



LIVRET DES THÈSES

2026

L'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel est un laboratoire qui se positionne comme un acteur majeur de la recherche publique en science des matériaux en France. Il est affilié au **CNRS** et à **Nantes Université** (UMR 6502).



4 Thématiques, 5 Equipes :

- **ID2M**
Ingénierie des Matériaux et Métallurgie
- **MIOPS**
Matériaux Innovants pour l'Optique, le Photovoltaïque et le Stockage
- **PCM**
Plasmas et Couches Minces
- **PMN**
Physique des Matériaux et Nanostructures
- **ST2E**
Stockage et Transformation Electrochimiques de l'Energie

Equipe ID2M

Valentin CLAVIER	Page 12
Marie GAMEIRO	Page 22
Gabin HARYOULI	Page 24
Arthur RAQUIN	Page 36

Equipe MIOPS

Axel AUBIN	Page 04
Elias DJANFFAR	Page 16
Karim OZEIR	Page 30
Ismail YUSUF	Page 46

Equipe PCM

Mehdi BELGHITI	Page 06
Coline CHARTRAIN	Page 10
Leo SEIGNEUR	Page 40

Equipe PMN

Anouar DELENDIA	Page 14
Hajar ECHATE	Page 18
Alexandra PAPALETIOU	Page 32
Morgane PHILIPPE	Page 34
Ines RENARD	Page 38
Karl TROGER	Page 44

Equipe ST2E

Nolwenn BOUVIER	Page 08
Axel FLORENT	Page 20
Théo LEGRET	Page 26
Dylan NEAU	Page 28
Sara TALEB	Page 42



**Axel
AUBIN**

Mots clés : Chalcogénures, Matériaux lamellaires, Nanomatériaux, Photocatalyse, Carburants solaires.

Chalcogénures lamellaires ambipolaires pour la production de combustibles solaires par photocatalyse dans le visible

Contexte général et Questions scientifiques

La photocatalyse est un mécanisme permettant de convertir l'énergie solaire en énergie chimique. Concrètement, lorsqu'un catalyseur est irradié par de la lumière solaire, cette énergie peut être utilisée afin d'effectuer des réactions chimiques de type redox sur des molécules en contact avec celui-ci. Si cette molécule se trouve être de l'eau (H_2O), il est alors possible de la réduire en dihydrogène (H_2) et de l'oxyder en dioxygène (O_2). Cette réaction s'appelle la craquage photocatalytique de l'eau (water splitting).

Récemment, une nouvelle famille de sulfures métalliques lamellaires nommées CIGS_n a été identifiée dans le diagramme ternaire $\text{Cu}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3-\text{Ga}_2\text{S}_3$ par l'équipe MIOPS de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel [1]. L'exploration de leur potentiel pour des applications photoinduites s'inscrit dans le projet ANR PACHAS. A ce jour les matériaux CIGS_n ont été synthétisés à l'état solide (matériaux massifs). Leur étude indique des diagrammes d'énergie avec des gaps optiques compatibles avec l'absorption dans le visible. Un positionnement de la bande de conduction très intéressant pour la réaction photocatalytique de réduction de l'eau [2] a également été révélé. La vocation de cette thèse est d'étudier les moyens d'améliorer les propriétés photocatalytiques des matériaux CIGS_n .

Méthodologie et Approches expérimentales

Les nanopoudres de CIGS_n sont synthétisées par une voie solvothermale assistée par micro-ondes. Ces nanopoudres sont ensuite caractérisées structuralement et chimiquement à l'aide de diverses techniques de diffraction et de spectroscopie (DRX, PDF, STEM-EDX, XPS, spectroscopie Raman...)

Une caractérisation optoélectronique (spectroscopie UV-vis, XPS, photoélectrochimique) est également réalisée afin de déterminer le diagramme d'énergie des nanopoudres ainsi que leurs propriétés optoélectroniques. Finalement une étude des mécanismes photocatalytiques est réalisée. Elle permet de comprendre en quoi des modifications de la structure et/ou de la composition des nano-photocatalyseurs impactent les propriétés finales de production d' H_2 .

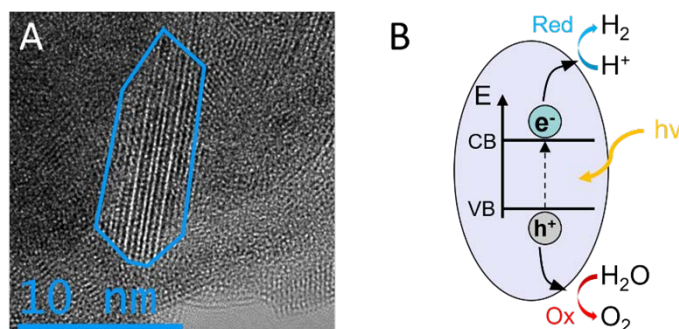


Figure : Image MET d'une nanocristallite de CIGS_n (A), Schéma du craquage photocatalytique de l'eau (B)

Références

- [1] M.T. Caldes et al., Inorganic Chemistry, 59 (7), 4546-4553 (2020)
- [2] A. Belhcn et al., Electrochemical Acta 511 (2025) 145391

Glossaire :

Réaction chimique de type redox : Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction de transfert d'électrons. Dans des conditions précises, il peut y avoir oxydation du réducteur d'un couple par l'oxydant d'un autre couple et vice-versa.

