hydrostatique et (100) les termes hors diagonaux de la composante déviatorique sont nuls ce qui n'est plus le cas des compressions selon (110) et (111). Ainsi les contraintes selon les directions (110) et (111) mettent en jeu le module de cisaillement $\mu = \frac{1}{S_{44}}$. Notre modèle nous donne donc une mauvaise description des positions atomique dans les cas où μ intervient. Nous en discuterons une explication possible dans la partie qui suivra. Il semble donc que l'hypothèse forte de conservation des positions atomiques ne soit pas valide et qu'une relaxation énergétique du système doit être prise en compte dans des études ultérieures.

A ce stade, les résultats de modélisation DFT peuvent néanmoins être analysés comme des expériences de pensée pour repérer les paramètres structuraux dominant la variation de GCE avec la déformation. Le paramètre à envisager est la distance séparant le cuivre des oxygènes auxquels il est lié dans la maille. En effet, il est raisonnable de penser que le GCE au ^{63}Cu est dominé par les deux

atomes d'oxygène auquel est lié le cuivre. Des considérations géométriques rapides montrent que la distance Cu-O varie proportionnellement avec le volume de la maille dans les cas hydrostatique et (100), ce qui pourrait expliquer le succès de notre modélisation dans les deux premiers cas, alors qu'elle est propre à chaque site Cu et varie de façon non triviale avec le volume dans les mailles utilisées pour le calcul dans les cas (110) et (111). Nous avons donc tracé la variation de fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O obtenu par les calculs quantiques fondés sur la DFT en fonction de la distance Cu-O pour tous les cas de figure que nous avons modélisés (cf. figure 25).

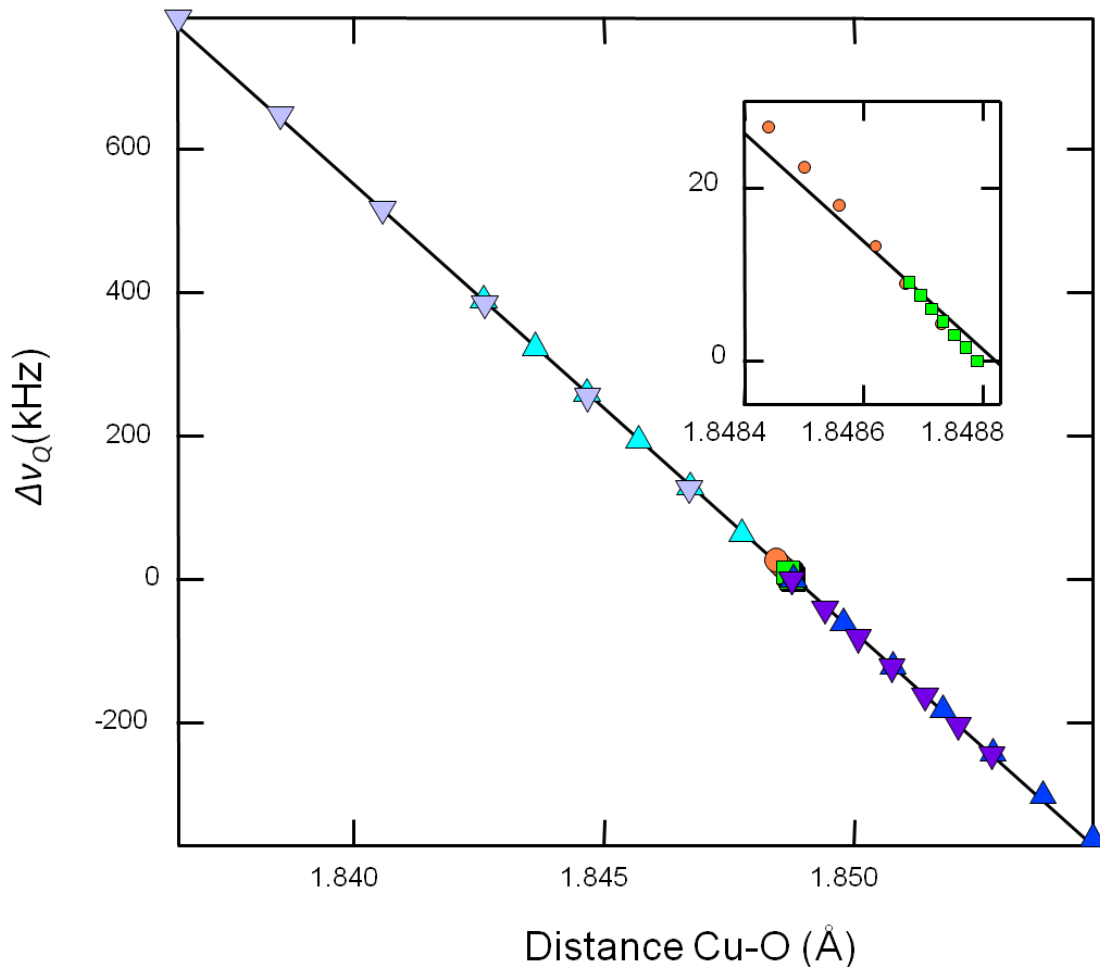


Figure 25 Variation de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O obtenu par les calculs quantiques fondés sur la DFT en fonction de la distance Cu-O modélisée. Les ronds roses correspondent à l'hydrostatique, les carrés verts au cas (100) et les triangles vers le haut au cas (110) avec en bleu clair pour le site Cu1 et bleu foncé pour le site Cu2. Les triangles vers le bas correspondent au cas (111) avec violet clair pour le site Cu1 et violet foncé pour le site Cu2. Les positions des différents sites sont données juste avant la figure 21.

De façon marquante, le décalage en fréquence est directement corrélé linéairement à la distance Cu-O pour les quatre modes de déformation considérés (hydrostatique, (100), (110) et (111)) et pour tous les sites cristallographiques. Ce résultat semble confirmer l'hypothèse que la variation de fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O est contrôlée en grande partie par la distance

séparant le cuivre de l'oxygène. En effet, si seul ce paramètre était à prendre en compte, nous pourrions semble-t-il expliquer à la fois l'existence des deux pics modélisés dans les cas (110) et (111) mais aussi l'existence d'un seul pic pour les modélisations hydrostatique et (100).

Néanmoins, il faut se garder de généraliser cette constatation d'une dépendance simple et directe de la variation de fréquence avec la distance Cu-O. En effet nous avons réalisé l'expérience de pensée supplémentaire suivante. Nous sommes partis de la maille quadratique utilisée pour modéliser la compression selon la direction (111) car elle possède une liaison Cu-O selon son axe \vec{c} (cf. figure 22). Nous l'avons alors déformée de manière totalement arbitraire mais identique selon les axes \vec{a} et \vec{b} . Notons que cette déformation est peu susceptible d'être réalisée expérimentalement. Suivant ce mode de déformation, la longueur de la liaison Cu-O selon l'axe \vec{c} est évidemment conservée. Et pourtant le calcul DFT du GCE sur ce noyau de Cu révèle alors que la fréquence RQN varie fortement. Ceci est en contradiction avec l'hypothèse précédente d'une dépendance simple et directe de la variation de fréquence RQN avec la distance Cu-O qui ne peut donc se généraliser à tous modes de déformations (cf. figure 26).

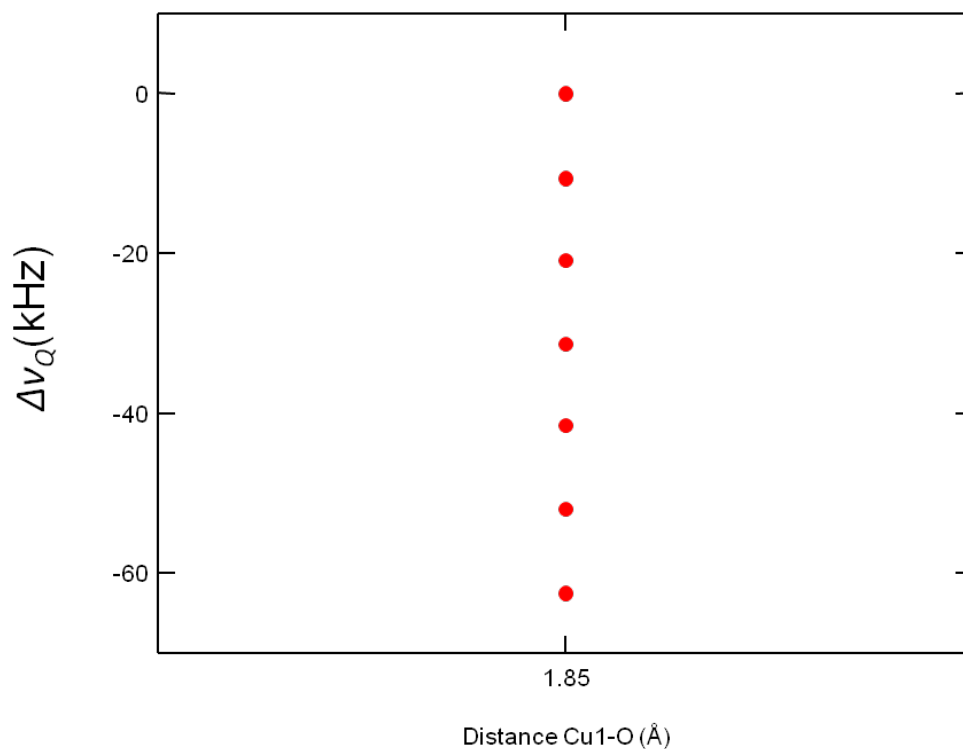


Figure 26 Modélisation de la variation de fréquence RQN en fonction de la distance Cu1-O dans le cas de la déformation d'une maille (111) où nous avons gardé la distance c , et donc la distance Cu1-O constante, mais où les paramètres a et b sont dilatés.

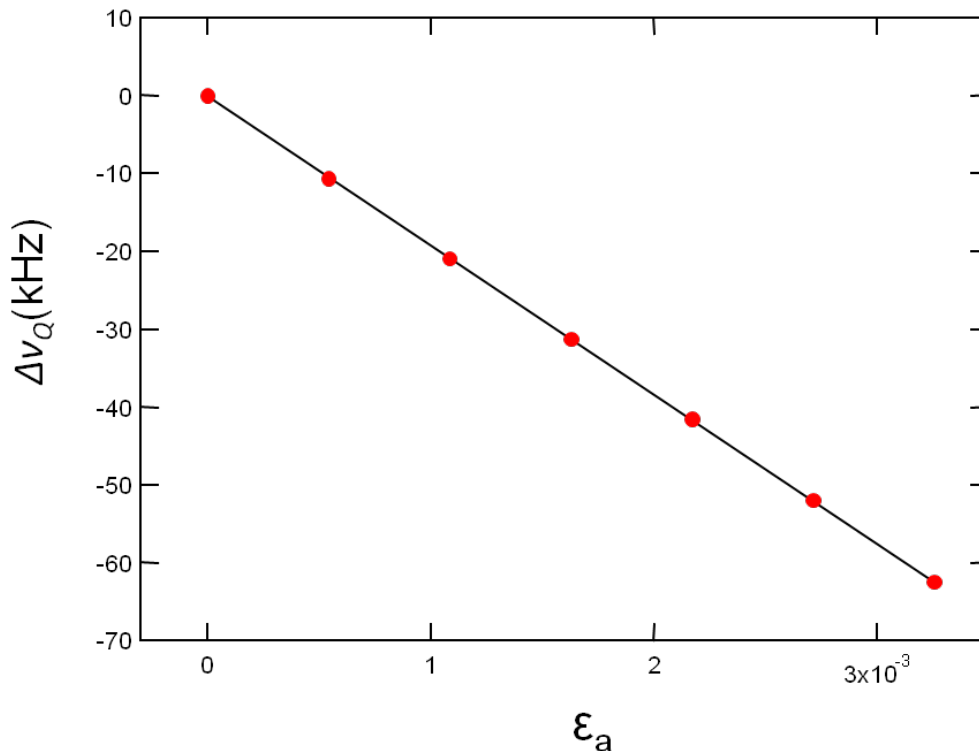


Figure 27 Modélisation de la variation de fréquence RQN en fonction de la déformation selon \vec{a} dans le cas de la déformation d'une maille (111) où nous avons gardé la distance c , et donc la distance Cu1-O constante, mais où les paramètres a et b sont dilatés en même proportion.

On peut donc en déduire que la position des atomes des autres sphères de coordination du Cu1 a donc une influence sur sa variation de fréquence RQN.

G. Perspectives

Comme nous l'avons constaté lors de l'interprétation des résultats des calculs quantiques, notre manière de positionner les atomes et de déterminer les paramètres de mailles lorsque cette dernière est soumise à une contrainte faisant intervenir le module de cisaillement est mise en défaut. Nous pouvons donc en conclure que la cuprite soumise à un cisaillement ne va pas transmettre de manière affine sa déformation macroscopique à sa maille cristalline.

Certains articles voulant expliquer, entre autre, l'expansion thermique négative de la cuprite ont tentés en utilisant la modélisation des phonons dans la maille de Cu_2O de voir quels mouvements atomiques étaient favorisés ou non. Leurs conclusions tendent à montrer que la réduction de la distance Cu-O est beaucoup plus coûteuse énergétiquement [36], [53], [92], car plus haute en fréquence, qu'une torsion du tétraèdre O-Cu₄ tout en maintenant l'alignement de la liaison O-Cu-O [53]. Nous avons déduit précédemment que la distance Cu-O variait sensiblement de la même manière dans nos expériences uni-axiales car les écarts fréquentiels, principalement contrôlés par la distance Cu-O, étaient les mêmes au regard de la précision de notre expérience. Nous pouvons, maintenant, inférer que la composante déviatorique va entraîner la déformation des tétraèdres sans, ou avec une très faible, variation de la distance Cu-O en nous basant sur le fait qu'il est beaucoup

plus difficile de raccourcir la distance Cu-O que de tordre le tétraèdre O-Cu₄ tout en maintenant l'alignement de la liaison O-Cu-O. Quant à la composante hydrostatique, elle va modifier la longueur Cu-O car sa déformation est de nature homothétique expliquant ainsi le lien avec la trace du tenseur de contrainte. Cette explication, qui demande à être vérifiée, pourrait expliquer nos résultats expérimentaux.

Dans notre modèle nous imposons que les positions relatives des atomes dans la maille soient fixes et que la déformation de cette dernière soit affine avec la déformation macroscopique du matériau. Ces deux hypothèses ne peuvent clairement pas coexister avec les résultats obtenus à l'aide de la modélisation des phonons dans le cas où l'on soumet la cuprite à du cisaillement. Ainsi en utilisant des simulations de dynamique moléculaire, il serait possible de relaxer la structure après déformation et de simuler de façon plus réaliste les positions atomiques. Ceci permettrait alors un calcul par DFT du GCE certainement plus proche de la réalité expérimentale. Ces calculs sont actuellement en cours.

III. Conclusion

Au cours de cette partie nous avons répondu aux deux questions fondamentales qui nous intéressaient dans l'introduction. La première était de savoir comment il est possible de faire le lien entre l'information tensorielle, par nature, des contraintes appliquées et le décalage de fréquence RQN qui est un scalaire ? Et la deuxième question était de savoir quelle sera l'influence de cette anisotropie sur la dépendance en fréquence de l'oxyde de cuivre (I) à la contrainte ?

Nous avons démontré expérimentalement que la fréquence RQN du ^{63}Cu dans le Cu_2O est sensible à la trace du tenseur de contrainte qui est elle aussi un scalaire. L'information tensorielle de la contrainte est donc, dans la limite de précision de notre expérience, perdue. Ce résultat répond donc aussi à la deuxième question. En effet, la dépendance à la contrainte de la fréquence RQN dépendant d'un élément indépendant de l'orientation de la contrainte par rapport aux axes cristallographiques, ne peut être influencée par l'anisotropie du cristal.

Nous avons ensuite voulu expliquer ces observations expérimentales à l'aide de la modélisation DFT. Nous avons modélisé avec succès les sollicitations hydrostatique et uni-axiale dans la direction (100).

Par contre nous avons été impuissants à modéliser le comportement sous contrainte de la cuprite dans le cas d'une sollicitation uni-axiale selon (110) et (111). Nos deux hypothèses de modélisations que sont (i) l'affinité des déformations de la maille cristalline avec la déformation macroscopique, (ii) les atomes restent à leur positions relatives dans la maille déformée sont à revoir. En effet, elles impliquent une rupture de symétrie dans la maille qui se traduit par l'apparition de deux sites Cu non équivalents. Cette rupture de symétrie n'est pas observée expérimentalement par RQN puisqu'une seule fréquence de résonance est observée.

Néanmoins la confrontation de l'ensemble des modélisations à nos résultats expérimentaux nous a permis d'aller plus loin et d'observer que la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O dépendait en fait principalement, dans la limite des déformations élastiques, de la distance Cu-O. Ces observations nous ont permis d'émettre des hypothèses pour expliquer ce qui se passait au niveau atomique lors des différentes sollicitations. Nous nous sommes pour cela appuyés sur des résultats publiés lors de l'étude de l'expansion thermique négative de la cuprite. Il est vraisemblable, au vu de ces résultats, que seule la composante hydrostatique modifie la longueur de la liaison Cu-O expliquant ainsi la dépendance de la fréquence RQN à la contrainte observée expérimentalement.

Au cours de cette partie nous avons donc caractérisé la dépendance de la fréquence RQN de la cuprite seule à la contrainte élastique. Nous pouvons donc maintenant nous intéresser à l'applicabilité de cette technique pour la mesure de contrainte dans des élastomères, voire de champs de contraintes hétérogènes.

Chapitre 3 Utilisation du Cu_2O comme capteur de contrainte dans un élastomère

La dépendance de la fréquence RQN de la cuprite cubique seule à la contrainte élastique ayant été déterminée, nous allons donc traiter dans ce chapitre de l'utilisation de la cuprite à l'état de charge dispersée dans un élastomère afin d'en mesurer la distribution des contraintes sous charge.

Sur le plan technique, le développement d'une telle méthode soulève plusieurs questions propres à son application dans les élastomères. La première est de savoir si la variation de fréquence RQN que nous mesurons est représentative de l'état de contrainte du caoutchouc. La deuxième question soulevée porte sur la sensibilité de la méthode. Est-ce que la variation de fréquence RQN du Cu_2O induite par la contrainte sera suffisante pour que la méthode soit utilisable dans le domaine d'application envisagé ? Peut-on envisager de cartographier des champs de contraintes hétérogènes à l'aide de cette méthode ?

Pour répondre à l'ensemble de ces questions, nous étudierons dans un premier temps la variation de fréquence RQN du Cu_2O utilisé comme charge dans un élastomère sous un état de contrainte homogène. Pour cela, nous avons sélectionné un mode de chargement dit œdométrique permettant de générer au sein de l'élastomère un état de contrainte interne proche d'une contrainte hydrostatique. Par comparaison avec les résultats obtenus sous pression gazeuse avec la poudre seule et présentés au chapitre précédent, il nous sera possible de déterminer si la mesure RQN sur l'élastomère chargé est bien représentative de son état de contrainte.

Dans un second temps, nous chercherons à cartographier un champ de contrainte hétérogène en définissant un nouveau mode de chargement et une nouvelle géométrie d'antenne. Nous nous intéresserons pour cela à un champ de contrainte bidimensionnel généré grâce à une expérience de contact en géométrie confinée, la réponse RQN étant sondée par une antenne plate.

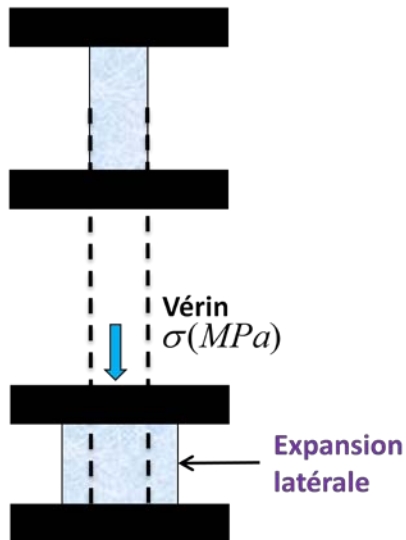
I. Compression œdométrique

Dans cette partie nous définirons tout d'abord ce qu'est une contrainte œdométrique et nous expliquerons en quoi elle est pertinente. Nous décrirons ensuite le montage expérimental que nous avons mis au point pour cette expérience puis les résultats obtenus.

A. Définition

Le terme 'œdométrique' est emprunté à la mécanique des sols et décrit une sollicitation correspondant à une compression uni-axiale dans laquelle les déformations latérales de l'échantillon sont bloquées (cf.figure 28).

Compression uni-axiale



Compression œdométrique

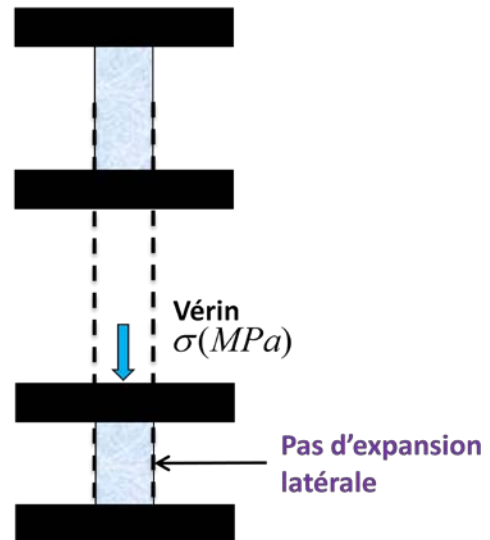


Figure 28 Principe de la compression œdométrique : sous une sollicitation de compression uniaxiale (à gauche), les effets de Poisson induisent une déformation latérale de l'échantillon. Dans le cas de la compression oedométrique (à droite), cette déformation latérale est bloquée.

En pratique la compression œdométrique peut par exemple être réalisée en comprimant un cylindre de matière dans une filière rigide dont on aura lubrifié les bords pour limiter les frottements.