Voie solvothermale : Il s'agit d'un type de synthèse consistant à réaliser une réaction dans un autoclave à partir de sels métalliques et d'un solvant porté à une température supérieure à celle de son ébullition. Les conditions de température et de pression ainsi générées favorisent la nucléation et la croissance des particules.

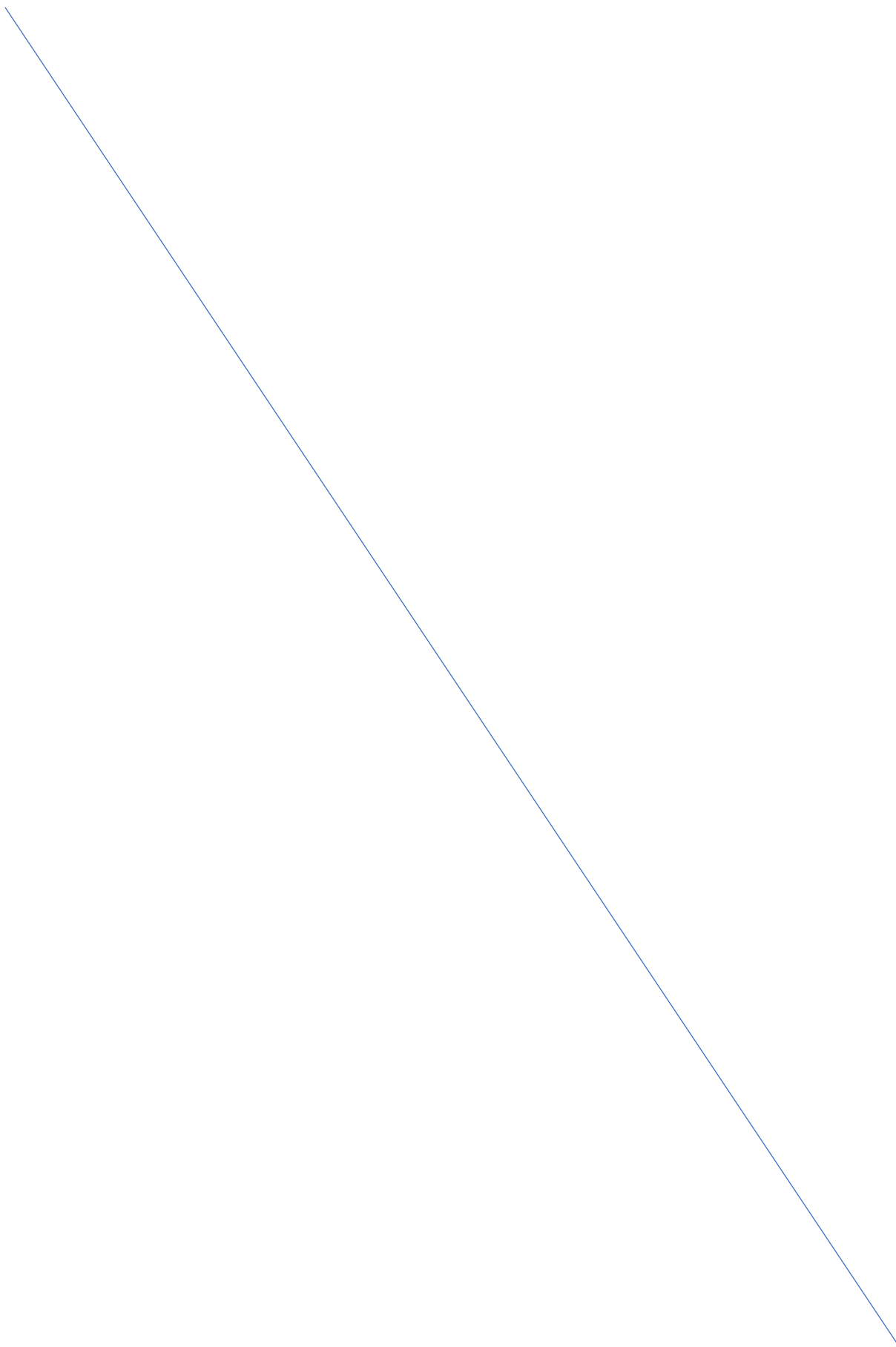
DRX : Pour **D**iffraction des **R**ayons **X** (XRD en anglais) est une technique analytique non destructive consistant à analyser un faisceau de rayons X après interaction avec un matériau. Cela permet de déterminer des propriétés tant structurales (arrangement des atomes dans le matériau) que microstructurales (taille, orientation et microdéformations des cristallites) sur des échantillons solides ou sous forme de poudre

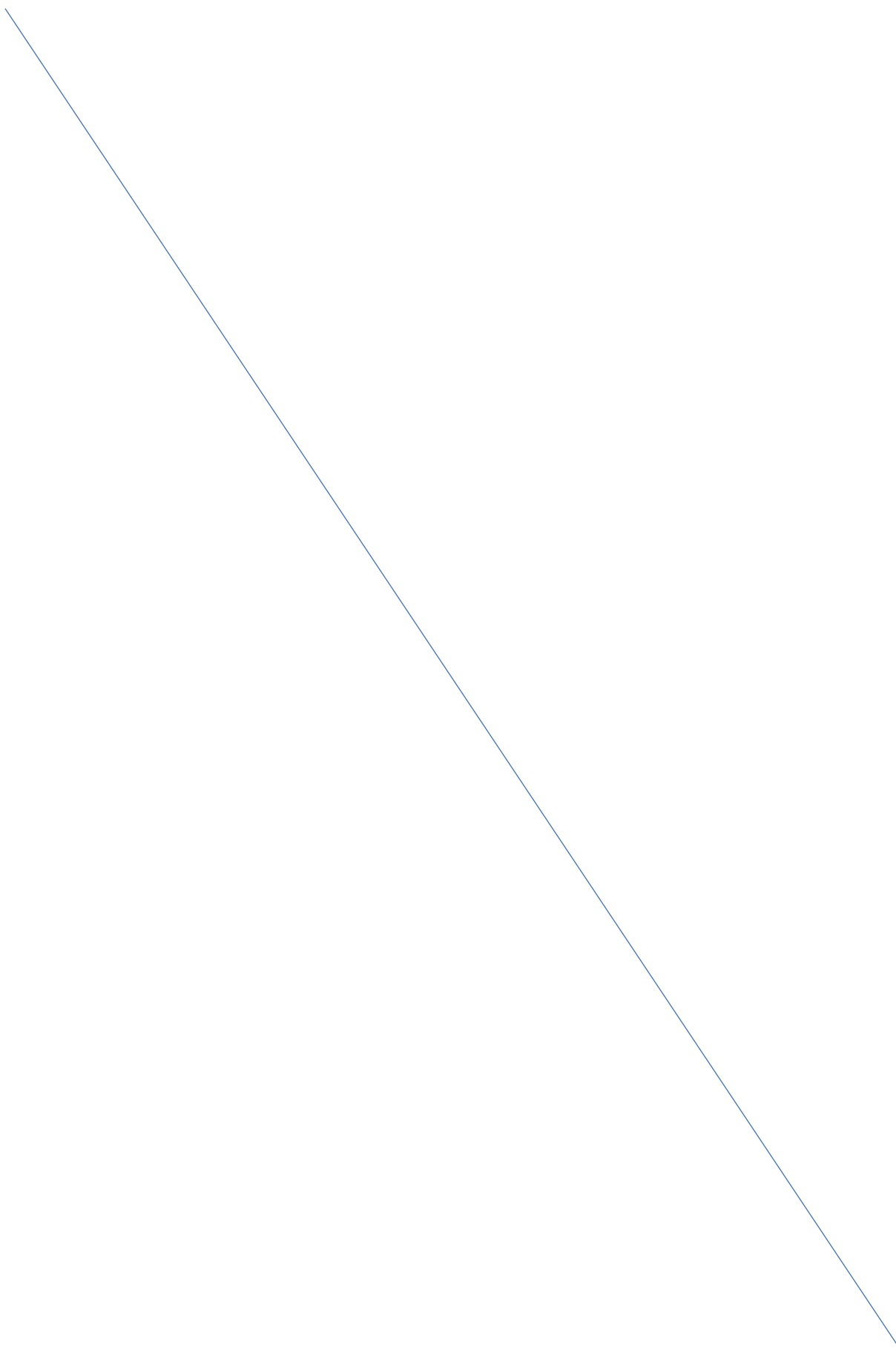
STEM : Un microscope électronique en transmission à balayage (STEM en anglais) est une technique d'imagerie et d'analyse structurale et chimique à l'échelle atomique d'échantillons très minces. Un faisceau d'électrons, focalisé par un système de lentilles électromagnétiques, traverse l'échantillon tout en balayant successivement les différentes zones à analyser.

XPS : Pour X-Ray photoelectron spectroscopy en anglais soit spectroscopie photoélectronique à rayon X. Cette technique d'analyse permet d'identifier les différents éléments chimiques composant la surface d'un échantillon solide ainsi que leur concentration.

Spectroscopie Raman : La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion et non d'absorption contrairement à l'IR. Les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-visible-IR) par le biais d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière.

PDF : Pour **F**onction de **D**istribution de **P**aires (PDF en anglais). C'est une technique de caractérisation structurale se basant sur l'analyse de la diffusion totale des rayons X après interaction avec un échantillon. Après l'application d'une transformée de Fourier au signal, il est possible de remonter à la distribution des distances interatomiques à l'échelle locale dans le matériau. Cette technique permet donc d'obtenir des informations structurales dans des matériaux peu cristallisés comme les matériaux amorphes ou les nanoparticules.