Sous sollicitation œdométrique, les tenseurs des contraintes et des déformations s'écrivent de la manière suivante :

$$\bar{\bar{\epsilon}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad 44$$

Soit $\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = 0$ (pas d'expansion latérale) et $\epsilon_{12} = \epsilon_{13} = \epsilon_{23} = 0$ (pas de frottement aux parois).

Compte-tenu de la loi de Hooke et en supposant le matériau isotrope, le tenseur des contraintes correspondant s'écrit sous la forme suivante:

$$\bar{\bar{\sigma}} = \begin{bmatrix} \frac{\nu\sigma_{33}}{(1-\nu)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\nu\sigma_{33}}{(1-\nu)} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad 45$$

où ν est le coefficient de Poisson et σ_{zz} la contrainte appliquée.

Si l'on suppose l'élastomère incompressible (le coefficient de Poisson valant alors $\nu = 0,5$), le champ de contrainte résultant (cf. équation 46) est de nature purement hydrostatique et sa valeur est fixée par la contrainte appliquée.

$$\begin{bmatrix} \frac{\nu\sigma_{33}}{(1-\nu)} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\nu\sigma_{33}}{(1-\nu)} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \xrightarrow{\nu=0,5} \begin{bmatrix} \sigma_{33} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{33} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

46

Dans le cas qui nous intéresse, la présence de poudre de cuprite dans un élastomère induit des hétérogénéités locales de propriétés mécaniques et on peut donc se demander légitimement si le décalage en fréquence mesuré en RQN sera bien représentatif d'un état de contrainte hydrostatique. Pour discuter des perturbations mécaniques induites par des inclusions dispersées au sein d'une matrice, nous pouvons nous reporter aux travaux théoriques d'Eschelby datant de 1957 [93]. Ce dernier a démontré que la contrainte ressentie par une inclusion ellipsoïdale rigide isolée dans une matrice élastique est uniforme dans l'inclusion et par ailleurs identique à celle qu'il y aurait eu à cet endroit dans la matrice si l'inclusion dure n'y avait pas été présente. En suivant ce raisonnement, la cuprite dispersée dans un élastomère sous contrainte oedométrique devrait donc bien ressentir une contrainte hydrostatique dont la valeur est fixée par la contrainte appliquée. Il est cependant important de noter deux limites à cette hypothèse. La première est que nos particules ne sont pas ellipsoïdales et la deuxième est que celles-ci peuvent être couplées mécaniquement si elles sont trop proches les unes des autres. Autrement dit, la contrainte mesurée par RQN est potentiellement dépendante du taux de charge et de la qualité de la dispersion au sein de la matrice élastomère. Seule une comparaison expérimentale entre la réponse RQN de l'élastomère chargé sous compression oedométrique et la poudre seule sous pression gazeuse nous permettra donc de valider notre approche.

B. Montage expérimental

Le dispositif expérimental développé reprend en grande partie le montage expérimental de contrainte uni-axiale précédemment détaillé. La seule différence consiste en la présence d'une cellule de mesure constituée d'une filière rigide dans laquelle est inséré un échantillon cylindrique d'élastomère chargé de poudre de cuprite. La compression de l'échantillon est assurée par un piston actionné par le vérin du montage de compression. Au cours de l'expérience, la contrainte appliquée est mesurée par une cellule de force située sous la filière et dans l'axe de chargement.

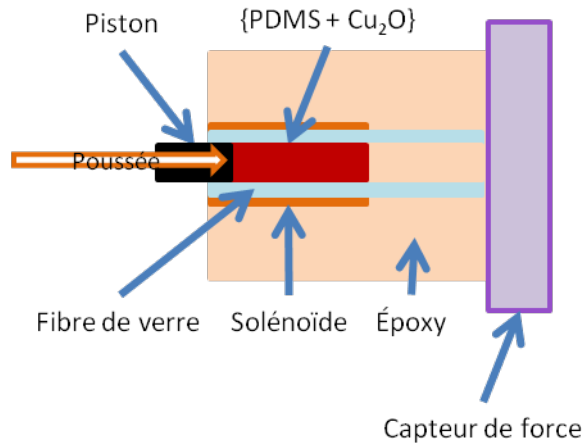


Figure 29 Schéma descriptif de la cellule de compression œdométrique

Nous avons voulu explorer avec ce montage la même gamme de contrainte que sous pression hydrostatique gazeuse, soit de 0 à 100 MPa. Compte tenu des possibilités de notre vérin (force maximale de 400 N), ceci revient à considérer une surface d'appui de l'ordre du millimètre. Un compromis entre la gamme de contrainte souhaitée et les conditions pratiques de réalisation des échantillons d'élastomère chargés nous a conduit à retenir une panne cylindrique de 2,4 mm de diamètre et longue de 46 mm (Figure 30). Compte tenu des capacités du vérin, nous pouvons ainsi balayer des contraintes allant de 0 à 88 MPa. Dans la pratique nous nous sommes limités à 45 MPa car, au-delà, il se produit un écoulement de matière dans le faible interstice entre la panne et la filière.

Au vu des dimensions de la panne et des efforts appliqués nous avons dû, compte tenu de la fragilité du Macor, passer d'une panne en céramique à une panne en laiton.



Figure 30 Représentation CAO de la panne en laiton

L'échantillon est placé dans une filière rigide de même diamètre en composite à fibres de verre elle-même insérée dans un solénoïde en fil de cuivre. Afin de maintenir le tout en place, l'ensemble filière-solénoïde est noyé dans un bloc de résine polyépoxyde à base de DGEBA (Diglycidil éther de bisphénol A, CAS 1675-54-3) et de DDM (diaminodiphénylméthane, CAS 101-77-9). La compression de l'échantillon au sein de la filière est assurée par la panne de laiton. Afin de limiter les frottements entre l'échantillon et la filière, cette dernière est lubrifiée par de l'huile paraffine.

Compte-tenu de la sensibilité de la mesure RQN à la température, nous avons procédé de la même manière que pour le montage uni-axial en plaçant dans une seconde bobine, à proximité de la tête de mesure, un échantillon de poudre de cuprite non sollicité mécaniquement. Nous avons ainsi une référence pour la fréquence de l'oxyde de cuivre (I) au repos à la température de mesure.

C. Échantillons d'élastomères chargés

L'échantillon que nous utilisons dans cette expérience est un cylindre d'élastomère (diamètre 2,4 mm, longueur 7 mm) chargé de particules micrométriques de Cu_2O .

La matrice est constituée d'un élastomère silicone, le PDMS (Poly(diméthylsiloxane), Sylgard 184 de Dow Corning). Nous l'avons chargée en particules micrométriques de Cu_2O (taille < 5 μm , figure 31, CAS 1317-39-1). Afin de tester la sensibilité de la mesure RQN des contraintes au sein de l'élastomère, nous avons testé deux taux de charges, à savoir 10 % et 50 % en volume.

Pour réaliser ces échantillons, nous avons utilisé le kit élastomère silicone Sylgard® 184 de Dow Corning. Ce kit est composé d'une résine silicone et d'un agent de réticulation. Nous avons mélangé dix parts en masse de résine pour une part en masse de réticulant. Le mélange réactif est placé sous agitation mécanique pendant 5 min minimum puis mis à dégazer sous une cloche à vide pendant au moins 30 min. La poudre de Cu_2O est ensuite progressivement incorporée au PDMS sous agitation modérée afin d'introduire le moins de bulles d'air possible. Une fois le mélange bien homogène, la pâte est coulée dans un moule en Dural. Le moule est ensuite fixé sur un arbre rotatif afin d'éviter la sédimentation de la cuprite jusqu'à la gélification du système qui se produit après une dizaine d'heures à température ambiante. Après gélification, la réticulation de l'élastomère est poussée à 70°C pendant 2 heures.

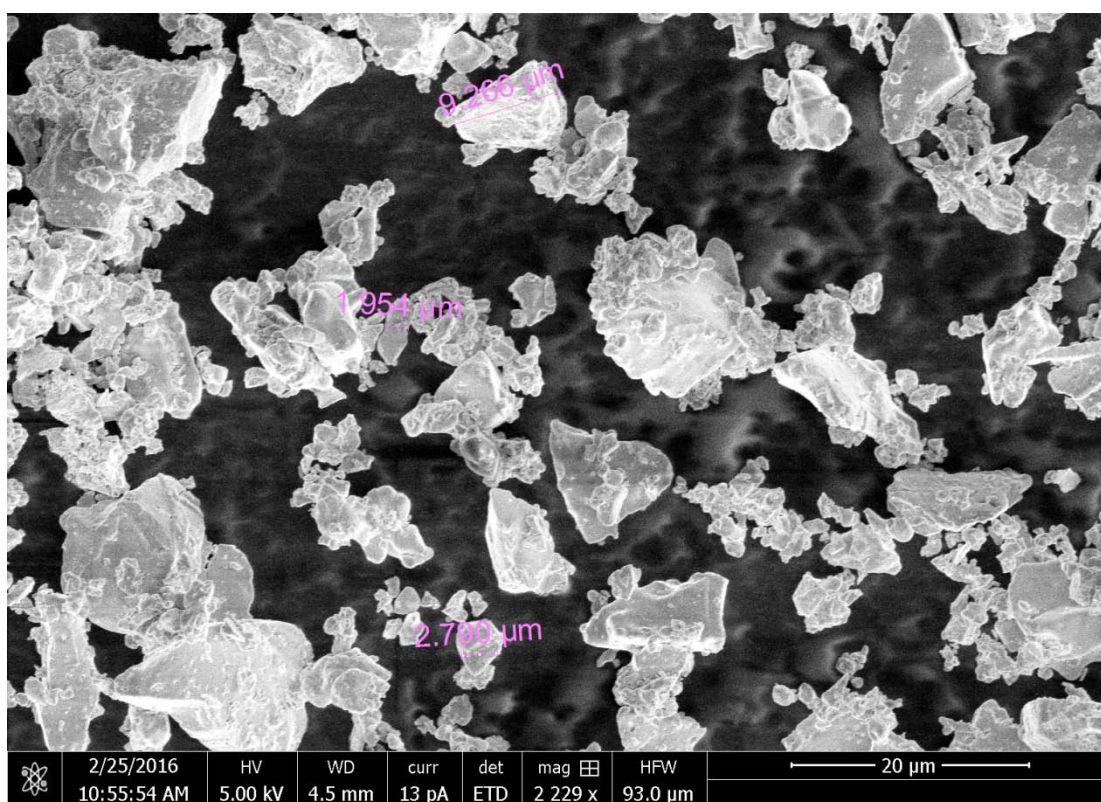


Figure 31 Photographie par microscopie électronique à balayage de la poudre de Cu_2O

Afin d'étudier l'influence de l'état de dispersion de la cuprite sur la mesure de fréquence RQN, nous avons mis à profit la sédimentation des charges avant la polymérisation du silicone. Deux type d'échantillons chargés à 50 %vol ont été ainsi réalisés avec ou sans agitation du mélange pendant la phase de polymérisation du silicone. Lorsque le moule est statique, on s'attend bien sûr à ce que la sédimentation des charges conduise à un gradient de concentration selon la direction verticale.

Les différences de distribution des charges avec et sans agitation ont été quantifiées par des mesures d'absorption des rayons X. Celles-ci ont été menées sur des plaques de PDMS chargé de 0,3 mm d'épaisseur, long de 3 cm et large de 1cm, polymérisées entre deux surfaces de Dural. En l'absence d'agitation, le moule est simplement positionné verticalement dans l'étuve pour induire un gradient de concentration selon une direction perpendiculaire aux faces de l'échantillon.

Les mesures d'absorption sous faisceau X ont été menées en faisant varier la position de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Pour ce faire, un support a été créé à façon pour maintenir l'échantillon perpendiculaire au faisceau pendant que la plateforme du système le déplaçait dans la direction du gradient. Nous avons enregistré pour chaque position le nombre de coups mesuré par le détecteur. Les résultats présentés figure 32 montrent clairement qu'en l'absence d'agitation un gradient de concentration en cuprite se développe le long de la direction de sédimentation. En revanche, l'agitation conduit à une distribution uniforme des charges.

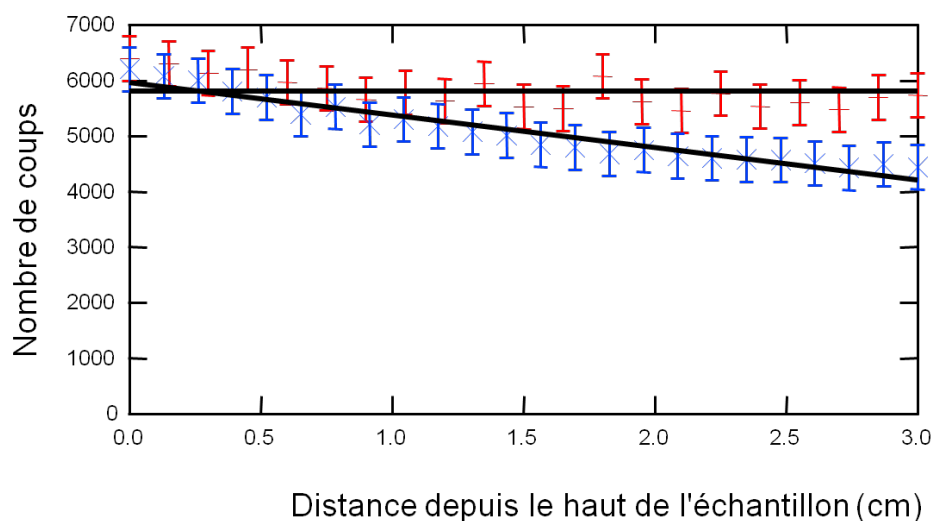


Figure 32 Profils d'absorption des rayons X sur une plaque de PDMS chargé à 50 % de cuprite. En rouge : échantillon polymérisé sous agitation, en bleu échantillon polymérisé en position verticale sans agitation.

Les propriétés mécaniques du PDMS chargé à 50 % de cuprite ont été mesurées indépendamment par une méthode de contact. Un film de polymère chargé d'épaisseur connue (1 mm environ) est collé sur un substrat rigide et indenté sous charge normale par une lentille en verre. La variation de la taille du contact en fonction de la charge appliquée est mesurée par un dispositif optique. L'application d'un modèle élastique de contact revêtu [94]–[96] permet alors, connaissant les propriétés élastiques du substrat, de déterminer celles de la couche d'élastomère. On obtient

ainsi un module de 7 MPa pour le PDMS chargé à 50 %vol en cuprite. Cette valeur est cohérente avec celle prédite par une loi des mélanges (cf. équation 47) qui donne un module de l'ordre de 6 MPa compte tenu du module d'Young du PDMS (3 MPa) et de celui de la cuprite (environ 30 GPa). Pour un taux de charge de 10 %, cette même loi des mélanges prédit un module de 3,3 MPa.

$$\frac{1}{E_{Mélange}} = \frac{\%_{vol,Cu_2O}}{E_{Cu_2O}} + \frac{\%_{vol,PDMS}}{E_{PDMS}}$$

47

Loi des mélanges

D. Résultats

Les spectres RQN des échantillons chargés ont été acquis lors de paliers de chargement et de déchargement successifs entre 0 et 50 MPa. A chaque palier, une relaxation progressive de la force d'appui est systématiquement mesurée du fait de la relaxation des contraintes induites dans la filière et au sein du pion d'élastomère chargé. Nous avons pris soin d'acquérir les spectres après un temps d'attente suffisamment long pour que la variation de contrainte pendant la durée d'accumulation du signal RQN soit négligeable.

La figure 33 détaille à titre d'exemple les spectres mesurés au repos et sous contrainte pour un élastomère chargé à 10 %vol en cuprite. Sous sollicitation, un décalage en fréquence du spectre de l'échantillon par rapport à la référence est clairement mis en évidence. Au repos, un décalage en fréquence du spectre de l'échantillon par rapport à la référence est aussi observé. Cependant il est inférieur à l'imprécision de mesure de ± 2 kHz.

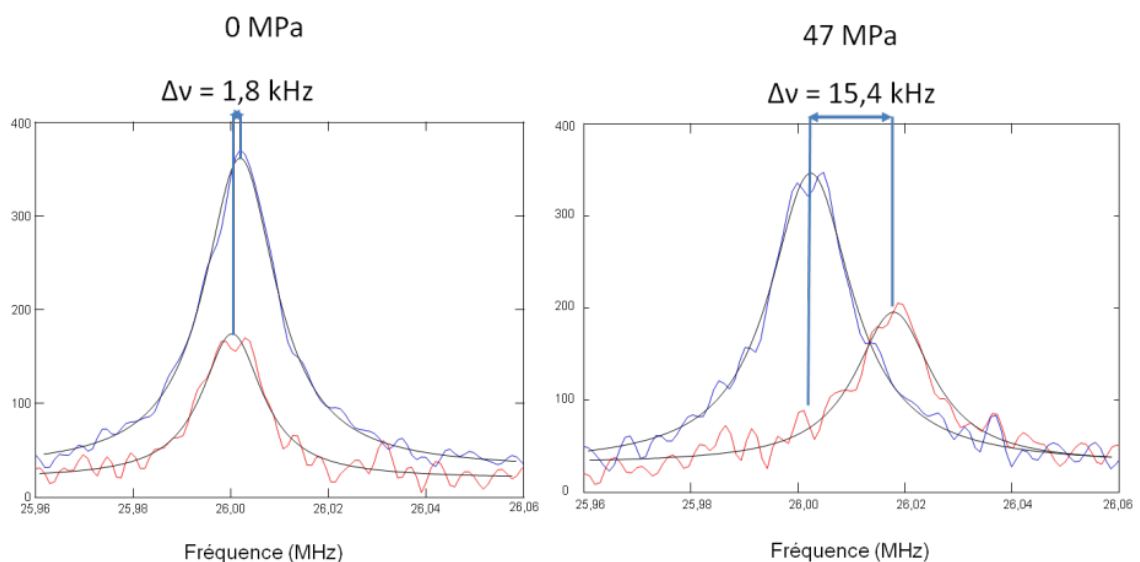


Figure 33 Spectres RQN du PDMS chargé à 10%vol sans contrainte (à gauche) et sous une compression œdométrique de 47 MPa (à droite). Les traits rouges et bleus correspondent respectivement à l'élastomère chargé et à l'échantillon de poudre de cuprite servant de référence. Les traits noirs correspondent à des ajustements lorentziens. Les spectres ont été obtenus en 2000 scans, avec une acquisition d'une durée de 256 μ s avec un point toutes les 500 ns, un temps de recyclage

de 250 ms, une impulsion de 10 μ s et un temps d'attente avant l'acquisition de 14 μ s. L'acquisition de chaque spectre dure donc environ 500 s. La séquence est la même que pour la compression uniaxiale.

La figure 34 représente la variation de fréquence RQN en fonction de la contrainte appliquée. Comme pour la mesure sur la cuprite seule, cette dépendance est linéaire avec une pente de 0,37 kHz.MPa⁻¹. Ce résultat est cohérent avec celui de 0,369 kHz.MPa⁻¹ obtenu par Ainbinder *et al.*[25]. Un examen attentif des points expérimentaux montre que les points de mesures se répartissent en deux groupes situés respectivement de part et d'autre de la droite de régression linéaire. Ces points correspondent respectivement à des mesures effectuées lors de la charge ou de la décharge des échantillons. Ils traduisent donc une légère hystérèse de la réponse de l'échantillon dont l'origine n'a pu être clairement établie (phénomènes de frottement ?). Au regard de l'incertitude de mesure, ces effets peuvent cependant être négligés.

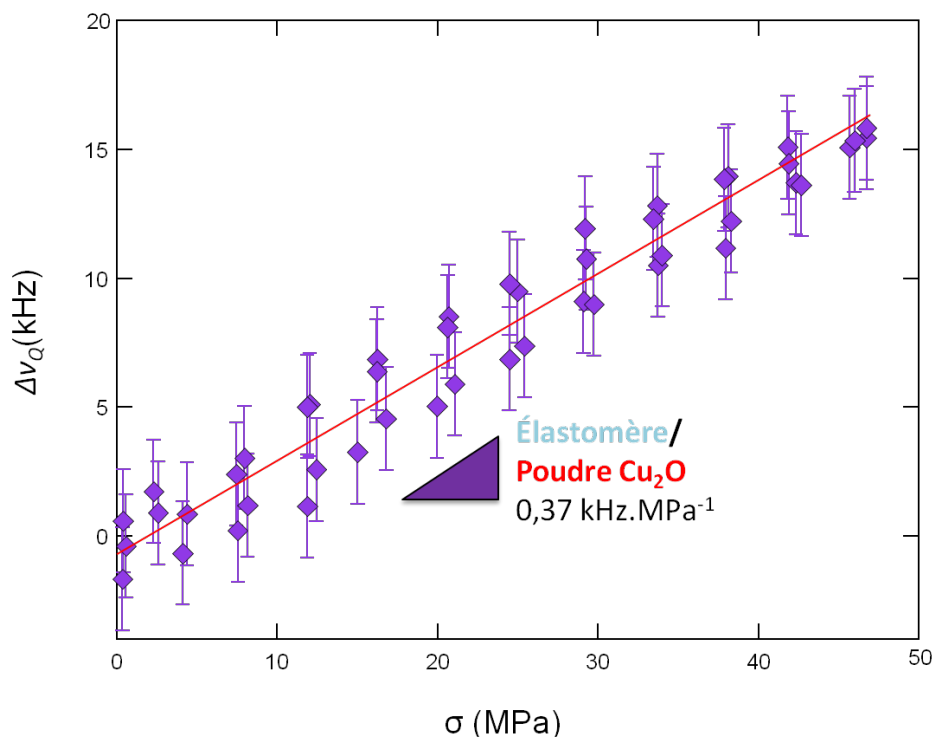


Figure 34 Variation de fréquence RQN de la cuprite en fonction de la contrainte œdométrique appliquée au PDMS chargé à 10 %vol en Cu₂O.

E. Discussion

Compte tenu du mode de sollicitation de nos échantillons, le champ de contrainte généré au sein de l'élastomère est homogène, de nature hydrostatique et sa valeur est fixée par la contrainte appliquée sur la face libre de l'échantillon. Si la cuprite mesure effectivement le champ de contrainte du PDMS, alors le décalage de la fréquence RQN en fonction de la contrainte appliquée doit suivre exactement la même loi que pour la poudre seule soumise à une pression gazeuse hydrostatique. Comme indiqué par la Figure 35, c'est effectivement le cas.

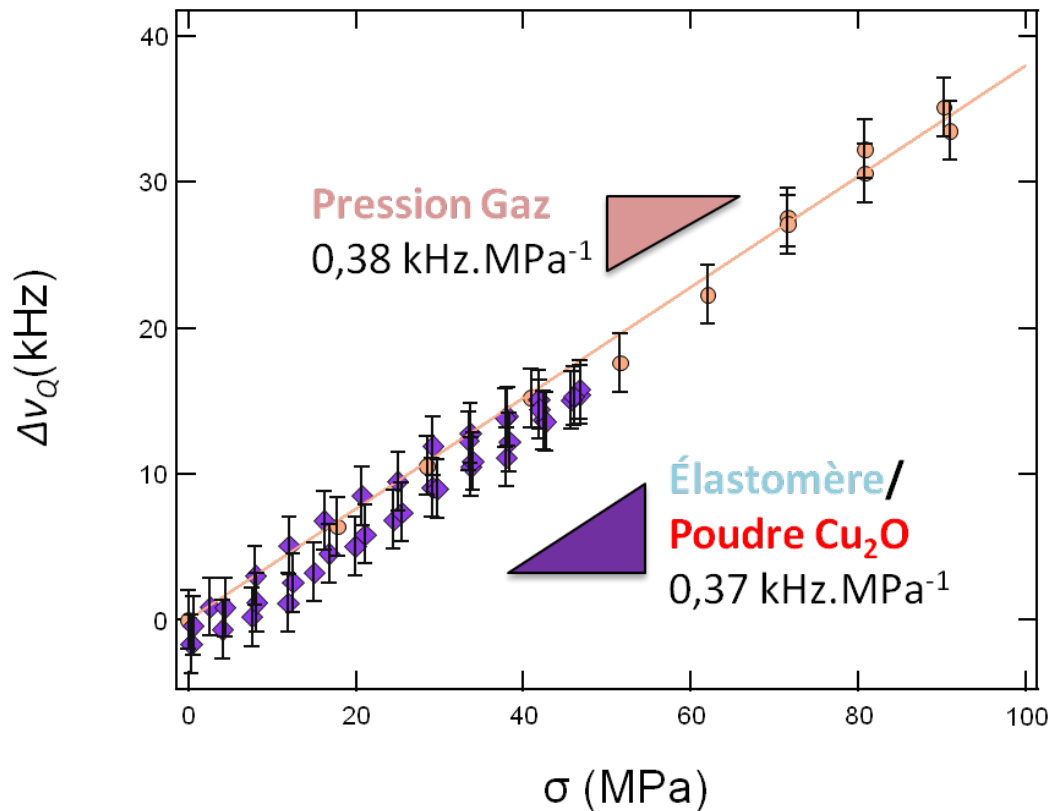


Figure 35 Comparaison des variations de la fréquence RQN de la cuprite soumise à une pression gaz et à celle dans l'élastomère soumis à une contrainte cedométrique.

Ce résultat démontre expérimentalement et sans qu'aucune hypothèse ne soit faite sur les propriétés mécaniques du Cu_2O , que l'on peut bien utiliser la fréquence RQN du ^{63}Cu dans l'oxyde de cuivre (I) pour mesurer une contrainte de nature hydrostatique au sein d'un élastomère. Compte tenu de l'imprécision de mesure de la fréquence du pic de résonance (± 2 kHz), nous pouvons mesurer des contraintes avec une précision de ± 5 MPa. Cette résolution serait certes un peu limitée dans le cas de mesures sur des élastomères soumis à d'autres modes de chargement (traction, cisaillement) pour lesquels on attend des contraintes plus faibles (typiquement de l'ordre du MPa à la dizaine de MPa), mais elle garde en pratique toute sa pertinence dans le cas de chargements hydrostatiques tels que ceux subis, par exemple par des joints d'étanchéité.

Nous avons étudié l'influence de la concentration volumique de la charge sur la variation de fréquence induite par la contrainte. Sur la figure 36, nous avons comparé les décalages en fréquence mesurés pour des échantillons chargés à 50% et à 10% en Cu_2O . Il s'avère que la concentration volumique en cuprite dans l'élastomère n'a pas d'influence sur la variation de fréquence induite par la contrainte. Dans la pratique, on aura bien sûr tendance à diminuer au maximum la concentration en cuprite afin de minimiser l'influence de celle-ci sur le comportement mécanique de l'élastomère. Si cette limite reste à préciser en fonction des spécificités de l'application, nos résultats montrent d'ores et déjà qu'une fraction volumique de 10% fournit un signal RQN tout à fait mesurable en 500 s et ceci sans particulièrement optimiser le dispositif de mesure RQN.

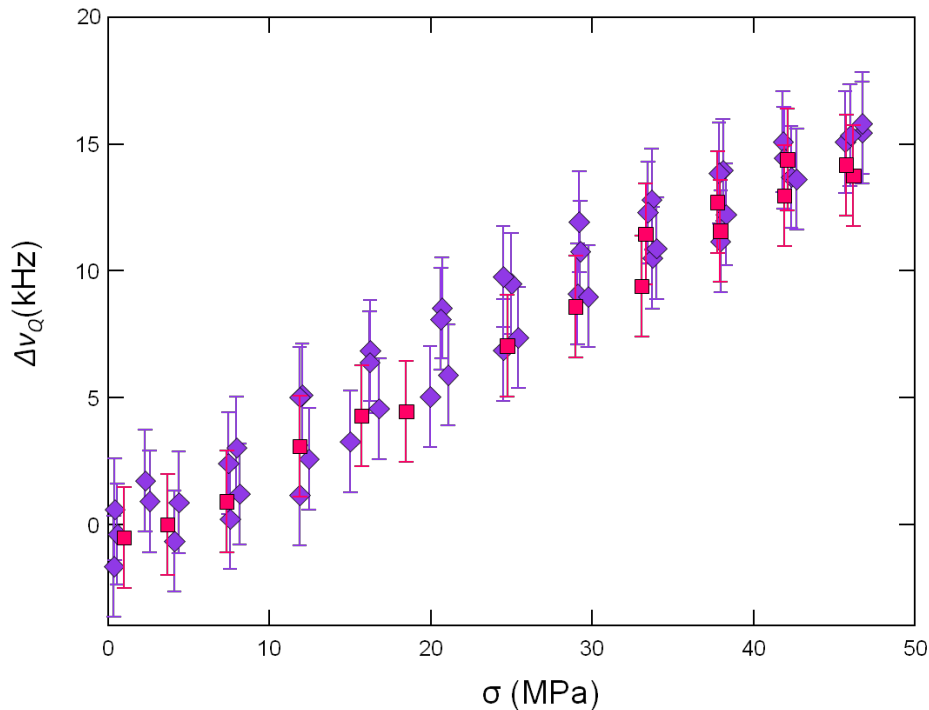


Figure 36 Comparaison des variations de la fréquence RQN de la cuprite dans l'élastomère chargé à 10 % (diamant violet foncé) et chargé à 50 % (carré rouge) sous contrainte œdométrique.

Nous nous sommes également posé la question de l'influence de la dispersion de la poudre d'oxyde de cuivre (I) dans l'élastomère sur la dépendance à la contrainte de la fréquence RQN de la cuprite. Comme détaillé ci-dessus, nous avons pour cela réalisé des échantillons, chargés à 50 % en volume en Cu_2O , caractérisés par des états de dispersion différents obtenus en polymérisant le silicone soit au repos (dispersion hétérogène) soit sous agitation (dispersion homogène).

Dans le cas d'une distribution hétérogène, la dépendance à la contrainte obtenue est de $0,26 \pm 0,015 \text{ kHz.MPa}^{-1}$ (statistique sur 5 mesures) contre $0,34 \text{ kHz.MPa}^{-1}$ dans le cas d'une distribution homogène. Il y a donc clairement une influence de l'état de dispersion sur la mesure RQN. Cela montre la sensibilité de la mesure à l'état réel de contrainte et la pertinence des mesures effectuées. En effet, la poudre non dispersée dans l'élastomère ne peut plus être considérée comme un ensemble de grains isolés et des effets d'interactions entre grains ont sans doute lieu. Ceux-ci conduisent probablement à un écart au mode de sollicitation purement hydrostatique des grains de cuprite lorsqu'ils sont convenablement dispersés dans la matrice élastomère. La RQN est manifestement sensible à cette modification du champ de contrainte ce qui est encourageant du point de vue de l'application envisagé de jauge de contrainte.

À l'aide de ces expériences, nous avons donc montré que la variation de fréquence RQN du Cu_2O dispersé dans une matrice élastomère sous contrainte hydrostatique était bien représentative de l'état de contrainte vu par cette dernière.

Forts de ce résultat, nous avons envisagé la faisabilité d'une cartographie d'un champ de contraintes hétérogènes dans un élastomère ainsi que la possibilité d'utiliser une autre géométrie d'antenne autre que le solénoïde, ceci afin d'élargir le champ des applications.

II. Cartographie d'un champ de contraintes hétérogènes

En première approche, nous avons souhaité étudier un cas de chargement simplifié générant une distribution des contraintes essentiellement bidimensionnelle au sein de l'élastomère. Pour ce faire, nous avons retenu une sollicitation de contact dans laquelle un film d'élastomère déposé sur un substrat rigide est indenté par un poinçon. L'idée est ici de se placer dans des conditions de contact géométriquement confinées pour lesquelles la taille du contact est largement supérieure à l'épaisseur du film d'élastomère. La mécanique des contacts [94]–[96] indique alors que les contraintes dans la couche varient peu selon l'épaisseur (hypothèse de lubrification) et sont donc distribuées uniquement dans le plan du contact. En outre, les contraintes ne s'épanouissent pas en dehors du contact, ce qui permet de délimiter précisément le volume de matière sollicitée. Lorsque le film d'élastomère est confiné entre des substrats rigides, les contraintes sont de nature largement hydrostatique et amplifiées par rapport à une sollicitation de contact sur un massif épais de silicone.

Ainsi, les contacts confinés doivent nous permettre de générer au sein d'un film de PDMS chargé de cuprite une distribution bidimensionnelle des contraintes dont la nature est essentiellement hydrostatique et l'amplitude située à des niveaux compatibles avec la résolution de la mesure RQN. Ce champ de contrainte a en outre l'avantage d'être connu au moins théoriquement dans les limites de l'élasticité linéaire.

Pour sonder ce champ de contrainte, nous avons utilisé une antenne inductive plate en forme de spirale dite « de surface » placée sous le film d'élastomère. La démarche expérimentale consiste à faire varier sur la surface externe du film la position de l'antenne par rapport au contact. La variation du décalage en fréquence du pic RQN en fonction de la position de l'antenne doit alors renseigner sur la distribution des contraintes hydrostatiques au sein du contact.

Dans ce qui suit, nous décrirons tout d'abord comment nous avons obtenu le champ de contrainte bidimensionnel et l'antenne que nous avons utilisée. Nous présenterons ensuite les résultats que nous avons obtenus.

A. Montage expérimental de contact

Pour des raisons pratiques d'alignement du contact, nous avons tenté d'utiliser dans un premier temps un poinçon sphérique. Cependant, après plusieurs tests, nous avons conclu que cette forme n'était pas adaptée à notre étude. En effet, la contrainte moyenne appliquée dépend sub-linéairement de la force normale et il est de ce fait difficile d'obtenir des niveaux de pression compatibles avec la résolution de notre méthode RQN (± 5 MPa). Nous avons donc opté pour un poinçon cylindrique à base plane qui présente l'avantage, en fixant la taille du contact, de permettre d'atteindre les niveaux de contrainte requis à des forces plus faibles. Son inconvénient est de générer une singularité de contrainte en bordure de contact ; mais les calculs détaillés ci-dessous indiquent

qu'elle ne perturbe pas significativement le champ de contrainte hydrostatique généré dans la couche. Le poinçon utilisé est un cylindre en verre de rayon 2,5 mm.

Le film de PDMS chargé est posé sur l'antenne inductive plane (décrite ci-dessous), elle-même posée sur un support rigide en Macor. Nous avons choisi de ne pas coller le film d'élastomère sur son substrat afin de ne pas générer de rupture en cisaillement lors du chargement. En effet, le confinement du film PDMS incompressible dans le contact conduit à des niveaux de cisaillement non négligeables entraînant sa rupture lorsque celui-ci est collé.

Le contact indenteur/substrat revêtu (cf figure 37) est réalisé dans un bâti mécanique dédié permettant d'appliquer des charges allant de 0 à 700 N. La force appliquée est mesurée au moyen d'un capteur de force situé sur l'indenteur. Deux axes de translation situés sous l'ensemble PDMS chargé/antenne permettent de faire varier la position de l'antenne par rapport au contact. Cette dernière est déterminée avec précision au moyen d'un dispositif de visualisation.

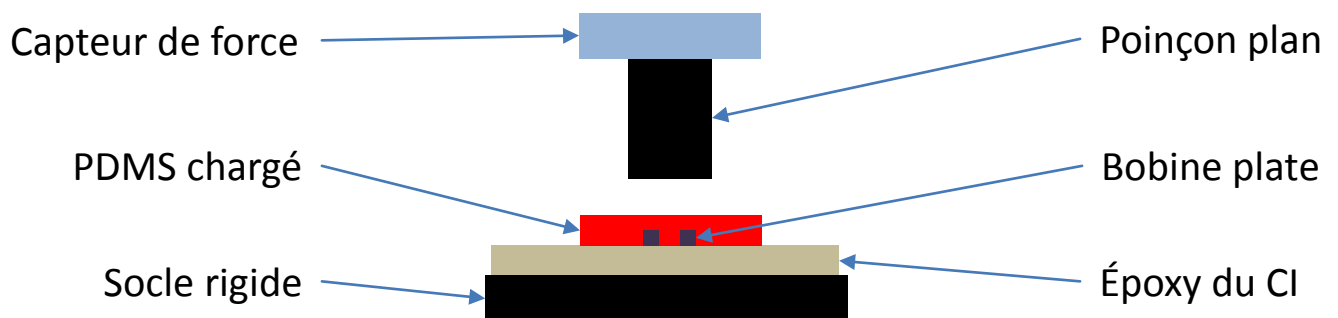


Figure 37 Schéma de principe de l'expérience de contact

B. Description de la sonde inductive RQN

Nous avons conçu une antenne plate destinée à être placée sous le film d'élastomère. Au-delà de la seule mesure de contact envisagée, la spirale plate est du point de vue applicatif une excellente candidate car elle permet de s'affranchir quelque peu de la taille de l'objet étudié, contrairement au solénoïde. De plus, il est couramment admis qu'elle est plus stable, plus robuste et industriellement plus facile à réaliser qu'un solénoïde.

Vient ensuite la question de la forme et des dimensions de la spirale. Pour faire ce choix nous nous sommes basés sur le travail de Gamet et *al.* [97]. Celui-ci indique qu'une forme carrée permet d'avoir une inductance plus importante pour un coefficient de qualité de même ordre de grandeur qu'une spirale de forme ronde. Nous avons donc choisi la forme carrée. La taille de la spirale devant être inférieure à la taille du poinçon plan, nous l'avons donc fixée à 3 mm.

Par ailleurs, nous voulions avoir une inductance du même ordre de grandeur que celle de nos solénoïdes (pour rappel 230nH) afin de ne pas avoir à reconstruire un nouvel adaptateur d'impédance. Comme nous pouvons le voir dans la formule du calcul d'impédance d'une bobine

plate de forme carré mise au point par Mohan et al.[98], l'inductance dépend du nombre de spire n :

$$L = 2,34\mu_0 \frac{\frac{D_{ext} + D_{int}}{2} n^2}{1 + 2,75 \frac{D_{ext} - D_{int}}{D_{ext} + D_{int}}}$$

48

Formule permettant le calcul de l'inductance d'une spirale plate de forme carrée. μ_0 désigne la perméabilité magnétique du vide. D_{ext} et D_{int} désignent respectivement la longueur extérieure du carré et D_{int} la distance intérieure entre le via la première spire.

Compte-tenu des limitations liées à la méthode d'impression de notre fournisseur, nous avons comme contrainte une interspire de 0,125 mm et une largeur de conducteur de 0,125 mm. Nous sommes donc limité à 5 tours au maximum avec un diamètre extérieure de 3,0 mm et un diamètre intérieur de 0,7 mm (cf. figure 38). La valeur calculée de l'inductance est alors de 52 nH.

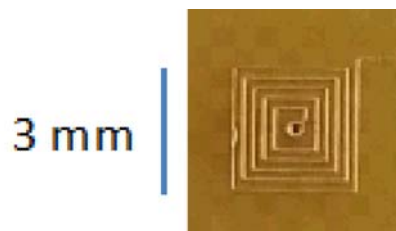


Figure 38 Photographie de l'antenne de forme carrée d'inductance 52 nH

Nous avons caractérisé expérimentalement la portée en profondeur et la portée radiale de notre antenne. Pour cela, nous avons utilisé un monocristal de Cu_2O de 3x3x3 mm dont nous avons fait varier la position par rapport à l'antenne.

Pour déterminer la portée en profondeur de notre antenne, nous avons placé un monocristal de Cu_2O dessus puis nous l'avons éloigné de l'antenne de surface au moyen de cales d'épaisseurs variables. Comme on peut le voir dans la figure 39, la portée de notre antenne selon la direction considérée est d'environ 0,6 mm.

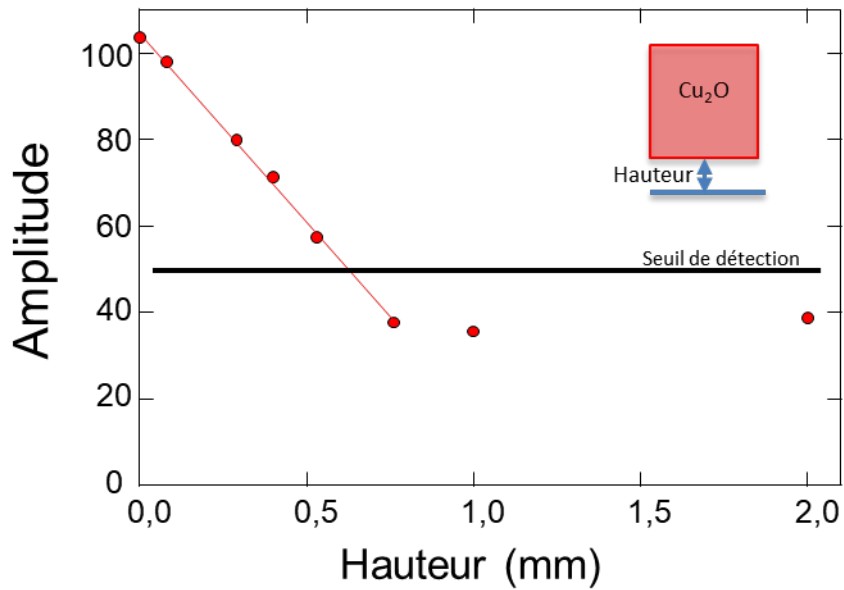


Figure 39 Caractérisation de la portée en hauteur de l'antenne. L'amplitude du pic de résonance RQN est mesurée en écartant le monocristal de Cu_2O par rapport à l'antenne. La ligne noire délimite le seuil de détection qui est déterminé par le niveau de bruit.

Pour caractériser la portée radiale de notre antenne, nous avons ensuite déplacé le monocristal de Cu_2O selon un des axes du plan de l'antenne. Comme on peut le voir dans la figure 40, notre antenne devient aveugle près de $d/D=0,2$ (cf. insert de la figure 40 pour la définition de D et de d). La zone sensible de notre antenne se limite donc à une aire centrée représentant environ 36% de sa surface (cf. figure 41).

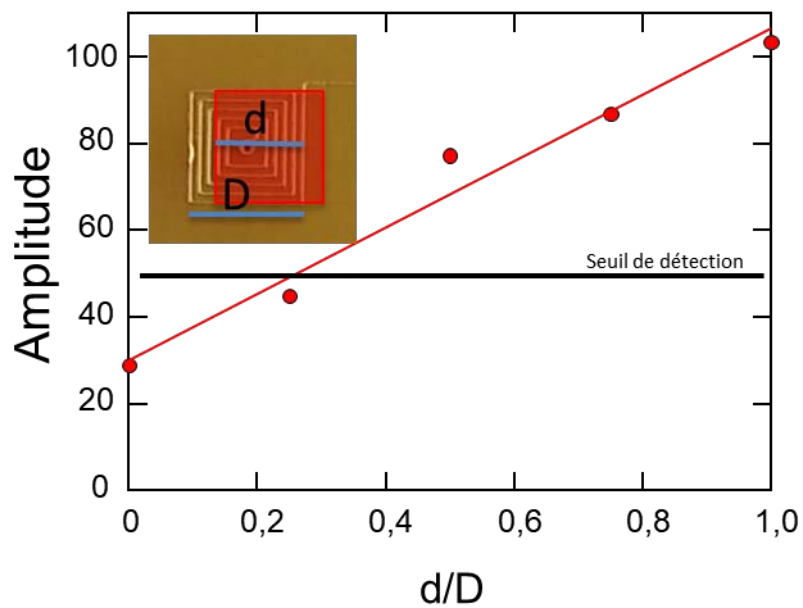


Figure 40 Caractérisation de la portée latérale de l'antenne spirale carrée. L'amplitude du pic de résonance RQN est mesurée en déplaçant latéralement le monocristal de Cu_2O par rapport à l'antenne. La ligne noire désigne le seuil de détection.

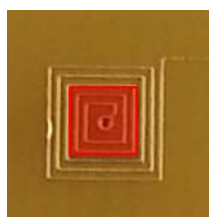


Figure 41 Zone sondée par notre antenne. Perpendiculairement, la portée est de 0,6 mm.