Nolwenn BOUVIER

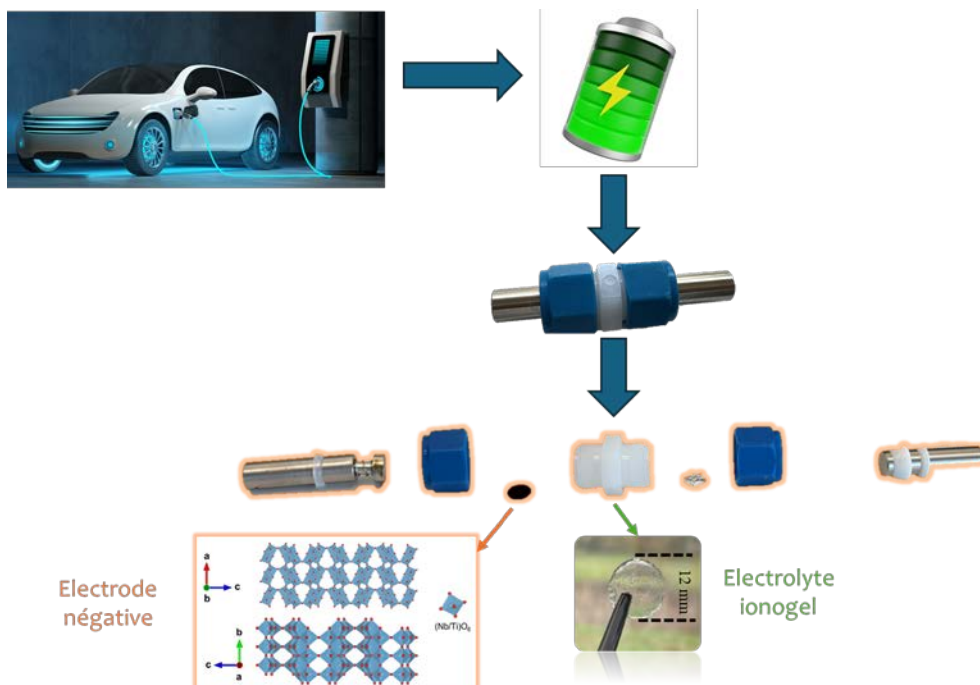
Mots clés : Batteries-tout-solide, Li-ion, Na-ion, Oxydes de niobium, électrode négative, ionogel, performances électrochimiques.

Nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour les batteries de forte puissance tout solide

Contexte général et Questions scientifiques

Cette thèse se déroule dans le cadre du projet HiPoBat (High Power Batteries): un projet franco-allemand financé par le PEPR Batteries. Le projet HiPoBat se focalise sur les Batteries-tout-Solide (SSB) de haute puissance.

Des matériaux d'électrode négative sont étudiés assemblés avec des électrolytes solides et les cathodes des partenaires du projet.



représentation d'une batterie test « Swagelok » avec une électrode négative faite à partir du matériaux testé (orange) et l'électrolyte ionogel testé (vert)

Méthodologie et Approches expérimentales

De nombreux oxydes de niobium ont été identifiés pour leur propriétés électrochimiques intéressantes. Ils sont ensuite associés à différents électrolytes liquide ionique. Des oxydes avec une structure tunnel grande taille, des oxydes avec une structure intermétallique poreuse ainsi que des oxydes de niobium de type Wadsley-Roth sont utilisés dans cette étude. A propos des ensembles électrode/électrolyte liquide ionique pour lesquels les capacités les plus élevées étaient obtenues, les matériaux d'électrode négatives sont testés avec un électrolyte ionogel.

Glossaire :

Electrolyte : substance conductrice en raison de la présence d'ions mobiles, liquide ou solide

Ionogel : ou gel ionique est un matériau composite biphasique constitué d'un liquide ionique dans une matrice solide qui le confine

Liquide ionique : sels possédant une température de fusion inférieure à la température ambiante



Coline CHARTRAIN

Mots clés : HiPIMS, Plasma, Couches Minces, Titane, Modélisation

Modélisation multi-échelle du plasma en pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance (HiPIMS) et, validation expérimentale, pour le dépôt de films minces de titane.

Contexte général et Questions scientifiques :

Les films minces à base de titane (Ti, TiOx, TiN) possèdent des propriétés mécaniques, chimiques et électroniques. Ces propriétés sont fortement utilisées en microélectronique, dans le biomédical et dans les revêtements fonctionnels. Le procédé HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) est une technique de pulvérisation cathodique pulsée. Cette technique permet de déposer du titane sur une surface en utilisant un plasma, c'est-à-dire un gaz partiellement ionisé contenant des particules chargées. Dans une chambre sous vide, une cible de titane est soumise à des impulsions électriques très intenses. Ces impulsions provoquent le bombardement de la cible par des particules du plasma, ce qui arrache des atomes de titane. Ces atomes se déplacent ensuite jusqu'à une surface, appelée substrat, où ils forment progressivement une couche mince.

L'intérêt du procédé HiPIMS est qu'il produit un plasma particulièrement dense. Une partie importante des atomes de titane arrachés à la cible peut alors être ionisée, c'est-à-dire transformée en particules chargées. Cela permet de mieux contrôler leur déplacement vers le substrat et peut améliorer la qualité des couches déposées. En revanche, les phénomènes qui se produisent dans le plasma sont très rapides et difficiles à observer directement. Il est donc nécessaire de développer des modèles numériques pour mieux comprendre ces phénomènes physiques complexes difficiles à caractériser.

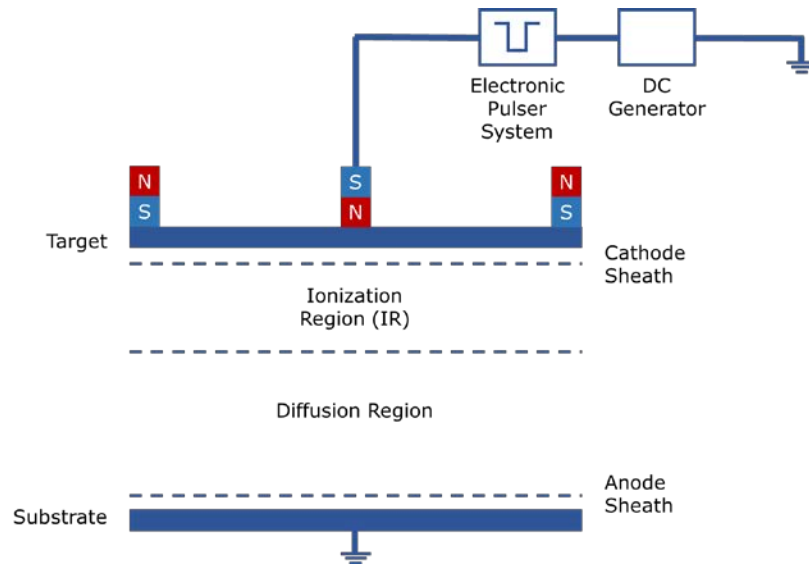


Schéma d'une chambre de pulvérisation magnétron

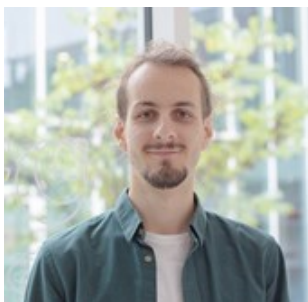
L'objectif de cette thèse est de construire un modèle capable de suivre, au cours du temps, l'évolution du plasma pendant une impulsion HiPIMS. Le modèle cherche notamment à répondre à plusieurs questions : quelles particules sont présentes dans le plasma ? À quel moment le titane est-il ionisé ? Comment les réglages du procédé, comme la pression ou la forme des impulsions électriques, modifient-ils le comportement du plasma ? Et comment ces phénomènes peuvent-ils influencer le dépôt final ?

Méthodologie et Approches expérimentales :

Un modèle cinétique global (0D) est développé pour décrire le plasma dans la région d'ionisation du magnétron. Pour cela, le modèle utilise des données expérimentales, comme les mesures de courant et de tension réalisées pendant les impulsions. Il calcule ensuite l'évolution des principales espèces présentes dans le plasma, ainsi que l'énergie des électrons, qui joue un rôle clé dans les réactions d'ionisation. Les résultats du modèle sont comparés à des mesures expérimentales afin de vérifier qu'il décrit correctement le comportement du plasma.

Une partie de cette thèse porte également sur une variante du procédé appelée **e-HiPIMS**, dans laquelle des impulsions électriques supplémentaires sont ajoutées. Ces impulsions permettent de modifier la dynamique du plasma et peuvent favoriser l'ionisation du titane. Le modèle permet alors d'évaluer l'effet de ces impulsions sur le procédé.

À terme, ce travail vise à mieux comprendre les mécanismes physiques qui gouvernent le dépôt de couches minces de titane. Il pourra aider à optimiser les paramètres du procédé afin de fabriquer des films plus adaptés aux applications visées, tout en réduisant le nombre d'essais expérimentaux nécessaires.



**Valentin
CLAVIER**

Mots clés : Fabrication additive, Simulation numérique, Ti-6Al-4V

Simulation numérique de l'impression 3D de pièces en alliage de titane et de leurs propriétés mécaniques

Contexte général et Questions scientifiques

La fabrication additive arc-fil (WAAM) permet de produire des pièces couche par couche par fusion d'un fil métallique à l'aide d'une torche de soudage à l'arc. Il s'agit d'un procédé flexible qui limite fortement les pertes de matière première. Cette technologie est particulièrement intéressante pour les industries aéronautique et navale, pour produire des pièces volumineuses en titane. Cependant, le WAAM impose un apport de chaleur local important à l'origine de phénomènes multiphysiques complexes. La compréhension de ces phénomènes et la maîtrise des paramètres du procédé est un enjeu critique pour éviter l'apparition de déformations et de contraintes résiduelles trop importantes dans les pièces.

Méthodologie et Approches expérimentales

Pour répondre aux enjeux de cette thèse, une simulation numérique multiphysique est développée par la méthode des éléments finis. Un modèle phénoménologique est utilisé afin de modéliser la géométrie des dépôts [1,2]. Le procédé est d'abord simulé du point de vue de la thermique afin d'accéder aux champs de températures dans une pièce en cours de dépôt. Les résultats sont utilisés dans un modèle métallurgique permettant de décrire les transformations de la structure au sein du métal. Finalement l'apparition de déformations et de contraintes résiduelles est prédite en introduisant les données des deux calculs dans une simulation mécanique. En parallèle, un second modèle est utilisé pour décrire le lien entre la structure de l'alliage et ses propriétés mécaniques aux différentes échelles. Enfin, des caractérisations géométriques, microstructurales et mécaniques de dépôts réalisés par procédé TIG (Tungsten Inert Gas) permettent d'optimiser et de valider les modèles utilisés.

Glossaire :

Éléments finis : la méthode des éléments finis est utilisée pour résoudre numériquement des équations aux dérivées partielles. Celles-ci peuvent par exemple représenter analytiquement le comportement dynamique de certains systèmes physiques

Soudage TIG : Le soudage TIG est un procédé de soudage à l'arc avec une électrode non fusible, en présence d'un métal d'apport si besoin. TIG est l'acronyme de Tungsten Inert Gas, où Tungsten désigne l'électrode et Inert Gas le type de gaz plasmagène utilisé.

Références :

- [1] El Cheikh H. (2012), Fabrication directe par laser. Analyse expérimentale de dépôts d'acier 316l sur acier bas carbone. Modélisation et simulation de la géométrie des dépôts et des champs thermiques induits. Thèse de doctorat, Nantes Université.
- [2] Theodore J. (2023), Accommodation des contraintes et déformations résiduelles dans les soudures multipasses sur fortes épaisseurs par introduction d'une variabilité de la composition du métal d'apport. Thèse de doctorat, Nantes Université.