C. Résultats

Pour réaliser nos expériences nous avons utilisé un film de PDMS de 1 mm d'épaisseur chargé à 50 %vol en cuprite. Afin de se placer dans les meilleures conditions pour espérer voir un décalage en fréquence, on peut considérer par analogie avec le critère de Rayleigh en optique, qu'il faut faire en sorte que le décalage fréquentiel généré par l'application de la pression moyenne soit au moins égale à la largeur à mi-hauteur du spectre RQN du Cu_2O sans contrainte (≈ 10 kHz). Compte-tenu de la sensibilité à la contrainte hydrostatique précédemment mesurée de $0,38 \text{ kHz.MPa}^{-1}$, il faut donc appliquer au minimum une pression moyenne d'environ 26 MPa.

Pour étudier la dépendance radiale du champ de contrainte, nous avons progressivement déplacé l'antenne vers l'extérieur du poinçon comme l'illustre la figure 42 montrant la première et la dernière position de l'antenne.

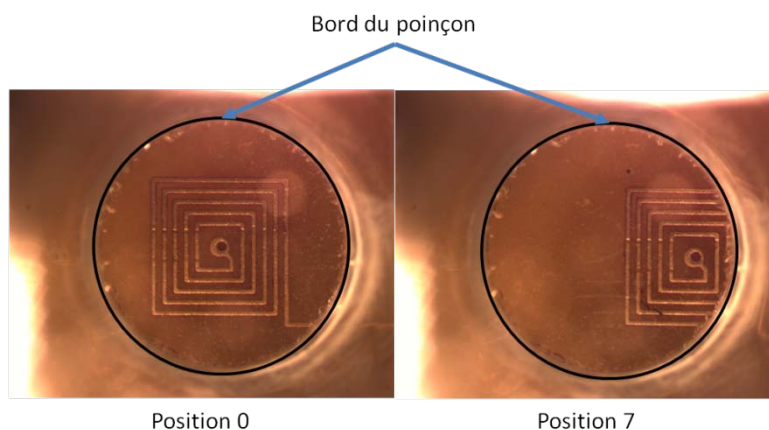


Figure 42 Positions extrêmes de l'antenne par rapport au contact.

La figure 43 présente les spectres obtenus pour ces deux positions. Le décalage du spectre de résonance RQN est plus marqué lorsque l'antenne est centrée par rapport au contact.

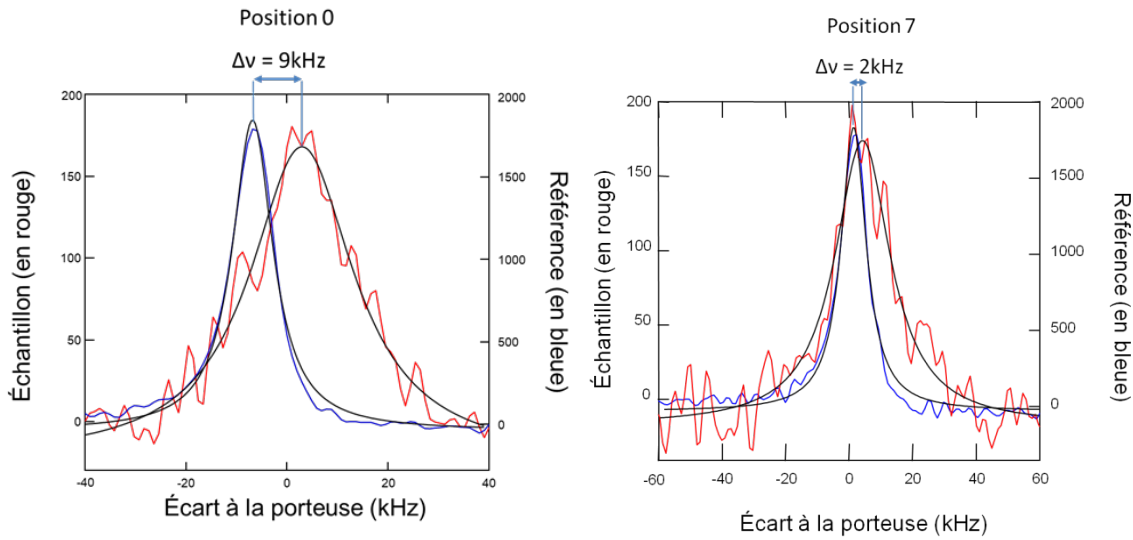


Figure 43 Spectres RQN d'un film de PDMS chargé à 50 %vol et indenté par un poinçon cylindrique à base plane sous une contrainte moyenne de 26 MPa. À gauche, antenne centrée par rapport au contact (position 0). À droite, antenne décalée par rapport au contact (position 7). En bleu, spectre de référence de la cuprite au repos à la même température, en rouge spectres sous contrainte. Les traits noirs correspondent à des ajustements par une lorentzienne. La porteuse a pour fréquence $F_p = 25,994$ MHz. Pour l'échantillon, les spectres RQN ont été obtenus en 8000 scans, avec une acquisition d'une durée de 256 μ s avec un point toute les 500 ns, un temps de recyclage de 250 ms, une impulsion de 7 μ s et un temps d'attente avant l'acquisition de 4 μ s. Pour la référence, les spectres RQN ont été obtenus en 2000 scans, avec une acquisition d'une durée de 256 μ s avec un point toute les 500 ns, un temps de recyclage de 250 ms, une impulsion de 10 μ s et un temps d'attente avant l'acquisition de 14 μ s. Le programme de la séquence est le même que pour la compression uni-axiale.

Le décalage de la fréquence du pic de RQN en fonction de la position de l'antenne est détaillé figure 44. La zone grisée indique la limite de résolution de nos mesures. On constate que plus l'on s'éloigne du centre du poinçon, plus l'écart fréquentiel diminue. Il semble donc que notre mesure soit sensible à la variation radiale de l'intensité du champ de contrainte.

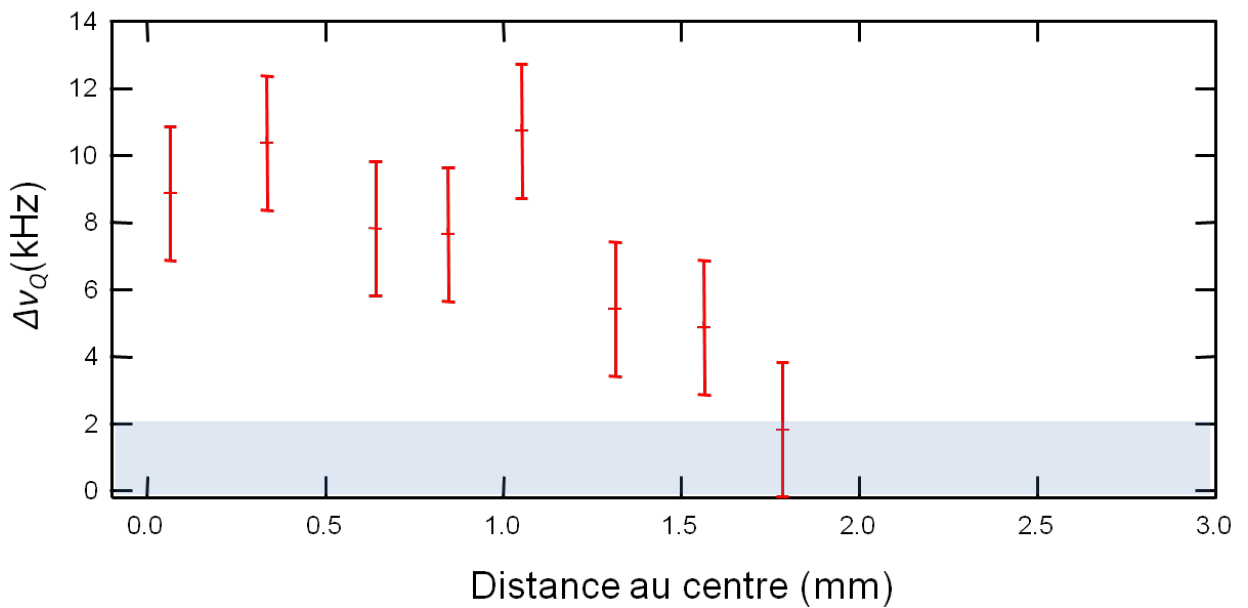


Figure 44 Évolution de l'écart fréquentiel mesuré en fonction de la distance au centre du poinçon

Afin d’approfondir l’analyse de ces résultats expérimentaux, nous avons tenté de les confronter à une prédiction fondée sur un calcul de mécanique des contacts revêtus. En régime élastique, il est effectivement possible de déterminer les champs de contraintes au sein de la couche au moyen d’un modèle semi-analytique détaillé dans les références [94]–[96]. Connaissant la sensibilité de la cuprite à la pression hydrostatique, il doit alors être possible de déterminer l’écart fréquentiel en fonction de la position de l’antenne.

Le modèle de contact considère l’indentation par un poinçon axisymétrique d’un substrat élastique (module d’Young E_0 et coefficient de Poisson ν_0) revêtu d’une couche également élastique (module d’Young E_1 et le coefficient de Poisson ν_1). L’adhérence entre le film et le substrat est supposée parfaite et le contact poinçon / film sans frottement.

Pour les calculs, nous avons retenu la valeur déterminée expérimentalement pour le module d’Young du PDMS chargé ($E_1 = 7$ MPa), le coefficient de Poisson étant pris à 0,5. Expérimentalement, le substrat est composé d’un circuit imprimé posé sur un socle en céramique dont il est difficile de déterminer a priori le module effectif. Nous avons fixé pour ce dernier une valeur $E_0 = 70$ GPa et un coefficient de Poisson $\nu_0 = 0,3$ qui permet de reproduire les niveaux de contrainte attendu dans la couche.

La distribution calculée de la composante hydrostatique de la contrainte dans la couche d’élastomère est représentée figure 45 (pour rappel, nous avons vu au chapitre 2 que la fréquence RQN dépendait de la composante hydrostatique de la contrainte). Comme attendu, le gradient de contrainte selon l’épaisseur de la couche est limité et les contraintes ne s’épanouissent pas en dehors du contact. On remarque également la singularité de contrainte en bordure de contact qui est inhérente à la géométrie poinçon plan.

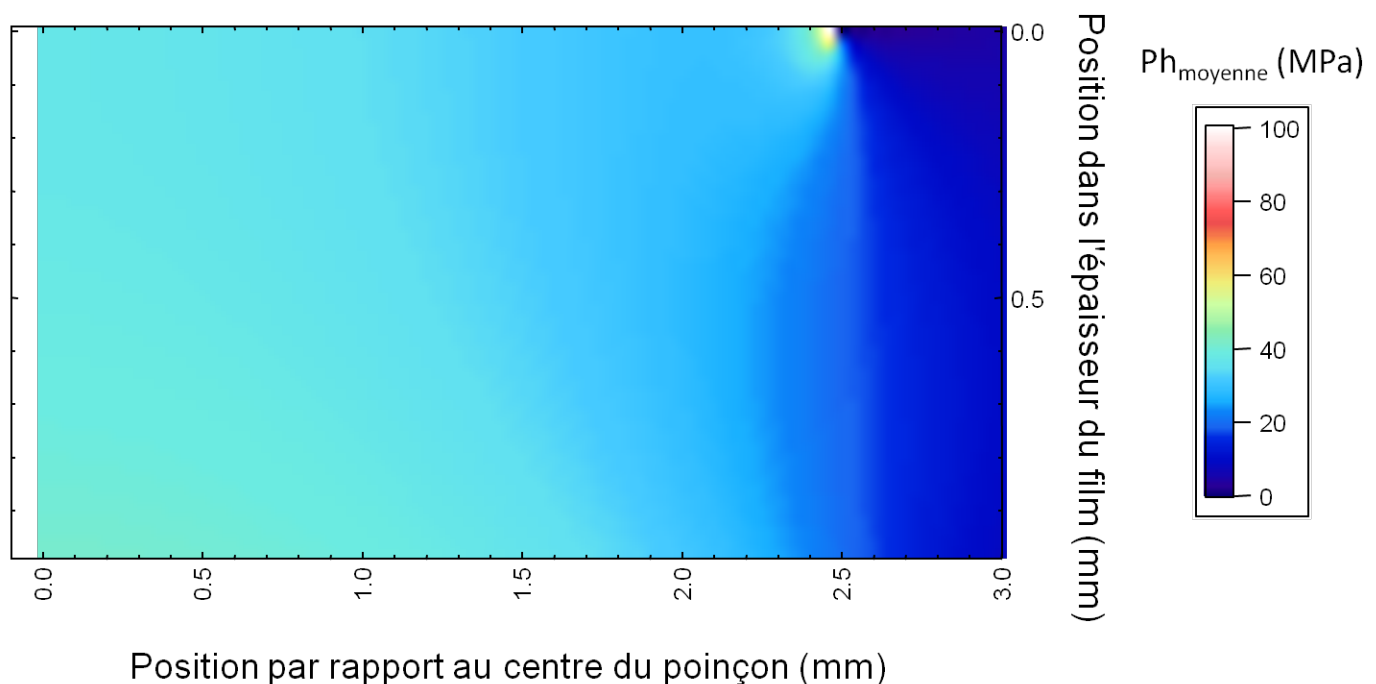


Figure 45 Profil radiale de la composante hydrostatique de la contrainte générée dans l’élastomère par le contact plan. La référence en profondeur est prise à la surface de contact.

La figure 46 représente le profil radial de la pression hydrostatique intégrée sur l'épaisseur de l'échantillon. On constate que la perturbation liée à la singularité de contrainte en bordure de contact a un impact limité sur le profil.

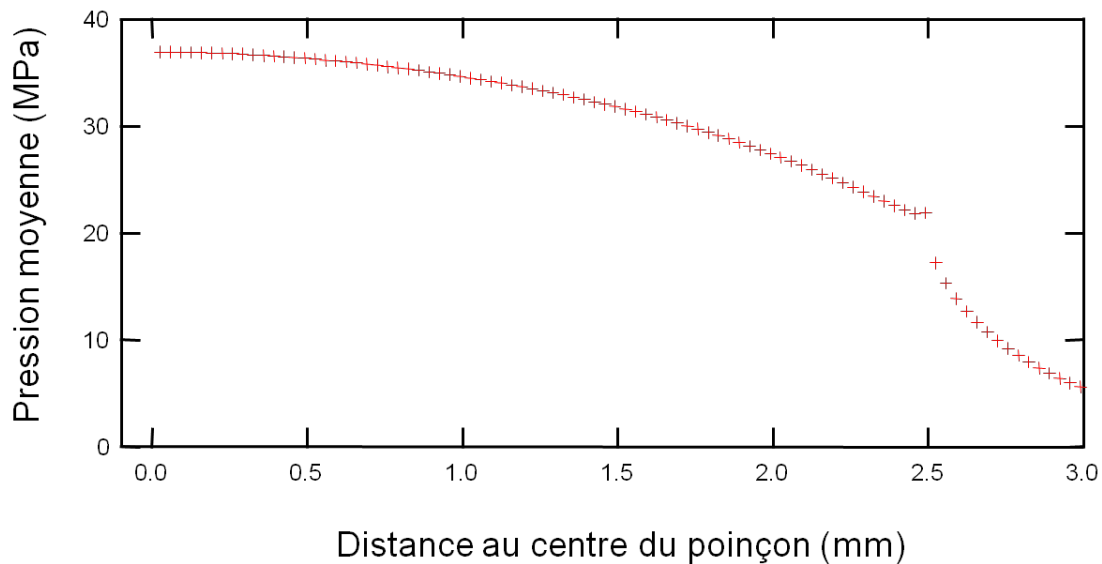


Figure 46 Profil radial calculé de la pression hydrostatique moyennée sur l'épaisseur du film de PDMS.

Afin de prédire la valeur de la pression hydrostatique détectée par l'antenne RQN, nous avons intégré la pression hydrostatique calculée sur le volume de matière situé à l'aplomb de cette dernière. Pour ce faire, il faut bien sûr considérer la portée latérale et verticale de l'antenne. La portée latérale précédemment caractérisée correspond à une surface de $3,24 \text{ mm}^2$ centrée par rapport à l'antenne. La portée verticale de l'antenne n'est que de $0,6 \text{ mm}$ alors que le film de PDMS est épais de 1 mm au repos. Compte tenu des taux de compression appliqués expérimentalement, nous avons cependant considéré que le champ induit par la spirale plane sondait la couche sur toute son épaisseur au sein du contact.

Nous connaissons au terme du chapitre 2 la dépendance du décalage fréquentiel du ^{63}Cu dans Cu_2O à la composante hydrostatique de la contrainte ($0,38 \text{ kHz.Mpa}^{-1}$). La valeur intégrée sur le volume de sensibilité de l'antenne de la pression hydrostatique moyenne peut donc être traduite en un décalage de fréquence RQN. Compte-tenu de la résolution de la mesure, la figure 47 montre un accord satisfaisant entre cette prédiction et les valeurs mesurées. Il convient toutefois de préciser que les hypothèses sous-jacentes au calcul mécanique ne correspondent pas tout à fait aux conditions de l'expérience : pour atteindre les niveaux de contrainte requis, la couche de PDMS a été comprimée bien au-delà de son domaine élastique et le contact entre le film d'élastomère et l'antenne n'est pas adhérent.

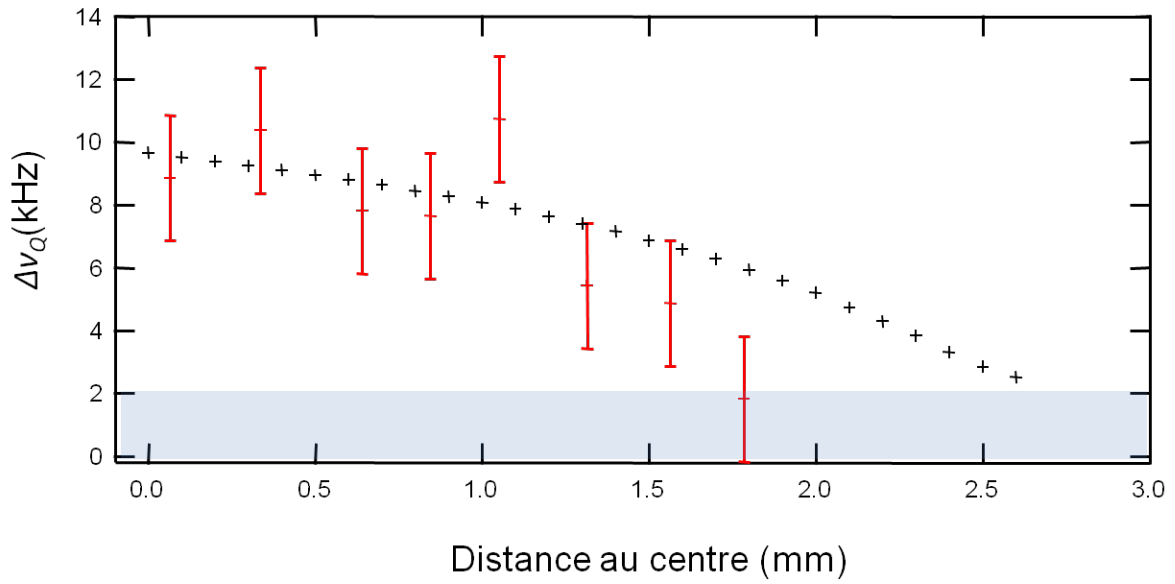


Figure 47 Comparaison entre l'écart fréquentiel mesuré expérimentalement et l'écart fréquentiel théorique attendu dans les conditions du calcul en fonction de la distance de l'antenne au centre du poinçon.

En dépit de ces limitations, nous pouvons cependant conclure que ces résultats préliminaires valident le principe d'une cartographie des champs de contraintes hétérogènes par spectrométrie RQN. En validant la possibilité d'utiliser une antenne plate pour la mesure, ils démontrent également une certaine versatilité dans le choix de l'antenne.

III. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous nous sommes attachés à montrer l'applicabilité de la piézospectroscopie à la mesure de contrainte, voire de champs de contraintes, dans des élastomères. Pour ce faire nous avons voulu répondre aux quatre questions que nous nous étions posées en introduction de ce chapitre.

Nous avons tout d'abord à l'aide de notre expérience de compression œdométrique répondu aux deux premières questions que nous nous étions posées. Nous avons en effet démontré, sans faire aucune hypothèse sur les propriétés mécaniques de la cuprite, que l'on pouvait utiliser la fréquence RQN du Cu_2O pour mesurer la composante hydrostatique des contraintes internes d'un polymère. De plus nous avons établi que la variation de fréquence induite par la valeur de la composante hydrostatique de la contrainte interne d'un élastomère est la même que dans l'expérience de compression hydrostatique du Chapitre 2. Ce résultat implique que la sensibilité de notre méthode est à l'heure actuelle de ± 5 MPa. Si cette valeur est tout juste suffisante dans le cas de mesures de contraintes présentes naturellement dans des élastomères, elle garde tout son sens pour des mesures imposant des sollicitations complexes de plusieurs dizaines de MPa. De plus cette imprécision est obtenue avec un dispositif et une méthode d'acquisition RQN standard, nous avons donc ici une perspective intéressante d'amélioration de la sensibilité de la méthode.

Enfin l'expérience de contact que nous avons développée a quant à elle clairement montré la possibilité de cartographier des champs de contrainte hétérogènes en utilisant une antenne de surface répondant ainsi à nos deux dernières questions. Ces résultats sont très encourageants pour envisager une application de cette technique dans les milieux académiques et industriels. De plus de nombreuses pistes sont disponibles pour améliorer la technique. En ce qui concerne la précision spatiale elle peut être améliorée en déterminant la fonction de réponse de l'antenne. La profondeur sondée, qui est de 0,6 mm, qui n'est pas forcément suffisante peut certainement être augmentée en travaillant la forme de l'antenne de manière à sonder plus en profondeur dans le matériau. Enfin si la sensibilité à la contrainte dans un élastomère n'est pas suffisante il est aussi possible de rechercher une autre sonde RQN que la cuprite qui présentera une sensibilité plus élevée à celle-ci.