Anouar Akacha

DELEND

Mots clés : Matériaux multicouches, carbone, graphite, dislocations vis et coin, théorie de la densité fonctionnelle (DFT), potentiel interatomique en apprentissage automatique (machine learning : MLIP)

Dislocations dans les nano-matériaux multicouches à base de carbone

Contexte générale et questions scientifiques

Le Carbone est un des éléments les plus intéressants car il présente une grande variété d'allotropes (i.e il possède différentes formes) aux propriétés mécaniques, optiques et électriques différentes. A titre d'exemple on peut citer le diamant, les fullerènes, les matériaux 2D tels que le graphène et les nanorubans (GNR) ainsi que les nanotubes de carbone (CNT). Le carbone est abondamment utilisé dans de nombreux dispositifs destinés à la production d'énergie verte. On utilise par exemple un revêtement de type carbone-diamant pour protéger l'acier de la fragilisation par l'hydrogène (hydrogen embrittlement) mais également un catalyseur à base de carbone comme alternative à des éléments plus coûteux pour les cellules à hydrogène. On trouve ainsi le carbone sous la forme graphite (G), autre forme intéressante du carbone, qui est utilisée comme composant essentiel des batteries de lithium-ion. Dans le cadre du projet DISLOCARBON, nous nous concentrons particulièrement sur le graphite. Il a récemment été démontré, lors de la fabrication du graphite par graphitisation, que les défauts subsistants se révélaient être des dislocations.

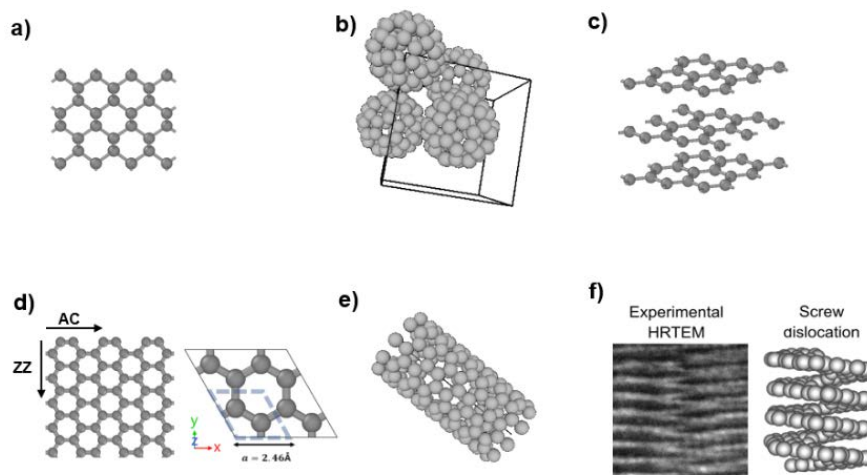


Figure : Illustration des différents allotropes du carbone:

a) diamant b) molécule de fullerène (C_{60}) c) graphite d) graphène avec une maille hexagonale élémentaire et les directions chirales principales: chaise (AC) et zigzag (ZZ) e) nanotubes de carbone (CNT) f) image de Microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) d'un échantillon de Polychlorure de vinyle (PVC) après 200 s de recuit pulsé à 2400 °C qui montre les feuilles de graphène interconnectées dans le sens vertical et crée une dislocation de type vis[1].

Méthodologies et approches

Nous utilisons des programmes codés en C/C++, Fortran, Python etc sur des supercalculateurs à grande échelle. Ces supercalculateurs sont situés au laboratoire, dans la région ou même au national. Ils rendent possible la résolution des modèles de mécanique quantique.

Ces modèles quantiques sont extrêmement gourmands en ressources de calcul et lents. C'est pourquoi nous cherchons à développer des modèles **100 fois plus rapides**, capables de traiter des milliers d'atomes, tout en conservant le même niveau de précision dans les résultats finaux. Ils permettent ainsi de créer des modèles précis des dislocations vis, atome par atome mais aussi d'explorer leurs propriétés. Nos derniers travaux se concentrent sur le développement d'une nouvelle description basée sur les techniques d'apprentissage automatique les plus récentes pour le carbone et l'hydrogène. Notre ambition est l'obtention du même niveau de précision que les modèles de mécanique quantique mais aussi d'autoriser l'étude simultanée de dizaines de milliers d'atomes.

Références :

[1] J. W. Martin, J. L. Fogg, G. R. Francas, K. J. Putman, E. P. Turner, I. Suarez-Martinez, N. A. Marks, Graphite rapidly forms via annihilation of screw dislocations, Carbon 215 (2023) 118386.



Elias DJANFFAR

Mots-clés : Anti-contrefaçon, chiralité, photochromisme, photoluminescence, organique-inorganique

Vers des réponses optiques complexes à l'état solide : une étude pas à pas des briques organiques aux assemblages hybrides organique-inorganique.