Conclusion générale

La détermination des distributions de contrainte et de déformation dans des matériaux est une question clé pour évaluer leur comportement sous des conditions de chargement souvent complexes (comportements non linéaires, plasticité, fissure, fracture, ...). En tant que tels, leurs champs de contraintes sont difficiles à modéliser par des moyens numériques.

Au cours du chapitre 1, nous avons passé en revue l'ensemble des techniques de mesure de contrainte disponibles. Nous avons alors identifié un manque dans la mesure de champ de contrainte en volume dans les matériaux opaques. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à la piézospectroscopie RQN. De plus, nous avons montré que la cuprite, un oxyde de cuivre (I) stable en condition ambiante, était une sonde RQN raisonnable au vu de l'application envisagée.

De nombreuses questions sur les plans fondamental et pratique se sont alors posées. Nous avons décidé de séparer l'étude fondamentale de la RQN de la cuprite cubique dans le régime élastique de la démonstration de son utilisation comme capteur de contrainte dans un élastomère.

Pour ce faire nous avons au cours du chapitre 2 étudié comment il était possible de relier l'information tensorielle de la contrainte à celle scalaire de la variation de fréquence et étudié l'influence de l'anisotropie du Cu_2O sur la réponse de sa fréquence RQN lors de sollicitations non hydrostatiques. Nous avons pour cela utilisé et/ou développé des montages expérimentaux très rares dans la littérature car complexe à réaliser de mesure RQN sous contrainte. Nous avons ainsi pu démontrer expérimentalement que la fréquence RQN du ^{63}Cu dans le Cu_2O est sensible à la trace du tenseur de contrainte qui est elle aussi un scalaire. Or, la trace du tenseur de contrainte est indépendante de l'orientation de la sollicitation par rapport à la maille cristalline. L'information tensorielle de la contrainte est donc, dans la limite de précision de notre expérience, perdue. La dépendance de la fréquence RQN à la contrainte est donc indépendante de l'orientation de la sollicitation. Ce résultat répond aussi à la deuxième question concernant l'influence de l'anisotrope du cristal sur la dépendance de la fréquence RQN à la contrainte.

Nous avons ensuite voulu expliquer ces observations expérimentales à l'aide de la modélisation DFT. Nous avons modélisé avec succès les sollicitations hydrostatique et uni-axiale dans la direction (100). Par contre nous avons été impuissant à modéliser le comportement sous contrainte de la cuprite dans le cas d'une sollicitation uni-axiale selon (110) et (111). Nos deux hypothèses de modélisations qui sont (i) que la maille cristalline est déformée de façon affine avec la déformation macroscopique, (ii) que les atomes restent à leur positions relatives dans la maille déformée sont à revoir. Il serait d'ailleurs intéressant, afin d'avoir une meilleure compréhension du comportement des atomes lors de ces sollicitations, d'étudier l'impact de ces contraintes uni-axiales sur les positions atomiques, soit par un calcul de minimisation de l'énergie, soit expérimentalement par DRX in-situ. Ces deux propositions sont néanmoins trop ambitieuses pour avoir pu être réalisées pendant cette thèse.

Néanmoins la confrontation de l'ensemble des modélisations à nos résultats expérimentaux nous a permis d'aller plus loin et d'observer que la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O dépendait en fait principalement, dans le cas de déformations obtenues dans le cadre de la mécanique élastique, de la distance Cu-O. Ces observations nous ont permis d'émettre des hypothèses pour expliquer ce qui se passait au niveau atomique lors des différentes sollicitations. Nous nous sommes pour cela appuyés sur des résultats de modélisations de phonons publiés lors de l'étude de l'expansion thermique négative de la cuprite. Il est vraisemblable, au vu de ces derniers, que seule la composante hydrostatique modifie la longueur de la liaison Cu-O expliquant ainsi la dépendance de la fréquence RQN à la contrainte observée expérimentalement.

Au cours du chapitre 3, nous nous sommes attachés à montrer l'applicabilité de la piézospectroscopie à la mesure de contrainte, voire de champ de contraintes, dans des élastomères. Nous avons donc à l'aide d'une expérience de compression œdométrique démontré, sans faire aucune hypothèse sur les propriétés mécaniques de la cuprite, que l'on pouvait utiliser la fréquence RQN du Cu_2O pour mesurer la composante hydrostatique des contraintes internes d'un polymère. Nous avons de plus établi que la sensibilité à la contrainte de notre méthode est à l'heure actuelle de ± 5 MPa, valeur pouvant certainement être améliorée et permettant des mesures imposant des sollicitations complexes de plusieurs dizaines de MPa.

Enfin l'expérience de contact que nous avons développée a quant à elle clairement montré la possibilité de cartographier des champs de contrainte hétérogènes en utilisant une antenne de surface nous libérant ainsi des contraintes spatiales imposées par l'utilisation d'un solénoïde. Ces résultats sont très encourageants pour envisager une application de cette technique dans les milieux académiques et industriels. De plus de nombreuses pistes d'amélioration du dispositif de mesure RQN existent.

En conclusion, nous avons au cours de cette thèse développé la piézospectroscopie RQN qui permet la mesure, locale et sans contact, de champs de contraintes hétérogènes, dans des matériaux opaques en utilisant du Cu_2O comme charge dans les élastomères.

Entrées bibliographiques

- [1] B. Han and J. Ou, "Embedded piézoresistive cement-based stress/strain sensor," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 138, no. 2, pp. 294–298, Aug. 2007.
- [2] J. S. Leng, D. Winter, R. A. Barnes, G. C. Mays, and G. F. Fernando, "Structural health monitoring of concrete cylinders using protected fibre optic sensors," *Smart Materials and Structures*, vol. 15, no. 2, pp. 302–308, Apr. 2006.
- [3] M. Rajesh, M. Sheeba, and V. P. N. Nampoori, "POF based smart sensor for studying the setting dynamics of cement paste," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 85, p. 012016, Oct. 2007.
- [4] S. J. Antony and D. Chapman, "Probing shear stress distribution within single particle scale inside particulate packing," *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 28, no. 0, pp. 180–188, 2010.
- [5] D. Howell, R. P. Behringer, and C. Veje, "Stress fluctuations in a 2D granular Couette experiment: a continuous transition," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 26, p. 5241, 1999.
- [6] J. Vermant, "Large-scale structures in sheared colloidal dispersions," *Current opinion in colloid & interface science*, vol. 6, no. 5, pp. 489–495, 2001.
- [7] F. Hild and S. Roux, "Digital image correlation: from displacement measurement to identification of elastic properties—a review," *Strain*, vol. 42, no. 2, pp. 69–80, 2006.
- [8] B. Pan, K. Qian, H. Xie, and A. Asundi, "Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review," *Measurement Science and Technology*, vol. 20, no. 6, p. 062001, Jun. 2009.
- [9] B. A. Samuel, M. C. Demirel, and A. Haque, "High resolution deformation and damage detection using fluorescent dyes," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, no. 11, pp. 2324–2327, Nov. 2007.
- [10] J. Rethore, N. Limodin, J.-Y. Buffiere, F. Hild, W. Ludwig, and S. Roux, "Digital volume correlation analyses of synchrotron tomographic images," *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, vol. 46, no. 7, pp. 683–695, Oct. 2011.
- [11] J. H. Eggert, K. A. Goettel, and I. F. Silvera, "Ruby at high pressure. I. Optical line shifts to 156 GPa," *Physical Review B*, vol. 40, no. 8, p. 5724, 1989.
- [12] S. M. F. Asmus and G. Pezzotti, "Analysis of microstresses in cement paste by fluorescence piézospectroscopy," *Physical Review E*, vol. 66, no. 5, Nov. 2002.
- [13] R. Baron, "Pressure Dependence of the NMR Chemical Shifts in Cesium and Rubidium Halides," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 1, p. 173, 1963.
- [14] S. Hayashi and K. Hayamizu, "Effect of spinning on chemical shifts in magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 92, no. 5, p. 2818, 1990.
- [15] S. Hayashi and K. Hayamizu, "Spinning Effect on Magic-Angle-Spinning NMR Spectra of Silicone Rubber," *BCSJ*, vol. 64, no. 4, pp. 1386–1388, avril 1991.
- [16] E. Danieli, J. Perlo, B. Blümich, and F. Casanova, "Small Magnets for Portable NMR Spectrometers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 24, pp. 4133–4135, juin 2010.
- [17] J. Miller and G. Barrall, "Explosives Detection with Nuclear Quadrupole Resonance," *American Scientist*, vol. 93, no. 1, p. 50, 2005.
- [18] T. M. Osán, L. M. C. Cerioni, J. Forguez, J. M. Ollé, and D. J. Pusiol, "NQR: From imaging to explosives and drugs detection," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 389, no. 1, pp. 45–50, Feb. 2007.
- [19] B. H. Suits, A. N. Garroway, J. B. Miller, and K. L. Sauer, "14N magnetic resonance for materials detection in the field," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 24, no. 2–3, pp. 123–136, Sep. 2003.
- [20] T. Kushida, G. B. Benedek, and N. Bloembergen, "Dependence of the Pure Quadrupole Resonance Frequency on Pressure and Temperature," *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 5, pp. 1364–1377, décembre 1956.

- [21] G. C. Gillies and R. J. C. Brown, "Temperature and Pressure Dependence of ^{35}Cl Nuclear Quadrupole Resonance in BiCl_3 ," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 51, no. 14, pp. 2290–2291, 1973.
- [22] R. G. Graham, J. S. Lord, P. C. Riedi, Y. Yamada, H. Nakamura, and K. Yoshimura, "Pressure dependence of the NQR of YbInCu_4 ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 104–107, Part 1, pp. 641–642, février 1992.
- [23] K. Fujiwara *et al.*, "Cu-NQR of CeCu_2Si_2 under high pressure," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 391, no. 1, p. 012012, Dec. 2012.
- [24] R. Kobayashi *et al.*, "Development of nuclear magnetic and quadrupole resonance spectroscopy under 10 GPa class pressure," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 215, no. 1, p. 012183, Mar. 2010.
- [25] N. E. Ainbinder, A. S. Azheganov, A. V. Danilov, and N. K. Shestakova, "Application of the NQR method for studying polymer materials," *Journal of Molecular Structure*, vol. 345, pp. 105–112, février 1995.
- [26] H. Fukazawa *et al.*, "Manometer extension for high pressure measurement: Nuclear quadrupole resonance study of Cu_2O with a modified Bridgman anvil cell up to 10 GPa," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, p. 015106, Jan. 2007.
- [27] A. P. Reyes, E. T. Ahrens, R. H. Heffner, P. C. Hammel, and J. D. Thompson, "Cuprous oxide manometer for high-pressure magnetic resonance experiments," *Review of Scientific Instruments*, vol. 63, no. 5, pp. 3120–3122, May 1992.
- [28] N. Yamatoji *et al.*, "High Pressure ^{63}Cu Nuclear Quadrupole Resonance Measurements in Cu_2O up to 10 GPa Using Modified Bridgman Anvil Cell," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 76, no. Suppl.A, pp. 114–115, Jan. 2007.
- [29] K. Kitagawa *et al.*, "Space efficient opposed-anvil high-pressure cell and its application to optical and NMR measurements up to 9 GPa," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 79, no. 2, p. 024001, 2010.
- [30] H. Fukazawa, K. Hirayama, T. Yamazaki, Y. Kohori, and T. Matsumoto, "Evaluation of Pressure Transmitting Media by ^{63}Cu -NQR of Cu_2O ," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 76, no. 12, p. 125001, décembre 2007.
- [31] K. Hirayama, T. Yamazaki, H. Fukazawa, Y. Kohori, N. Takeshita, and T. Matsumoto, "Application of nuclear quadrupole resonance under 10 GPa class pressure at low temperature," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 150, no. 1, p. 012017, Feb. 2009.
- [32] H. G. Lukefahr *et al.*, "Pressure applied to epoxy-potted samples by thermal contraction of the epoxy matrix," *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, no. 10, pp. 3642–3644, Oct. 1996.
- [33] H.-G. Dehmelt and H. Kröger, "Kernquadrupolfrequenzen in festem Dichlorthylen," *Die Naturwissenschaften*, vol. 37, no. 5, pp. 111–112, 1950.
- [34] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures - Volume 1*. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [35] A. Werner and H. D. Hochheimer, "High-pressure x-ray study of Cu_2O and Ag_2O ," *Physical Review B*, vol. 25, no. 9, p. 5929, 1982.
- [36] A. Sanson *et al.*, "Negative thermal expansion and local dynamics in Cu_2O and Ag_2O ," *Physical Review B*, vol. 73, no. 21, Jun. 2006.
- [37] A. Kirfel and K. Eichhorn, "Accurate structure analysis with synchrotron radiation. The electron density in Al_2O_3 and Cu_2O ," *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, vol. 46, no. 4, pp. 271–284, 1990.
- [38] T. Lippmann and J. R. Schneider, "Accurate structure-factor measurements using high-energy synchrotron radiation: a test on cuprite, Cu_2O ," *Journal of applied crystallography*, vol. 33, no. 1, pp. 156–167, 2000.
- [39] W. Schöfer and A. Kirfel, "Neutron powder diffraction study of the thermal expansion of cuprite," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 74, no. 0, pp. s1010–s1012, Dec. 2002.
- [40] H. L. C. Jr and D. Williams, "Zeeman Splitting of Nuclear Quadrupole Levels in Cuprite," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, no. 2, pp. 633–634, Feb. 1960.

- [41] T. Suzuki, "X-Ray Study on the Binding Properties of Cu₂O and Ag₂O Crystals," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 15, no. 11, pp. 2018–2024, Nov. 1960.
- [42] J. Hallberg and R. C. Hanson, "The elastic constants of cuprous oxide," *phys. stat. sol. (b)*, vol. 42, no. 1, pp. 305–310, Jan. 1970.
- [43] M. H. Manghnani, W. S. Brower, and H. S. Parker, "Anomalous elastic behavior in Cu₂O under pressure," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 25, no. 1, pp. 69–76, Sep. 1974.
- [44] G. Torres-Villaseñor, R. Barrio-Paredes, and S. V. Radcliffe, "The mechanical behaviour of cuprous oxide," *J Mater Sci*, vol. 13, no. 10, pp. 2164–2170, Oct. 1978.
- [45] M. Martinez-Clemente, T. Bretheau, and J. Castaing, "Systèmes de glissement au cours de la déformation plastique de Cu₂O," *Journal de Physique*, vol. 37, no. 7–8, pp. 895–899, 1976.
- [46] A. Audouard, J. Castaing, J. P. Riviere, and B. Sieber, "Plastic properties of Cu₂O, mechanical tests and transmission electron microscopy—I. low temperature," *Acta Metallurgica*, vol. 29, no. 8, pp. 1385–1400, août 1981.
- [47] V. V. Sinitsyn *et al.*, "Amorphization of cuprite, Cu₂O, due to chemical decomposition under high pressure," *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 80, no. 11, pp. 704–706, 2004.
- [48] M. Kalliomäki, V. Meisalo, and A. Laisaar, "High pressure transformations in cuprous oxide," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 56, no. 2, pp. K127–K131, décembre 1979.
- [49] K. Reimann and K. Syassen, "Raman scattering and photoluminescence in Cu₂O under hydrostatic pressure," *Physical Review B*, vol. 39, no. 15, p. 11113, 1989.
- [50] C.-L. Liu *et al.*, "Electrical Properties and Behaviors of Cuprous Oxide Cubes under High Pressure," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 13, pp. 7001–7003, juillet 2012.
- [51] P. Cortona and M. Mebarki, "Cu₂O behavior under pressure: an ab initio study," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 4, p. 045502, 2011.
- [52] K. Liu *et al.*, "Pressure-Induced Cubic-to-Hexagonal Phase Transition in Cu₂O," *Chinese Physics Letters*, vol. 31, no. 11, p. 117701, Nov. 2014.
- [53] L. H. N. Rimmer, M. T. Dove, B. Winkler, D. J. Wilson, K. Refson, and A. L. Goodwin, "Framework flexibility and the negative thermal expansion mechanism of copper(I) oxide Cu₂O," *Physical Review B*, vol. 89, no. 21, Jun. 2014.
- [54] M. T. Dove and H. Fang, "Negative thermal expansion and associated anomalous physical properties: review of the lattice dynamics theoretical foundation," *Reports on Progress in Physics*, vol. 79, no. 6, p. 066503, Jun. 2016.
- [55] R. Sternheimer, "Shielding and Antishielding of Nuclear-Quadrupole Moments," *Z. Naturforsch. Sect. A-J. Phys. Sci.*, vol. 41, no. 1–2, pp. 24–36, Feb. 1986.
- [56] B. Effenberger *et al.*, "Determination of the spectroscopic quadrupole moments of ³³As and ²⁹Cu," *Zeitschrift für Physik A Atoms and Nuclei*, vol. 309, no. 1, pp. 77–81, 1982.
- [57] P. Pyykkö, "Spectroscopic nuclear quadrupole moments," *Molecular Physics*, vol. 99, no. 19, pp. 1617–1629, 2001.
- [58] P. Vingerhoets *et al.*, "Nuclear spins, magnetic moments, and quadrupole moments of Cu isotopes from N = 28 to N = 46 : Probes for core polarization effects," *Physical Review C*, vol. 82, no. 6, Dec. 2010.
- [59] R. T. Santiago, T. Q. Teodoro, and R. L. A. Haiduke, "The nuclear electric quadrupole moment of copper," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 23, p. 11590, 2014.
- [60] P. K. Babu and J. Ramakrishna, "³⁵Cl NQR Studies of Bismuth Trichloride," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 52, no. 8–9, pp. 614–620, 2014.
- [61] R. G. Graham, P. C. Riedi, and B. M. Wanklyn, "Pressure dependence of the electric field gradient at the ⁶³Cu nucleus of Cu₂O and CuO; implications for the analysis of NQR measurements on high T_c superconductors," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 3, no. 1, p. 135, Jan. 1991.
- [62] H. W. de Wijn and J. L. de Wildt, "Temperature Dependence of Nuclear Quadrupole Resonance in Cuprous Oxide," *Phys. Rev.*, vol. 150, no. 1, pp. 200–201, Oct. 1966.
- [63] H. Bayer, "Zur Theorie der Spin-Gitterrelaxation in Molekülkristallen," *Z. Physik*, vol. 130, no. 2, pp. 227–238.

- [64] P. W. Bridgman, "The Compression of Twenty-One Halogen Compounds and Eleven Other Simple Substances to 100,000 kg/cm²," *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, vol. 76, no. 1, p. 1, 1945.
- [65] P. J. Prado and R. L. Armstrong, "Uniaxial pressure effects in the cubic phase of K₂O₅Cl₆," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 8, no. 30, p. 5621, 1996.
- [66] R. C. Zamar and A. H. Brunetti, "Uniaxial stress dependence of the nuclear quadrupole resonance frequency of ³⁵Cl in NaClO₃," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 3, no. 14, p. 2401, 1991.
- [67] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [68] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Herzig, "First-principles calculation of the electric field gradient of Li₃N," *Physical review letters*, vol. 54, no. 11, p. 1192, 1985.
- [69] P. Blaha, P. Sorantin, C. Ambrosch, and K. Schwarz, "Calculation of the electric field gradient tensor from energy band structures," *Hyperfine Interact*, vol. 51, no. 1–4, pp. 917–923, Jun. 1989.
- [70] P. Blaha, K. Schwarz, and P. Novák, "Electric field gradients in cuprates: Does LDA+U give the correct charge distribution?," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 101, no. 5, pp. 550–556, Jan. 2005.
- [71] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 3, pp. 943–954, juillet 1991.
- [72] H. Haas and J. G. Correia, "EFG calculations for Cu₂ + compounds," *Hyperfine Interact*, vol. 176, no. 1–3, pp. 9–13, Apr. 2007.
- [73] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, Nov. 1964.
- [74] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [75] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, Jan. 1993.
- [76] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, avril 1993.
- [77] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 3, pp. 1040–1046, Jan. 1996.
- [78] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, G. K. H. Madsen, and D. Kvasnicka, "WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," *Vienna University of Technology*, 2001.
- [79] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 64, no. 19, p. 195134, Oct. 2001.
- [80] K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, "Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences," *Computer Physics Communications*, vol. 147, no. 1–2, pp. 71–76, Aug. 2002.
- [81] K. Schwarz, "DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 176, no. 2, pp. 319–328, Dec. 2003.
- [82] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 259–273, Oct. 2003.
- [83] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, no. 8, pp. 6388–6392, Mar. 1991.
- [84] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. . Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, no. 1, pp. 15–20, Mar. 2000.
- [85] J. C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential," *Physical Review*, vol. 51, no. 10, pp. 846–851, May 1937.
- [86] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, pp. 3060–3083, Oct. 1975.