Contexte générale et questions scientifiques

Avec la forte croissance de l'e-Commerce, le secteur de l'anti-contrefaçon requiert des matériaux stimulables avec des réponses complexes pour limiter leur reproduction. Parmi les stimuli externes les plus utilisés, la lumière Ultra-Violette (UV) induit des réponses optiques facilement observables et distinguables. On distingue trois niveaux de réponses en fonction de leur complexité.¹

Le niveau 1 correspond à une émission de luminescence (photoluminescence) ou à un changement de couleur (photochromisme) après illumination avec une lampe UV.^{2,3}

Le niveau 2 combine émission de luminescence et photochromisme donnant une intensité d'émission lumineuse qui décroît au cours du temps (photoluminescence photocommutable) sous illumination UV.⁴

Le niveau 3 reprend le niveau 2 et ajoute une dernière caractéristique liée à la symétrie du matériau (chiralité). Dans le cas du niveau 3, le matériau sera uniquement réactif à une lumière UV polarisée/orientée dans une direction précise. De ce fait, de plus en plus de matériaux ayant des critères de niveau 3 sont recherchés.

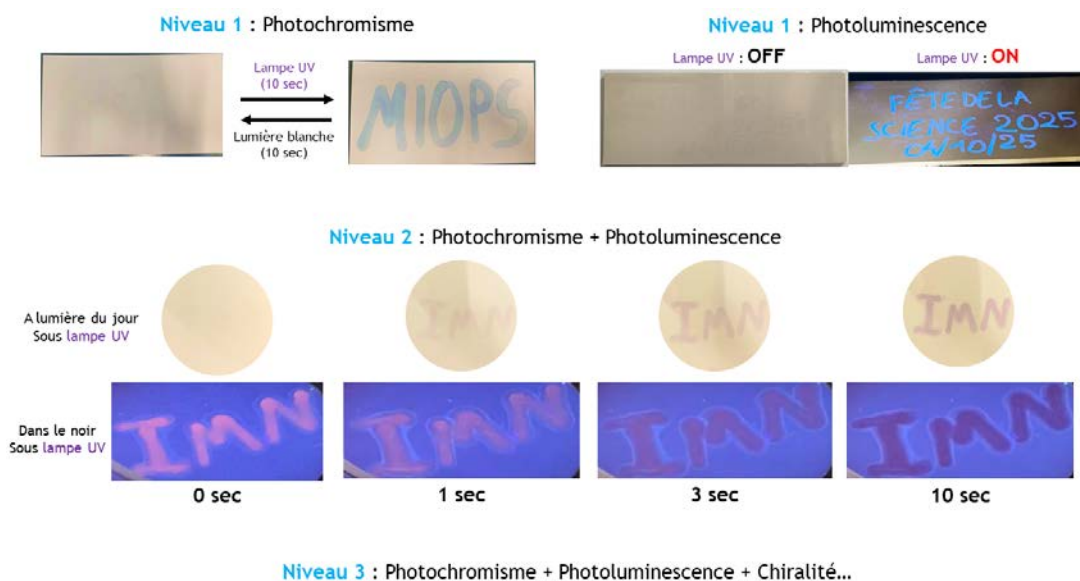


Figure – Différents niveaux de réponses à la lumière UV recherchées dans le secteur de l’anti-contrefaçon.

Méthodologies et approches

Le but de cette thèse est d’obtenir un matériau répondant aux critères d’anti-contrefaçon de niveau 3 à l’état solide. Ces matériaux hybrides sont constitués à la fois d’une partie inorganique et d’une partie organique.^{3,5} La brique inorganique contient la propriété de photoluminescence. Quant à celle organique, étudiée indépendamment au cours de cette thèse, elle devra posséder les propriétés de photochromisme et de chiralité. La première année de thèse a porté sur la synthèse et les analyses physico-chimiques car nous cherchions à vérifier l’authenticité des composés. L’étude des propriétés optiques de nouvelles molécules organiques a également été réalisée. Ces nouvelles molécules sont photochromes et possèdent la propriété de chiralité grâce à un encombrement stérique de leur structure.^{6,7} La suite de la thèse sera de combiner la partie organique avec la partie inorganique qui est photoluminescente, et ainsi de vérifier si un matériau de niveau 3 est obtenu.

Références :

- [1] X. Yu, H. Zhang and J. Yu, *Aggregate*, 2021, **2**, 20–34.
- [2] P. Bolle, N. Albrecht, T. Amiaud, B. Humbert, E. Faulques, R. Dessapt and H. Serier-Brault, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 16322–16325.
- [3] O. Stetsiuk, P. Bolle, M. Cordier, J. Boixel and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 899–907.
- [4] Z. Li, X. Liu, G. Wang, B. Li, H. Chen, H. Li and Y. Zhao, *Nat Commun*, 2021, **12**, 1363.
- [5] P. Bolle, C. Menet, M. Puget, H. Serier-Brault, S. Katao, V. Guerchais, F. Boucher, T. Kawai, J. Boixel and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 13072–13076.
- [6] E. Djanffar, V. Gousseau, M. Escadeillas, J. Boixel, N. Vanthuyne, M. Cordier, T. Roisnel, E. Caytan, A. Fihey and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, DOI:10.1039/D6TC00714G.
- [7] M. Walko and B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, 2007, 1745–1747



Hajar ECHATE

Mots clés : Polychalcogénures, Topochimie redox anionique, désintercalation, chimie douce, contrôle sélectif

Conception de nouvelles synthèses de chimie douce pour le contrôle de la topochimie redox anionique des matériaux chalcogénures

Contexte général – questions scientifiques

Le contrôle des transformations topochimiques dans les matériaux polychalcogénures couche constitue le fil conducteur de ce travail de thèse. La topochimie redox anionique est récemment apparue comme une nouvelle voie de synthèse. [1]

Néanmoins, malgré l'important potentiel de la topochimie redox anionique, certaines limitations persistent. Le contrôle et la prédiction de ces réactions demeurent particulièrement délicats. En effet, une compétition peut apparaître entre les mécanismes d'intercalation [2] et de désintercalation. [3]

L'objectif de cette thèse est d'identifier et de développer des stratégies qui permettent de mieux contrôler la compétition entre ces processus. L'exploration de nouvelles structures hôtes constitue un enjeu majeur de par leur rareté, mais également pour tester leur réactivité. Ces recherches pourraient amener à la découverte de nouveaux matériaux.