- [87] F. Tran and P. Blaha, "Implementation of screened hybrid functionals based on the Yukawa potential within the LAPW basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 23, p. 235118, juin 2011.
- [88] F. Tran, P. Blaha, M. Betzinger, and S. Blügel, "Comparison between exact and semilocal exchange potentials: An all-electron study for solids," *Physical Review B*, vol. 91, no. 16, Apr. 2015.
- [89] F. Birch, "Finite Elastic Strain of Cubic Crystals," *Physical Review*, vol. 71, no. 11, pp. 809–824, Jun. 1947.
- [90] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 30, no. 9, p. 244, Sep. 1944.
- [91] T. Bretheau, B. Pellissier, and B. Sieber, "Plastic properties of Cu₂O, mechanical tests and transmission electron microscopy—II. High temperature," *Acta Metallurgica*, vol. 29, no. 9, pp. 1617–1629, Sep. 1981.
- [92] P. A. Korzhavyi and B. Johansson, *Literature review on the properties of cuprous oxide Cu₂O and the process of copper oxidation*. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, 2011.
- [93] J. D. Eshelby, "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems," *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 241, no. 1226, pp. 376–396, Aug. 1957.
- [94] C. Frétygny and A. Chateaminois, "Solution for the elastic field in a layered medium under axisymmetric contact loading," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, no. 18, p. 5418, 2007.
- [95] E. Barthel, A. Perriot, A. Chateaminois, and C. Frétygny, "Elastic contact to nearly incompressible coatings: Stiffness enhancement and elastic pile-up," *Philosophical Magazine*, Nov. 2006.
- [96] S. K. Sinha and B. J. Briscoe, "Chapter 17 Mechanical properties of thin polymer films within contacts," in *Polymer Tribology*, Imperial College Press, 2009, p. 23.
- [97] E. Gamet, J. P. Chatelon, T. Rouiller, B. Bayard, G. Noyel, and J. J. Rousseau, "Simulation of the contribution of magnetic films on planar inductors characteristics," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 288, pp. 121–129, Mar. 2005.
- [98] S. S. Mohan, M. del Mar Hershenson, S. P. Boyd, and T. H. Lee, "Simple accurate expressions for planar spiral inductances," *IEEE Journal of solid-state circuits*, vol. 34, no. 10, pp. 1419–1424, 1999.
- [99] J. Mispelter, M. Lupu, and A. Briguet, *NMR probeheads for biophysical and biomedical experiments: theoretical principles & practical guidelines*, Second edition. London: Imperial College Press, 2015.

Annexes

A. Dépendance à la température de la fréquence RQN de la cuprite

Dans leur article de 1972 *Reyes et al.* [27] étudient la possibilité d'utiliser la dépendance à la contrainte de la fréquence de résonance quadripolaire du ^{63}Cu dans de l'oxyde de cuivre (I) ν_Q pour mesurer des pressions lors d'expériences de résonance magnétique à hautes pressions. Ils y traitent notamment de la dépendance en température de ν_Q .

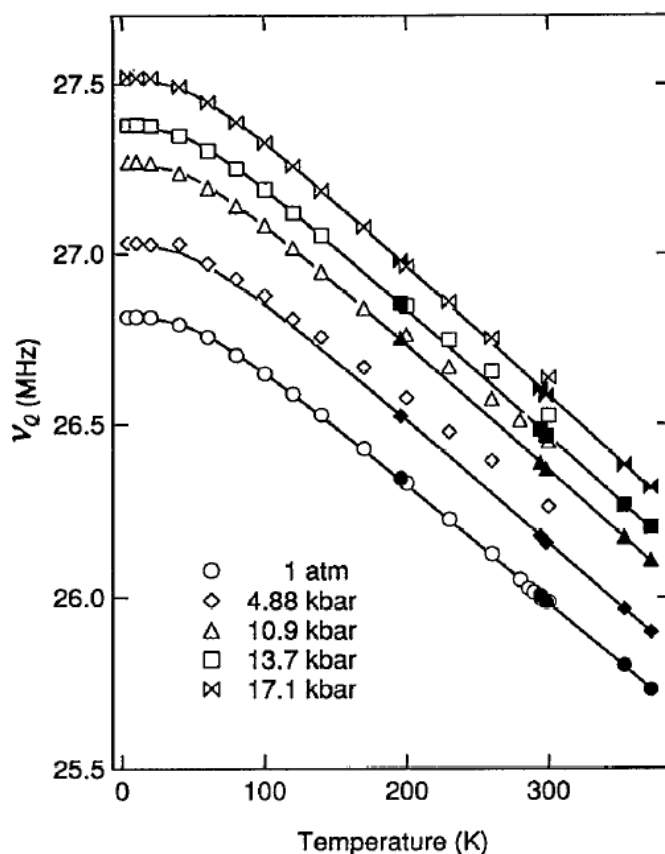


FIG. 1. Temperature dependence of ^{63}Cu quadrupole resonance frequency ν_Q at different loading pressures. The indicated pressures are obtained from the superconducting transition of Pb. Open symbols are raw data uncorrected for thermal effects on cell pressure. Closed symbols are interpolated and extrapolated data from Refs. 7 and 12 where the pressures were determined from liquid media. Solid lines are fits to Eq. (1) for raw data below 100 K and using the data of Ref. 7 above this temperature.

Figure 48 Dépendance à la température de la fréquence RQN du ^{63}Cu dans Cu_2O à différentes contraintes issues de Reyes et al. [27]

On observe qu'au premier ordre la variation de fréquence liée à la pression est indépendante de la variation de température et que cette dernière ($-3,56 \text{ kHz.K}^{-1}$) est au moins dix fois plus importante que la première ($0,35 \text{ kHz.MPa}^{-1}$) par unité. Lors de nos mesures de contrainte hydrostatique nous avons voulu vérifier la valeur de la dépendance de la fréquence à la température sous contrainte. En figure 49, nous présentons la dépendance de la fréquence observé en fonction de la température à 91 MPa de pression et nous mesurons une dépendance de $-3,4 \text{ kHz.K}^{-1}$ ce qui confirme les observations faites par *Reyes et al.*

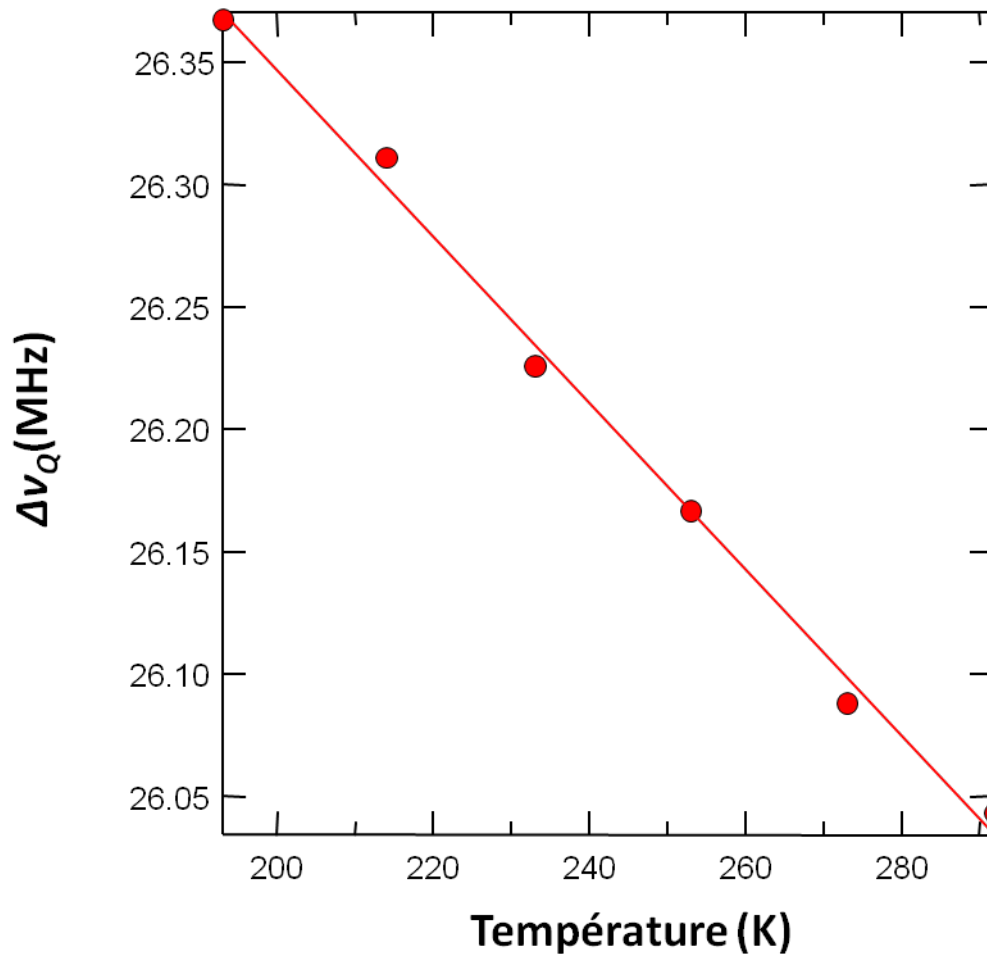


Figure 49 Dépendance à la température de la fréquence RQN du Cu_2O à 91 MPa.

B. Diffractogrammes de Laue des différents cristaux et interprétations

Avant de commencer nos expériences, nous avons voulu vérifier si les orientations qui nous étaient indiquées étaient exactes. Pour cela nous avons choisi d'utiliser la méthode de Laue. Cette méthode basée, sur la diffraction des rayons X par les différents plans cristallins composant l'échantillon, permet de déterminer, s'il est inconnu, le groupe d'espace à la symétrie d'inversion près et de déterminer l'orientation du cristal dans la direction du faisceau. Ainsi en sollicitant en réflexion une des faces polies de chaque échantillon nous avons pu déterminer leurs orientations.

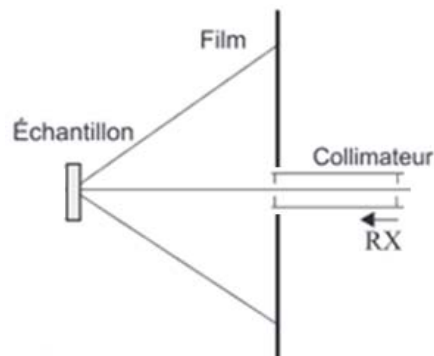


Figure 50 Schéma simplifié décrivant l'acquisition d'un diffractogramme de Laue en réflexion

Pour obtenir le diffractogramme du monocristal d'oxyde de cuivre (I) orienté selon la direction (100), nous avons utilisé une source RX au Molybdène. Nous avons soumis la source RX à 40000 V et 30 mA, utilisé un collimateur 1 point et placé le monocristal à une distance de 5 cm de ce dernier. Nous avons développé le film radiographique après l'avoir exposé pendant 4h45. Nous avons alors obtenu le diffractogramme présenté figure 51.

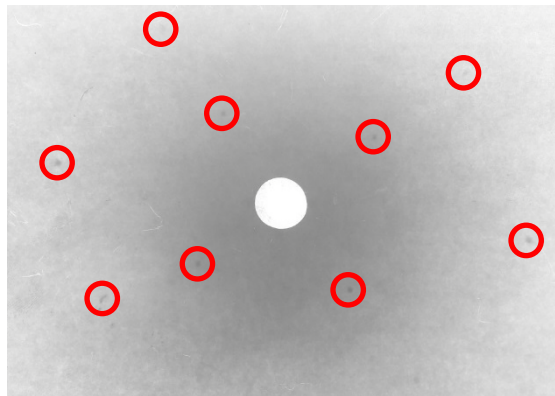


Figure 51 Diffractogramme de Laue du cristal présenté par le fournisseur comme orienté selon (100). Les cercles rouges entourent les taches sombres qui indiquent les directions de l'espace selon lesquelles les rayons X ont été déviés par la structure du cristal.

Sur ce film, on peut observer l'apparition de taches sombres, que nous avons entourées de cercles rouges sur la figure 51, indiquant les directions de l'espace selon lesquelles les rayons X ont été déviés par la structure du cristal. Elles sont caractéristiques de la structure cristalline observée et de son orientation par rapport à la direction du faisceau X.

Nous avons alors relevé les coordonnées des points visibles sur le film. Puis nous avons utilisé un logiciel (OrientExpress 3.4) qui a ajusté le Laue théorique de la cuprite aux tâches relevées sur le film, après que l'on ait entré les paramètres de maille, le groupe d'espace de la cuprite, la distance de la face illuminé au collimateur, et les coordonnées de nos points (cf. figure 52). Les points rouges sont les points relevés et les points bleus les points du Laue théorique.

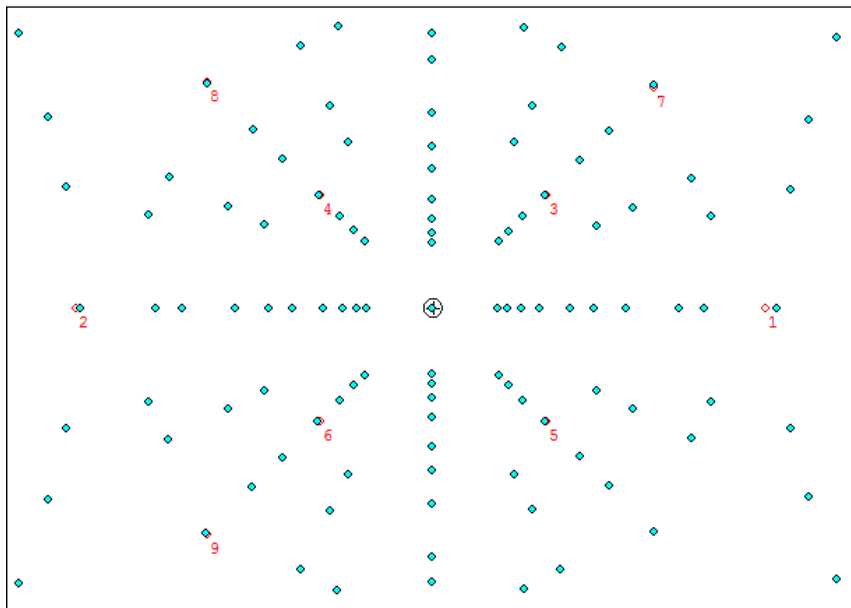


Figure 52 Diffractogramme de Laue théorique de la cuprite cubique (points bleus) ajusté aux points expérimentaux (points rouges).

Nous avons demandé alors demandé l'indexation automatique des points et le logiciel nous a retourné les informations visibles sur la figure 53. Nous voyons alors que la cible, qui indique la direction qui est dans l'axe du faisceau, pointe la direction (100). Le monocristal vendu comme orienté (100) l'est effectivement.

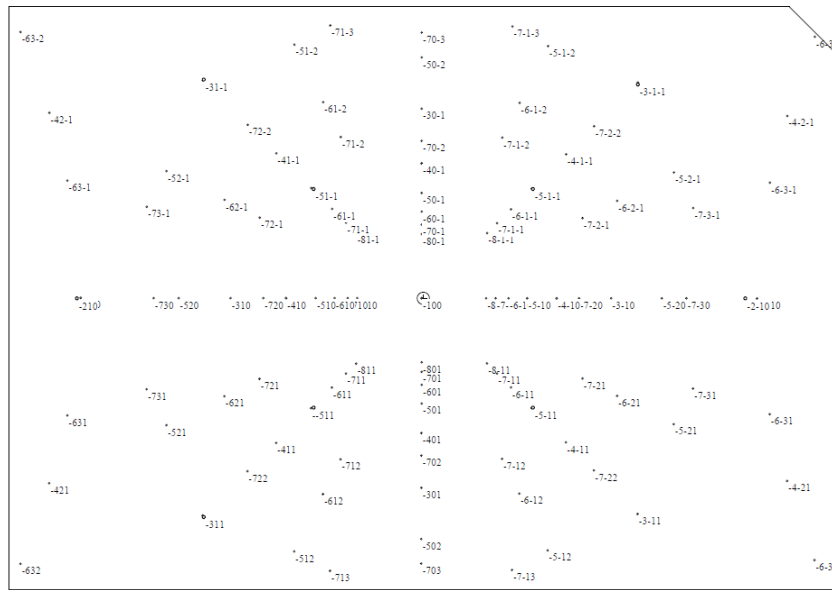


Figure 53 Diffractogramme de Laue théorique de la cuprite cubique indexé après avoir été ajusté aux points expérimentaux mesurés dans le cas de la cuprite présentée par le fournisseur comme orientée (100)

De même nous avons testé les deux autres monocristaux avec les paramètres expérimentaux suivants : temps d'exposition 3h20, collimateur 2 points pour le cristal vendu orienté selon (110) et 4h00, collimateur 1 point pour celui vendu orienté (111). Les résultats sont présentés sur la figure 54 et sur la figure 55.

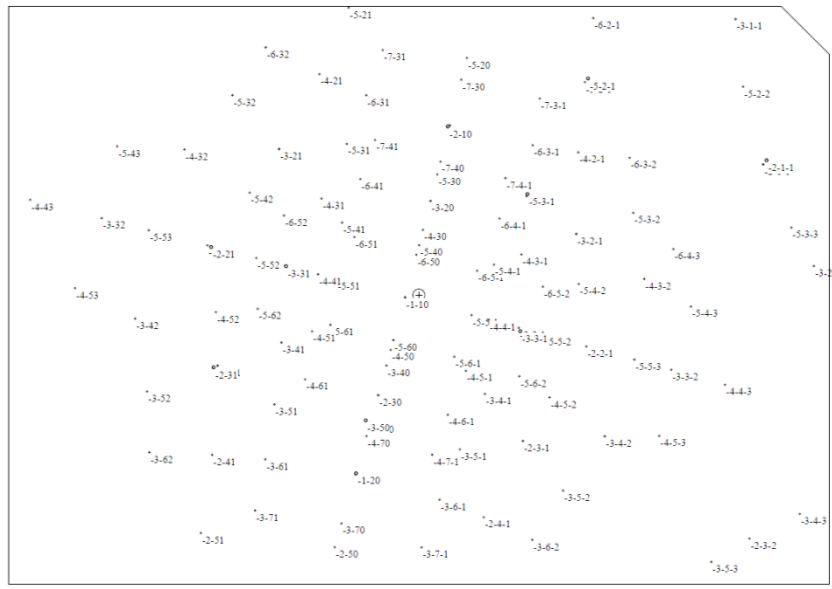


Figure 54 Diffractogramme de Laue théorique de la cuprite cubique indexé après avoir été ajusté aux points expérimentaux mesurés dans le cas de la cuprite présentée par le fournisseur comme orientée (110)



Figure 55 Diffractogramme de Laue théorique de la cuprite cubique indexé après avoir été ajusté aux points expérimentaux mesurés dans le cas de la cuprite présentée par le fournisseur comme orientée (111)

Nous constatons que dans ces deux cas la cible ne tombe pas avec exactitude sur un point ce qui indique que la normale à la face du cristal n'est pas exactement dans une direction cristallographique. Ces écarts restant cependant faible, nous définirons donc la direction des cristaux selon la direction cristallographique la plus proche. Pour le monocristal dit (110), la direction (110) est la plus proche ce qui confirme son appellation. Par contre sur la figure 55, la direction la plus proche de la cible est la direction (211). Le monocristal vendu orienté selon (111) est donc en fait un cristal (211).

En conclusion de ces expériences, nous avons donc montré que nous avons à notre disposition trois monocristaux orientés selon les directions (100), (110) et (211).

C. Mesure de la raideur du montage uni-axial

Pour rappel la raideur est le coefficient de proportionnalité entre la force appliquée et le déplacement qu'elle engendre. Au cours de nos expériences la force appliquée F_{app} et le déplacement δ sont donc enregistrés nous permettant ainsi de remonter à la raideur $k_{mesurée}$:

$$k_{Mesurée} = \frac{F_{app}}{\delta}$$

49

La rigidité du montage expérimental est un point critique car le cube de cuprite ne se déforme que de quelques μm . Il est donc essentiel de vérifier que la raideur du dispositif est supérieure à celle du monocristal étudié.

Afin de nous affranchir au maximum des problèmes de raideur de notre machine lors des mesures en compression, nous avons placé un capteur de déplacement au plus près de l'échantillon. Celui-ci est fixé sur les pannes en céramiques comme illustré sur la figure 56. De cette façon, nous ne mesurons la déformation que de ce qui est compris entre le support du miroir et le support de la fibre optique, c'est-à-dire la compression des portions de pannes en céramiques compris entre les deux supports, le poinçonnement du scotch de cuivre par le cristal, l'indentation de la surface de la panne par ce dernier et bien sur la déformation du cristal qui est la grandeur recherchée (cf. figure 57).

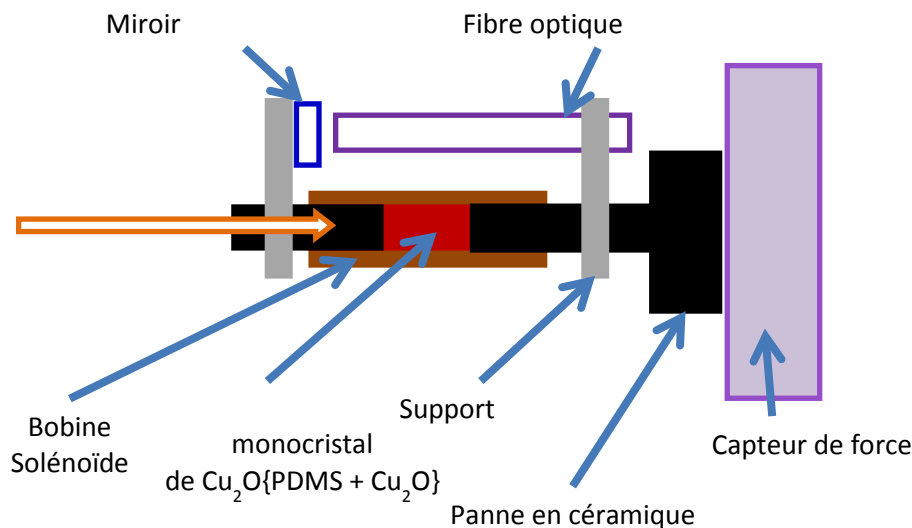


Figure 56 Schéma descriptif de la zone de compression

La taille du contact entre l'échantillon et la machine ne variant pas au cours de l'essai de compression, les raideurs mise en jeu sont cependant constantes au cours du chargement. Nous pouvons donc mesurer la raideur de l'ensemble {panne + scotch de cuivre} à l'aide d'un corps d'épreuve de raideur connue et de dimensions très proches de celles de notre échantillon de Cu_2O .

Pour mesurer la raideur de la machine dans des conditions représentatives de celles de nos expériences, nous avons réalisé un corps d'épreuve sous la forme d'un cube en acier des dimensions des monocristaux, afin de reproduire notamment les conditions d'indentation.

Le module d'Young de l'acier étant connu, nous pourrions déterminer $k_{Machine}$ en utilisant l'équation 50 lors de la compression de ce cube.

$$\frac{1}{k_{Machine}} = \frac{1}{k_{Mesurée}} - \frac{1}{k_{Acier}}$$

50

Le bloc d'acier utilisé a un module de $220 \text{ GPa} \pm 22 \text{ GPa}$, une surface de 3.88 mm^2 et une longueur de $3,51 \text{ mm}$. Sa raideur est donc:

$$k_{Acier} = 2,43.10^8 \pm 0,243.10^8 \text{ N.m}^{-1}$$

Sachant que dans la littérature le module de Cu_2O est de l'ordre de 30 GPa ([43], [42]), nous pouvons évaluer la rigidité du monocristal à

$$k_{Cu_2O} = 4,00.10^7 \text{ N.m}^{-1}$$

sachant que la surface d'appui est de 4 mm^2 et que le parallélépipède a une longueur de 3 mm .

1) Mesure de la raideur machine avec le capteur de déplacement M et les pannes en céramiques

La figure 57 représente une courbe typique force/déplacement. On remarque que celle-ci a deux parties distinctes. La première est non linéaire et liée à la mise en place de l'échantillon et en particulier aux effets de poinçonnement du scotch de cuivre par le corps d'épreuve en acier. La deuxième, linéaire, caractérise la raideur élastique du système. C'est sur cette deuxième partie de courbe que nous effectuons notre mesure de raideur

La raideur mesurée avec le cube en acier est $k_{MPC+Acier} = 3,04.10^7 \pm 3,41.10^5 \text{ N.m}^{-1}$. La raideur correspondante de notre machine avec les pannes en céramiques et le scotch de cuivre est donc

$$k_{MPC} = 3,47.10^7 \pm 1,09.10^6 \text{ N.m}^{-1}$$

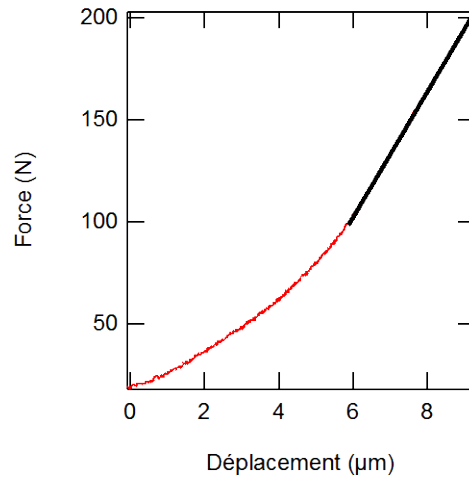


Figure 57 Tracé de la force en fonction du déplacement lors de la compression d'un corps d'épreuve en acier avec les pannes en céramique. La mesure de raideur est effectuée sur la partie linéaire de la courbe.

2) Mesure de la raideur avec les pannes en acier

Pour le besoin ponctuel des mesures de module d'Young, nous avons voulu utiliser des pannes en acier afin d'en améliorer la précision, la contrainte sur la nature non conductrice des pannes n'ayant plus lieu d'être. Expérimentalement, la raideur mesurée lors de la compression du corps d'épreuve en acier est de $k_{MPA+Acier} = 4,42.10^7 \pm 1,51.10^6 \text{ N.m}^{-1}$

En utilisant l'équation 50 on trouve alors :

$$k_{MPA} = 5,41.10^7 \pm 3,81.10^6 \text{ N.m}^{-1}$$

Notre montage avec ses pannes en acier a une raideur un peu plus élevée de celle de nos échantillons de cuprite. Cette raideur, couplée à une mise en place expérimentale plus lourde et donc difficilement applicable en routine, va nous permettre de mesurer la raideur de nos échantillons et d'avoir accès à la valeur de leur module d'Young.

3) Déterminations des modules d'Young selon les différentes directions

La raideur de l'outil ayant été déterminé, on peut maintenant s'intéresser à la valeur de la raideur de l'oxyde de cuivre (I) en fonction de la direction de la sollicitation. Expérimentalement, les raideurs mesurées sont (cf. figure 58) :

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{M+(100)} = 1,82.10^7 \pm 2,50.10^5 \text{ N.m}^{-1} \\ k_{M+(110)} = 2,25.10^7 \pm 5,00.10^4 \text{ N.m}^{-1} \\ k_{M+(211)} = 2,44.10^7 \pm 6,5.10^5 \text{ N.m}^{-1} \end{array} \right.$$

La raideur de chaque échantillon est donc, ensuite, obtenue en utilisant la relation 51 qui est très proche de l'équation 50 :

$$\frac{1}{k_{\text{Échantillon}}} = \frac{1}{k_{\text{Mesurée}}} - \frac{1}{k_{\text{Machine}}}$$

51

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{(100)} = 2,74.10^7 \pm 1,55.10^6 \text{ N.m}^{-1} \\ k_{(110)} = 3,84.10^7 \pm 2,08.10^6 \text{ N.m}^{-1} \\ k_{(211)} = 4,44.10^7 \pm 4,72.10^6 \text{ N.m}^{-1} \end{array} \right.$$

M + (100) :

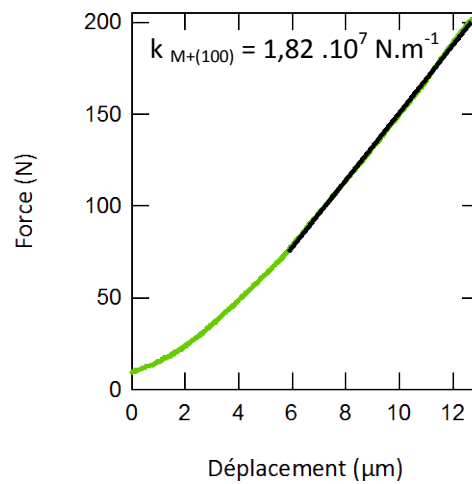


Figure 58 Tracé des courbes Force-Déplacement pour l'échantillon (100)

D. Instrumentation pour mesurer un spectre RQN

Dans cette annexe nous allons nous intéresser aux outils nécessaires à la mesure d'un spectre RQN.

1) Le spectromètre et le filtre

Le spectromètre nous permet de générer un signal d'excitation à une fréquence fixée par l'utilisateur, appelée porteuse, précise au hertz près. Ce signal, de par sa durée finie, va exciter une gamme de fréquence autour de la fréquence porteuse. Une fois le matériau excité, le spectromètre va enregistrer la réponse du matériau ; qui est qualifié de résonante car oscillante et maximale lorsque la fréquence d'excitation est égale à la fréquence propre d'absorption (ici la fréquence RQN) du matériau.

Pour choisir notre spectromètre, plusieurs critères ont été étudiés. Connaissant la fréquence de résonance de notre matériau qui est de 25,994 MHz à 25°C, et sachant que nous voulions être capables de délivrer un dispositif de laboratoire léger, nous avons décidé d'utiliser un LapNMR de Tecmag qui peut travailler sur la gamme 0,1 à 125 MHz tout en étant peu encombrant.

À l'entrée de réception du signal nous avons ajouté un filtre de bande passante 25 – 35 MHz de chez Minicircuits et de référence SIF-30+ afin de réduire le bruit et améliorer ainsi le rapport signal sur bruit.

2) L'amplificateur et le duplexeur

Le rôle de l'amplificateur est d'amplifier l'excitation radio-fréquence fournie en sortie du spectromètre pour lui conférer suffisamment de puissance en entrée du dispositif d'adaptation d'impédance. Nous avons choisi le RF Pulse Amplifier modèle BT00250 Alpha-S 250W (Tomco, USA) sur la gamme 0,1 à 30 MHz. Il s'est avéré par la suite que cet amplificateur était trop puissant pour nos besoins. Nous utilisons en effet une puissance d'environ 7W ce qui n'est nullement un problème.

En ce qui concerne le duplexeur, son rôle est de guider le signal d'excitation vers la sonde et l'échantillon et de rediriger le signal de résonance vers le récepteur du spectromètre. Notre fréquence de travail (25,994 MHz) doit être dans la zone d'activité du duplexeur. Nous avons donc choisi de travailler avec le duplexeur 14-30 MHz de NMR Service.

3) La bobine

Comme nous l'avons vu au chapitre précédant, il y a une levée de dégénérescence partielle des niveaux énergétiques du cuivre à cause de l'interaction quadripolaire. La loi de Planck lie la fréquence RQN ν_{RQN} à cet écart énergétique : $\Delta E_{RQN} = h\nu_{RQN}$. Pour exciter le cuivre il faut donc créer un

champ magnétique à la fréquence correspondant à cet écart énergétique. Pour générer un champ magnétique à une fréquence donnée, le dispositif le plus commun est une boucle d'induction parcourue par un courant alternatif à cette même fréquence. De plus pour exciter de manière homogène notre matériau, il nous faut un champ magnétique le plus homogène possible. La géométrie la plus simple et la plus facile à réaliser expérimentalement permettant de répondre à cet objectif est le solénoïde.

Une fois le cuivre de notre échantillon excité et l'arrêt du signal d'excitation, le processus de relaxation commence. La précession du moment de spin global entraîne la création d'un champ magnétique. Le moyen le plus simple pour mesurer la fréquence d'un champ magnétique est de placer une bobine d'induction dans le champ et de mesurer la fréquence du courant qui y est induit. C'est pourquoi il est classique, comme nous l'avons fait, d'utiliser la même bobine en émission et en réception.

Pour avoir le meilleur rapport signal sur bruit possible il faut que le volume occupé par l'échantillon à l'intérieur de la bobine soit maximum et donc que la bobine soit dimensionnée au plus près. Cependant, comme il est souhaitable que la bobine ne soit pas déformée lors de la compression de l'échantillon, nous devons la positionner au tour des pannes et donc prendre un diamètre de bobine légèrement plus grand que le diamètre de celles-ci. Ainsi nos bobines ont 10 spires, mesurent 1cm, avec un diamètre de 0,535cm (diamètre des pannes 0,48 cm). Elles ont une inductance théorique de 230 nH si on calcule leur impédance avec la formule de Nagaoka (cf. équation 52) :

$$L = K \frac{(\pi n D)^2}{1000} l$$

52

Formule de l'impédance d'un solénoïde

avec L en μ Henry, l est la longueur de la bobine en cm, n est la densité de spire ($n = \frac{N}{l}$ avec N le nombre de spire), D le diamètre en cm et K qui est un pré-facteur dont la valeur dépend de la géométrie (voir à la fin de cette annexe pour la valeur de K).

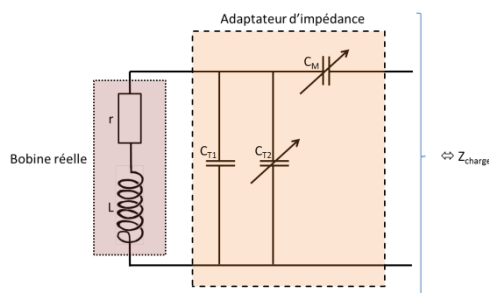
4) L'adaptateur d'impédance

Pour exciter avec le maximum d'efficacité notre échantillon, nous devons transmettre le maximum de puissance à ce dernier. Pour ce faire il faut que l'impédance de notre sonde soit égale à celle de notre amplificateur et à celle de notre récepteur. Ces derniers ont par construction une impédance de 50 Ω . Cependant notre sonde, sans adaptateur d'impédance, n'est qu'une bobine. Son impédance est donc complexe : $Z_{\text{bobine}} = r + jL\omega$, où r est la résistance interne de la bobine, L son inductance et ω la fréquence du courant circulant dans la bobine. Ainsi, on voit bien que si rien n'est ajouté il n'existe qu'une fréquence où $Z_{\text{bobine}} = 50\Omega$, qui n'est pas forcément la fréquence à laquelle nous voulons travailler. C'est donc le rôle de l'adaptateur d'impédance de faire en sorte qu'à la

fréquence de travail ω , $Z_{\text{sonde}}=Z_{\text{amplificateur}}=Z_{\text{récepteur}}$. Ainsi, adapter en impédance garantit que la forme du signal ne sera pas modifiée par le circuit.

Pour adapter en impédance, un composant qui a une impédance complexe il faut d'autres composants avec une impédance complexe. En effet, on pourrait imaginer utiliser des résistances variables, cependant on ne pourrait alors qu'augmenter le module de l'impédance du circuit ce qui limiterait les fréquences de travail disponibles. De plus, augmenter la résistance implique d'augmenter le bruit thermique et donc la réduction de la qualité du signal. On peut alors choisir d'utiliser une autre bobine ou un condensateur ($Z_{\text{condensateur idéal}}=1/(jC\omega)$). Afin d'éviter des problèmes liés au couplage des bobines entre elles nous avons préféré utiliser des condensateurs. Nous avons donc fabriqué des circuits RLC avec des condensateurs variables pour s'adapter aux différentes fréquences de travail.

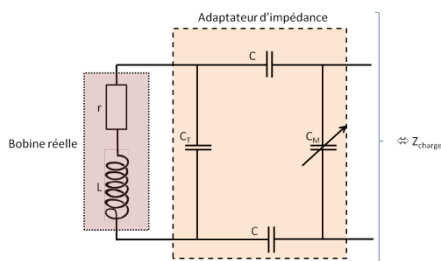
Nous avons utilisé deux modèles décrits dans l'ouvrage de Mispelter [99]. Bien que différents dans la forme, ces deux montages sont équivalents en terme de résultat. Dans la Figure 59 on peut voir le montage utilisé pour l'adaptateur d'impédance de la sonde sous contrainte. Nous avons utilisé des capacités variables en polyflon et en céramique. Dans la Figure 60 on peut voir le montage sensiblement différent utilisé pour l'adaptateur d'impédance manuel de la sonde de référence (sans contrainte). Nous avons utilisé des capacités variables à air. L'avantage de ce circuit par rapport au précédent est qu'il est équilibré par symétrie.[99]



- $C_M = 28-63$ pF Polyflon (Condensateur Téflon)
- $C_{T1} = 30$ pF ATC (Condensateur céramique)
- $C_{T2} = 5-50$ pF Polyflon (Condensateur Téflon)

$$Z_{\text{charge}} = \frac{1 - L(C_M + C_{T1} + C_{T2})\omega^2 + jr(C_M + C_{T1} + C_{T2})\omega}{-rC_M(C_{T1} + C_{T2})\omega^2 + jC_M\omega(1 - L(C_{T1} + C_{T2})\omega^2)}$$

Figure 59 (À gauche) Schéma électrique de la sonde adaptée en impédance : bobine + adaptateur d'impédance. r désigne la résistance interne de la bobine ($<1\Omega$) ; L représente l'inductance de la bobine utilisé (entre 250 à 300 nH), C_{Tx} et C_M sont les valeurs de capacités variables ou non utilisées pour fabriquer l'adaptateur d'impédance. (À droite) Valeurs des condensateurs utilisés, leur fabricant et la formule de l'impédance du montage.



- $C_M = 5-60$ pF Vishay (Condensateur à air)
- $C_T = 15-180$ pF Vishay (3 Condensateurs à air)
- $C = 5-60$ pF Vishay (Condensateur à air)

$$Z_{\text{charge}} = \frac{2(1 - LC_T\omega^2) + j(r(C + 2C_T)\omega + LC\omega^2)}{-rCC_T\omega^2 + jC\omega(1 - LC_T\omega^2)}$$

Figure 60 (À gauche) Schéma électrique de la sonde adaptée en impédance : bobine + adaptateur d'impédance. r désigne la résistance interne de la bobine ($<1\Omega$) ; L représente l'inductance de la bobine utilisé (entre 250 à 300 nH), C_T et C_M sont les valeurs de capacités variables utilisées pour fabriquer l'adaptateur d'impédance, C est la valeur des deux capacités fixes du montage. (À droite) Valeurs des condensateurs utilisés, leur fabricant et la formule de l'impédance du montage.

5) L'analyseur de réseau

Pour vérifier si un circuit est adapté en impédance, on peut utiliser un analyseur de réseau. Ce dernier va envoyer dans le circuit une puissance de 1mW à chaque fréquence qu'il va tester. Puis il mesure la puissance réfléchiée et calcule l'atténuation en dBm qui est définie comme suit :

$$dBm = 10 \log_{10} \left(\frac{P_{\text{réfléchiée}}}{1mW} \right)$$

53

Définition du dBm

Si notre circuit est adapté en impédance à la fréquence de travail alors son atténuation est supérieure en valeur absolue à 0 car la puissance est transmise et n'est pas réfléchiée à son entrée. La valeur limite que nous avons fixée à partir de laquelle nous considérons qu'il y a adaptation d'impédance est de -35dBm ; ce qui correspond à un rapport $P_{\text{réfléchiée}}/1mW=3.10^{-4}$ soit moins de 1/1000 du signal est réfléchi. L'analyseur de réseau que nous avons choisi est le MiniVNA Tiny de chez RadioSolution qui peut être utilisé dans la gamme de 1 MHz à 30 GHz.

6) Table des coefficients de Nagaoka

D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K	D/I	K
0.00	1.00000	0.25	0.90165	0.50	0.81814	0.75	0.74776	1.00	0.68842	2.50	0.47186	5.00	0.31983	17.5	0.13643		
0.01	0.99577	0.26	0.89803	0.51	0.81508	0.76	0.74519	1.05	0.67770	2.60	0.46257	5.50	0.30150	18.0	0.13363		
0.02	0.99156	0.27	0.89444	0.52	0.81205	0.77	0.74264	1.10	0.66731	2.70	0.45369	6.00	0.28541	18.5	0.13096		
0.03	0.98738	0.28	0.89087	0.53	0.80904	0.78	0.74010	1.15	0.65726	2.80	0.44518	6.50	0.27115	19.0	0.12841		
0.04	0.98322	0.29	0.88732	0.54	0.80605	0.79	0.73758	1.20	0.64753	2.90	0.43702	7.00	0.25841	19.5	0.12596		
0.05	0.97909	0.30	0.88380	0.55	0.80308	0.80	0.73508	1.25	0.63809	3.00	0.42920	7.50	0.24695	20.0	0.12361		
0.06	0.97499	0.31	0.88030	0.56	0.80012	0.81	0.73259	1.30	0.62895	3.10	0.42169	8.00	0.23658	22.0	0.11513		
0.07	0.97090	0.32	0.87683	0.57	0.79719	0.82	0.73013	1.35	0.62009	3.20	0.41447	8.50	0.22715	24.0	0.10784		
0.08	0.96685	0.33	0.87338	0.58	0.79428	0.83	0.72767	1.40	0.61149	3.30	0.40752	9.00	0.21853	26.0	0.10150		
0.09	0.96281	0.34	0.86995	0.59	0.79139	0.84	0.72524	1.45	0.60314	3.40	0.40084	9.50	0.21062	28.0	0.09593		
0.10	0.95881	0.35	0.86654	0.60	0.78852	0.85	0.72282	1.50	0.59505	3.50	0.39440	10.0	0.20332	30.0	0.09100		
0.11	0.95482	0.36	0.86316	0.61	0.78567	0.86	0.72042	1.55	0.58718	3.60	0.38819	10.5	0.19658	32.0	0.08659		
0.12	0.95087	0.37	0.85980	0.62	0.78284	0.87	0.71803	1.60	0.57954	3.70	0.38220	11.0	0.19031	34.0	0.08263		
0.13	0.94693	0.38	0.85646	0.63	0.78003	0.88	0.71566	1.65	0.57212	3.80	0.37642	11.5	0.18448	36.0	0.07905		
0.14	0.94303	0.39	0.85315	0.64	0.77724	0.89	0.71331	1.70	0.56490	3.90	0.37083	12.0	0.17904	38.0	0.07580		
0.15	0.93914	0.40	0.84985	0.65	0.77447	0.90	0.71097	1.75	0.55788	4.00	0.36543	12.5	0.17394	40.0	0.07282		
0.16	0.93528	0.41	0.84658	0.66	0.77171	0.91	0.70865	1.80	0.55106	4.10	0.36021	13.0	0.16916	50.0	0.06110		
0.17	0.93145	0.42	0.84334	0.67	0.76898	0.92	0.70634	1.85	0.54441	4.20	0.35515	13.5	0.16467	60.0	0.05285		
0.18	0.92764	0.43	0.84011	0.68	0.76626	0.93	0.70405	1.90	0.53795	4.30	0.35025	14.0	0.16043	70.0	0.04670		
0.19	0.92385	0.44	0.83691	0.69	0.76356	0.94	0.70177	1.95	0.53165	4.40	0.34550	14.5	0.15643	80.0	0.04192		
0.20	0.92009	0.45	0.83372	0.70	0.76089	0.95	0.69951	2.00	0.52551	4.50	0.34090	15.0	0.15265	90.0	0.03810		
0.21	0.91636	0.46	0.83056	0.71	0.75822	0.96	0.69726	2.10	0.51370	4.60	0.33643	15.5	0.14907	100	0.03496		
0.22	0.91264	0.47	0.82742	0.72	0.75558	0.97	0.69503	2.20	0.50247	4.70	0.33210	16.0	0.14567	200	0.01969		
0.23	0.90895	0.48	0.82431	0.73	0.75296	0.98	0.69281	2.30	0.49178	4.80	0.32789	16.5	0.14244	300	0.01398		
0.24	0.90529	0.49	0.82121	0.74	0.75035	0.99	0.69061	2.40	0.48159	4.90	0.32380	17.0	0.13936	400	0.01095		

E. Aspects pratiques : automatisation du montage, interrupteurs et microcontrôleurs

Notre objectif est de mesurer la variation de fréquence RQN entre une référence et un échantillon sous contrainte. On s'attend donc à ce que la fréquence nécessitant l'adaptation d'impédance change lors de nos mesures sous contraintes. Ainsi pour être sûr que l'adaptation d'impédance reste inchangée (toujours inférieure à -35 dBm) au cours des différentes mesures, nous avons décidé d'automatiser son réglage. Pour ce faire, nous avons utilisé :

- des moteurs pas à pas (Stepmotor 28 BYJ-48 5V DC) contrôlés par un Arduino type UNO pour faire varier les capacités des condensateurs.
- des interrupteurs (401 self cut off TTL [401-430832A]) contrôlés soit par un autre Arduino type UNO soit par une sortie analogique de la carte d'acquisition. Nous les utilisons pour connecter la sonde de l'échantillon avec le spectromètre ou avec l'analyseur de réseau et pour connecter le spectromètre à l'échantillon ou à la référence.

Le logiciel Labview nous a permis d'interfacer l'ensemble des éléments du montage et de séquencer leur utilisation.

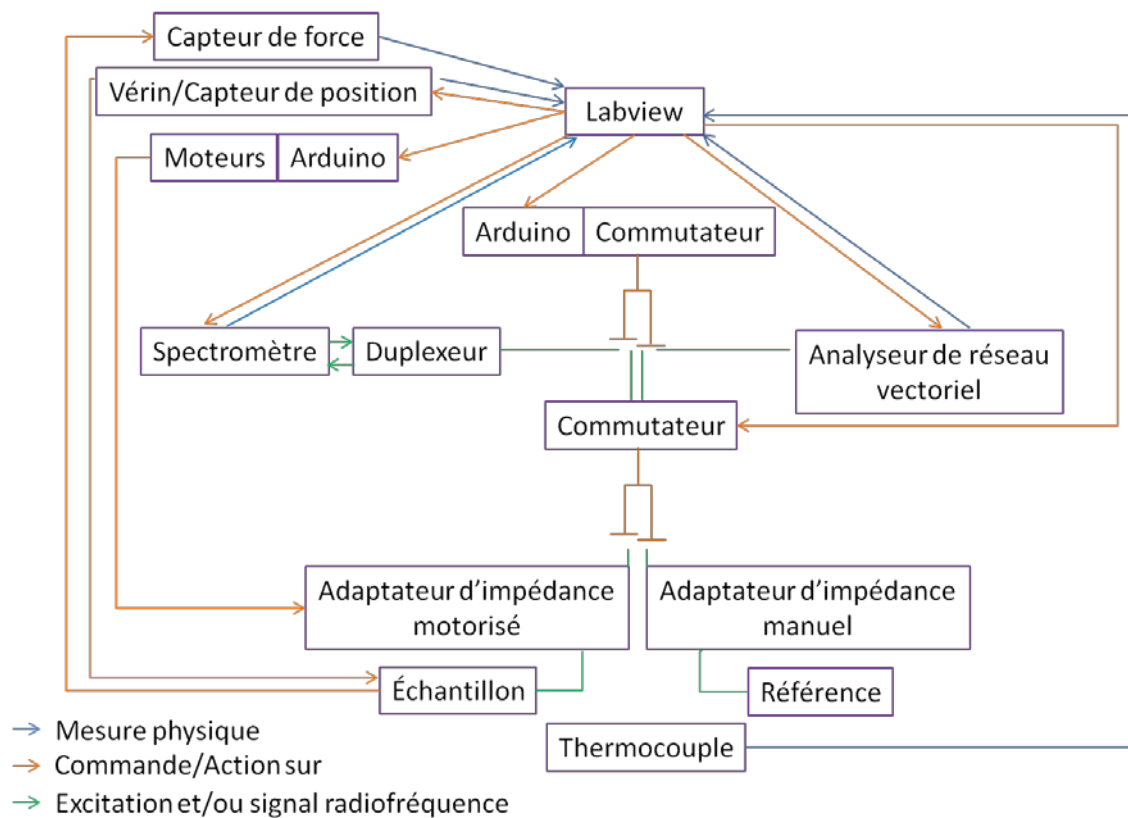


Figure 61 Schéma fonctionnel commun aux montages de compression œdométrique et uni axiale (pour que le schéma reste lisible, les contrôleurs (sauf Arduino), ainsi que les cartes d'acquisitions analogiques/digitales sont omises)

F. Protocole détaillé de l'acquisition des données de RQN sous contrainte

1) Optimisation des paramètres spectroscopiques

Les paramètres expérimentaux à optimiser sont décrits dans la séquence illustrée dans la partie haute de la figure 62. Cette dernière est divisée en trois parties : l'excitation, l'attente et l'acquisition. Pour chaque étape, plusieurs paramètres doivent être ajustés en fonction de la bobine utilisée et de l'échantillon étudié :

- Durée de l'impulsion (pw) [Pulse width] : Cette durée détermine l'amplitude du signal (pour une amplitude fixe de l'excitation) et la bande spectrale $\Delta\nu \approx 1/pw$ qui sera excitée autour de la fréquence porteuse $\Delta\nu \approx 1/pw$. Compte tenu de la puissance délivrée par l'amplificateur à la sonde, la valeur délivrant le maximum de signal est ici de 10 μ s.

- Temps d'acquisition (AcqTime) [Acquisition Time] : Cette durée détermine le pas d'échantillonnage dans l'espace des fréquences ($\Delta f = 1/AcqTime$) et doit rester de l'ordre de la durée de vie du signal pour ne pas dégrader le rapport signal sur bruit. Nous avons donc fixé expérimentalement AcqTime à 256 μ s.

- Temps de repos (rd) [Rest Delay] : Cette durée détermine une partie du temps d'attente entre la fin de l'émission du signal d'excitation et le début de l'acquisition. Elle fixe combien de temps le récepteur reste fermé durant cette période. Cette fermeture du récepteur vise à n'ouvrir le récepteur qu'après dissipation complète de l'énergie excitatrice par la sonde RQN. Ainsi cette durée dépend de la sonde utilisée. Nous l'avons fixée à 8 μ s.

- Temps actif (ad) [Active Delay] : Cette durée détermine l'autre partie du temps d'attente entre la fin de l'émission du signal d'excitation et le début de l'acquisition. Elle fixe combien de temps le récepteur va rester ouvert sans enregistrer. Cette manœuvre assure que l'enregistrement commencera bien au moment voulu sans qu'aucun délai ou artefact ne soit introduit par la connexion du récepteur. Nous l'avons fixée à 6 μ s.

- Temps d'attente (LastDelay) : Ce paramètre fixe l'intervalle de temps entre deux mesures successives. Il doit être pris suffisamment long pour que le matériau retrouve son état non-perturbé. Il dépend donc du matériau utilisé et de la température. Nous avons pris 250 ms ce qui est suffisant pour la cuprite à température ambiante et permet de respecter le cycle de l'amplificateur.

- Nombre de mesures : Ce paramètre détermine le nombre de mesures qui seront utilisées pour faire la mesure globale. Le nombre de mesures est lié au rapport signal sur bruit ($S/B \propto \sqrt{N_{mesure}}$). Cependant chaque mesure durant environ le temps d'attente, ce paramètre fixe aussi la durée de l'expérience. Ceci implique qu'il faut faire un choix entre la durée de l'expérience et la qualité du signal. Nous utilisons en général 2000 scans, soit une mesure d'environ 8 minutes.

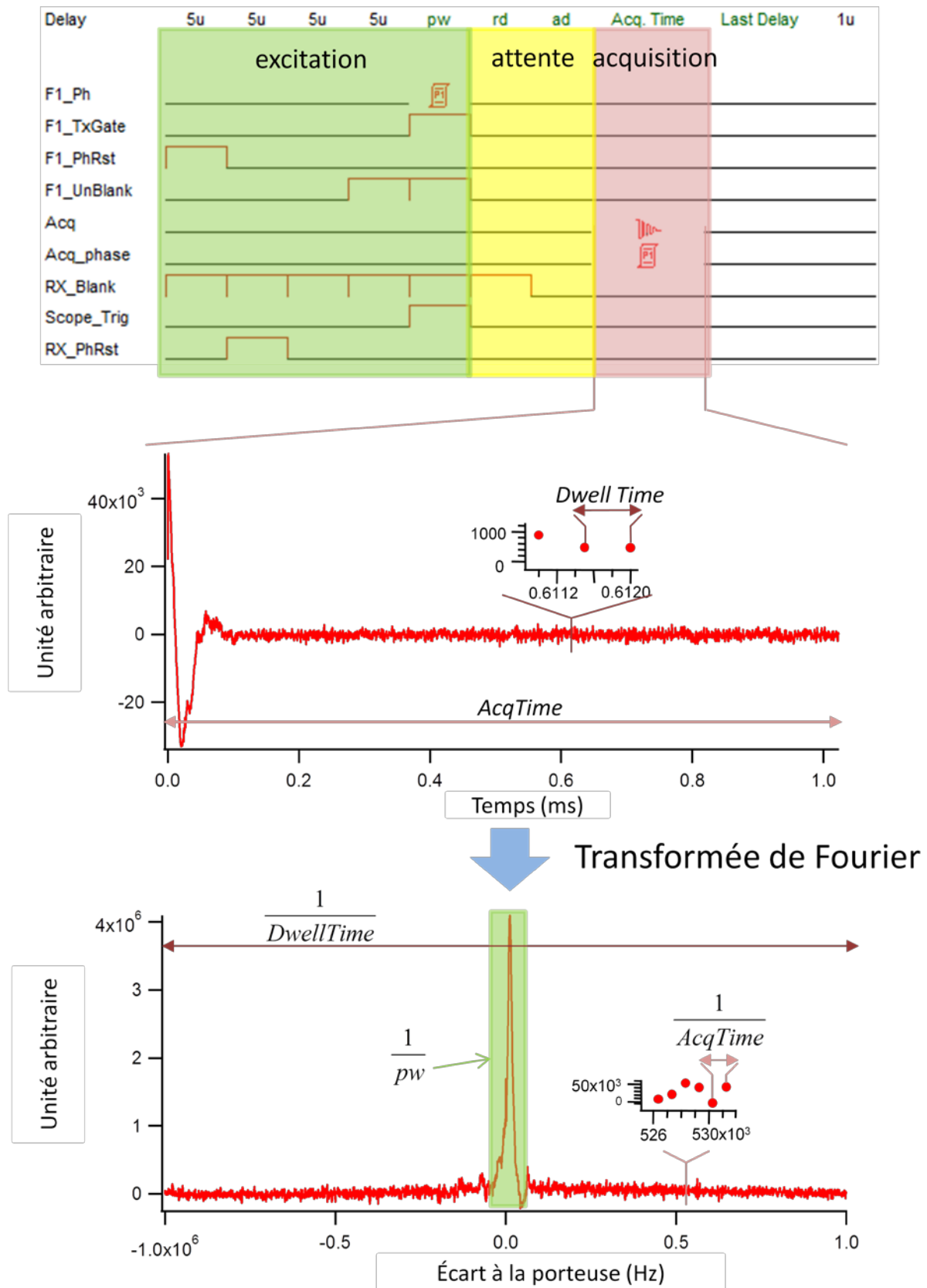


Figure 62 (En haut Séquence suivie par le spectromètre et définie par le logiciel propriétaire de Tecmag, TNMR, pour l'excitation du matériau et l'acquisition du signal. 5u signifie 5µs, pw (pulse width) représente la durée du signal émis, rd (rest delay) définit le temps où le récepteur est fermé et où il n'y a pas d'acquisition, ad (active delay) définit le temps où les récepteurs sont ouverts et où il n'y a pas d'acquisition, AcqTime règle la durée de l'acquisition, LastDelay fixe l'intervalle de temps entre deux spectres, F1_Ph fixe la phase du signal émis, F1_TxGate indique l'émission du signal excitant, F1_PhRst remet à zéro la phase du transmetteur afin de s'assurer qu'une possible dérive en phase ne vienne

pas affecter la phase du signal émis, F1_Unblank indique quand le transmetteur est prêt à émettre un signal, Acq indique que le spectromètre est en train d'acquérir un signal, acq_phase règle la phase du récepteur, RX_Blank indique quand le récepteur est court-circuité pour le protéger, Scope_Trig lance l'émission du signal, RX_PhRst remet à zéro la phase du récepteur pour la même raison que précédemment. (Au milieu) Décroissance de l'induction libre (DIL) d'un cristal de Cu_2O . Dwell Time indique le temps entre deux points du signal. (En bas) Spectre de Fourier de la DIL précédente.

- Temps entre deux points temporels (Dwell Time): Il fixe la fréquence d'échantillonnage dans l'espace temporel et la largeur du spectre en fréquence échantillonné dans l'espace de Fourier. Nous l'avons fixé à la limite du spectromètre LapNMR soit 500 ns.

-Gain du récepteur : Il détermine l'amplification du signal reçu. Si on ne peut pas voir le signal alors il est peut-être trop faible. Inversement, s'il est trop fort, on risque de saturer le récepteur. Compte-tenu de la faible amplitude de notre signal, le gain du récepteur du LapNMR est ouvert à sa valeur maximale.

Tous ces paramètres sont facilement ajustables en entrée du logiciel TNMR de Tecmag pilotant le spectromètre, grâce au programme Labview que nous avons écrit.

2) Déroulé schématique de l'acquisition

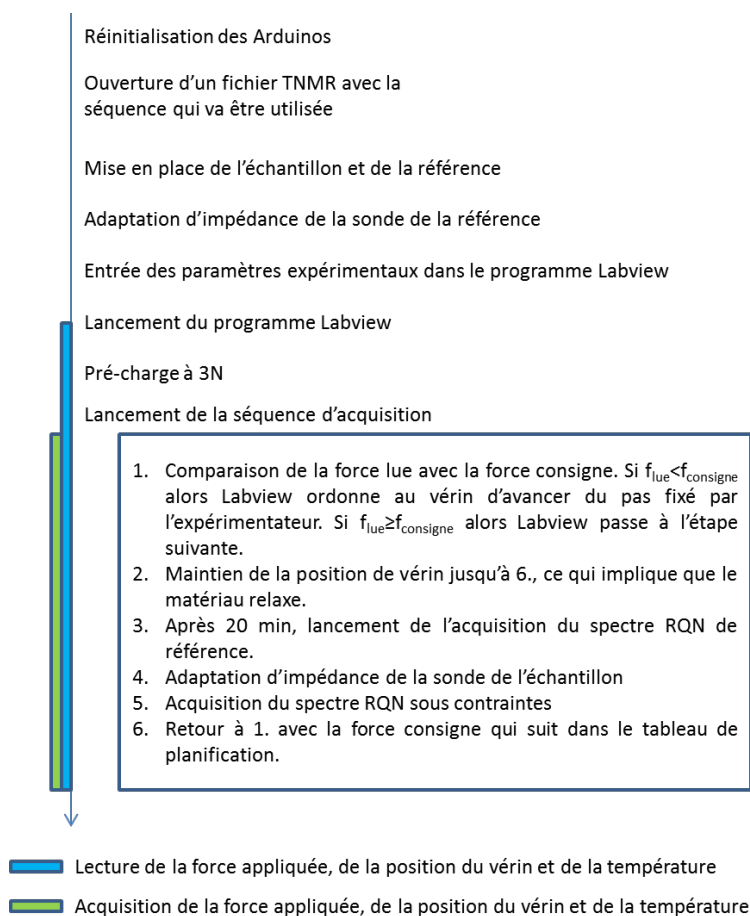


Figure 63 Protocole d'acquisition des données nécessaire pour tracer $\delta u = f(\sigma)$

Certains passages du protocole détaillé dans la Figure 63 méritent d'être explicités pour que le lecteur y gagne une meilleure compréhension de l'expérience.

3) Adaptation d'impédance de la sonde de la référence

Pour adapter en impédance la sonde de la référence, on débranche le câble coaxial connecté à la sortie « probe » du duplexeur et on le branche sur l'analyseur de réseau HMS1010, de chez HAMEG Instruments qui peut être utilisé jusqu'à 1 GHz, équipé d'un T modèle ZFSCJ-2-1 de chez Mini-Circuits avec une plage d'utilisation de 1 à 500 MHz. On enclenche les interrupteurs de manière à connecter le boîtier d'adaptation d'impédance de la référence avec l'analyseur de réseau. On règle alors la valeur des capacités avec un tournevis de manière à obtenir un minimum d'au moins -35 dBm. Puis on rebranche le câble branché à l'analyseur de réseau sur la sortie du duplexeur.

On peut aussi ne rien débrancher et utiliser le MinVNA Tiny en mode acquisition continue pour faire le réglage. Il suffit alors d'enclencher les interrupteurs de manière à connecter la sonde de la référence au MiniVNA Tiny.

4) Acquisition du spectre RQN de référence

L'interrupteur commandé par l'Arduino connecte les sondes au spectromètre. Puis l'interrupteur commandé par la carte d'acquisition connecte la sonde de référence au spectromètre. Labview écrit un script VBA à l'aide des informations entrées par l'expérimentateur, puis l'exécute. Le spectromètre lance alors l'acquisition selon les informations du script.

Les 20 minutes d'attente avant l'acquisition du spectre de référence sont dues au besoin expérimental que les deux spectres soient acquis avec l'intervalle de temps le plus court possible. Nous avons constaté expérimentalement que, quelques soient les niveaux de force concernés et aux vitesses de déplacement aux quelles nous avons travaillées, il fallait environ 30 minutes pour que la variation de force dans le matériau due à la relaxation des contraintes dans le dispositif soit inférieure à 1 N sur les 8 minutes nécessaires à la mesure du spectre sous contrainte. Sachant que la durée d'acquisition du spectre de référence est d'environ 8 min, il en ressort naturellement d'attendre 20 min avant de lancer la dite acquisition.

5) Adaptation d'impédance de la sonde de l'échantillon

L'interrupteur commandé par l'Arduino connecte les sondes à l'analyseur de réseau. L'interrupteur commandé par la carte d'acquisition connecte alors la sonde de l'échantillon avec l'analyseur de réseau. Puis l'analyseur de réseau acquière un spectre d'atténuation. Labview ordonne au moteur associé à la capacité variable liée à l'amplitude du pic d'atténuation de se déplacer. Nouvelle acquisition d'un spectre d'atténuation. Si la valeur absolue du pic d'atténuation augmente,

les étapes de mouvement du moteur et d'acquisition d'un spectre d'atténuation sont répétées jusqu'à ce que le maximum du pic atteigne -37 dBm. Sinon le moteur tourne dans l'autre sens et répète là aussi les étapes de mouvement du moteur et d'acquisition d'un spectre d'atténuation jusqu'à ce que le maximum du pic atteigne -37dBm. Quand cette valeur est atteinte, Labview calcule l'écart en fréquence entre la fréquence adaptée en impédance et la fréquence de travail. Il actionne ensuite le moteur connecté à la capacité liée à la position en fréquence du pic en conséquence.

Tant que l'adaptation d'impédance n'est pas de -35dBm à la fréquence de travail, Labview boucle l'ensemble de ces étapes dans l'ordre gestion de l'amplitude puis gestion de la position du pic d'atténuation.

Résumé

La détermination des distributions de contrainte et de déformation dans des matériaux opaques est une question clé pour évaluer leur comportement sous des conditions de chargement souvent complexes. La plupart des méthodes expérimentales utilisées aujourd'hui pour traiter ce problème sont des méthodes invasives ou bien inefficaces pour les matériaux opaques. Dans ce contexte nous proposons d'utiliser le signal de Résonance Quadripolaire Nucléaire (RQN) de petits cristaux, utilisés comme charge, dans des matériaux peu ou pas conducteurs. Les contraintes transmises par la matrice au cristal induisent une déformation de son réseau cristallin qui à son tour induit une modification de sa fréquence RQN. La RQN est, par conséquent, sensible aux déformations induites par une contrainte mécanique externe et le cristal agit comme une jauge de contrainte à l'échelle du micron. Nous appelons cette méthode la piézospectroscopie RQN.

L'objectif de cette étude est de prouver que l'on peut utiliser la piézospectroscopie RQN pour mesurer des contraintes au sein de matériaux opaques et plus précisément au sein d'élastomères. Le lien fondamental entre la variation de fréquence RQN et le tenseur de contrainte appliqué au cristal a été étudié. Pour cela nous avons choisi le ^{63}Cu dans la cuprite comme sonde RQN. Expérimentalement, la dépendance à la contrainte de la fréquence RQN est mesurée en utilisant différentes sollicitations mécaniques générées par des montages originaux intégrant mesure de contrainte et de RQN. Les résultats ainsi obtenus sont discutés en regard de calculs quantiques basés sur la DFT.

En outre, comme preuve de concept de la piézospectroscopie RQN, nous avons réalisé des expériences supplémentaires en utilisant des conditions de chargement qui nous ont permis de démontrer, sans faire d'hypothèses sur les propriétés mécaniques du Cu_2O , que la variation de fréquence RQN est représentative de la composante hydrostatique du champ de contrainte interne de l'élastomère. Nous avons ensuite étudié la capacité de cette méthode à cartographier un champ de contrainte hétérogène.

Mots Clés

RQN, Contrainte, Élastomère, DFT, Cu_2O , ^{63}Cu

Abstract

The determination of stress and strain distributions in opaque materials is a key issue to evaluate their mechanical behavior. However, most of the methods used today to measure stress are either extremely invasive or ineffective for opaque materials. Within this context, we propose to use the Nuclear Quadrupolar Resonance (NQR) signal of small crystals, embedded within non, or poorly, conductive materials. Stresses transferred by the matrix to the crystal induce a deformation of its lattice which in turn results in a modification of the Electric Field Gradient (EFG) at the nucleus of interest. NQR is, as a consequence, sensitive to deformations induced by external mechanical stress and the crystals act as local stress gauges at the micron-scale. We call this method NQR piezospectroscopy.

The objective of this study is to prove that NQR piezospectroscopy can be used to measure stress within opaque materials and more precisely within elastomer. The fundamental link between the NQR frequency variation and the stress tensor applied to the crystal has been studied. For that purpose, ^{63}Cu in cuprite has been selected as a NQR probe. The stress dependence of its NQR frequency is investigated experimentally using different mechanical loadings generated within an original integrated NQR – stress device and discussed in the light of DFT ab-initio calculations.

In addition, as proof-of-concept of NQR piezospectroscopy, additional experiments were carried out using loading conditions proving, without hypothesis on cuprite's mechanical properties, that its NQR frequency shift is representative of the hydrostatic component of the elastomer inner stress field. We then investigated the ability of this method to map a heterogeneous stress field.

Keywords

NQR, Stress, Elastomer, DFT, Cu_2O , ^{63}Cu