Méthodologie et Approches expérimentales

La méthodologie développée dans cette thèse s'organise en 3 étapes :

- La conception de nouveaux matériaux hôtes ;
- Leur caractérisation structurale approfondie ;
- L'étude de leur réactivité par des processus topochimiques.

Une étude systématique des conditions de synthèse a été entreprise. Les composés sont synthétisés par différentes méthodes (voie céramique dans des tubes scellés, solvo/ionothermal...).

La technique de diffraction des rayons X sur poudre comme sur monocristaux est employée. Elle permet d'établir les relations qui se révèlent entre la structure des matériaux, leur stabilité thermodynamique et leur capacité à subir des transformations.

L'exploration de deux nouveaux composés dans la famille de Ba-F-Se dans différentes conditions synthétiques (ambient / haute pression) est actuellement à l'étude ...

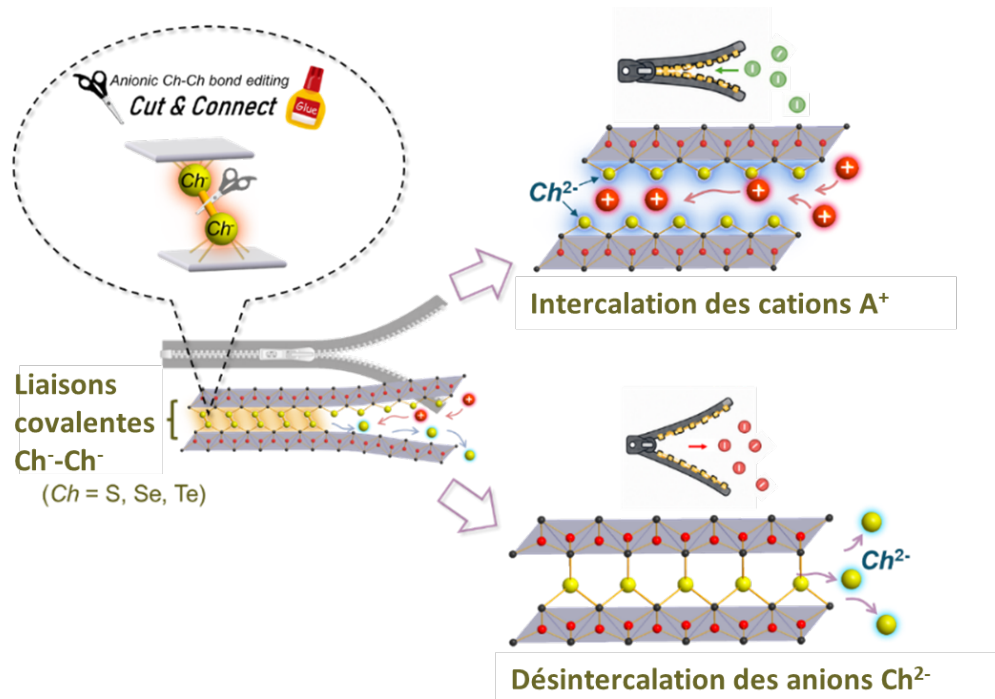


Figure : Illustration schématique de la topochimie « zipper-type » (fermeture éclair) induite par l'activité redox des dimères anioniques de chalcogène $[Ch_2]^{2-}$ ($Ch = S, Se, Te$), qui relie les couches 2D inertes

Références

- [1] S. Sasaki *et al.* Anionic Redox Topochemistry for Materials Design: Chalcogenides and Beyond. ACS Org. Inorg. 2023.
- [2] S. Sasaki *et al.* Topochemical Approach to Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 13618.
- [3] S. Sasaki *et al.* Design of Metastable Oxychalcogenide Phases by Topochemical (de)Intercalation of Sulfur in $La_2O_2S_2$. Nat. Commun. 2021, 12, 3605.

Glossaire :

Topochimie : une réaction topochimique est une catégorie générique de réaction à l'état solide pour laquelle réactifs et produits chimiques montrent une très forte filiation dans leurs structures cristallines.

Polychalcogénure : famille de composés chimiques caractérisés par la présence d'un ou plusieurs éléments chimiques de type chalcogène (appartenant au groupe 16 du tableau périodique) lié entre eux par des liaisons covalentes formant différentes formes de caténation (dimères, trimères...). Les chalcogènes incluent généralement le soufre, le sélénium, le tellure et, dans de rares cas, le polonium.

Diffraction des rayons X : la diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique utilisée pour étudier la structure cristalline des matériaux. Elle fournit des informations essentielles sur la structure atomique, la composition de phase et d'autres propriétés des matériaux.

Voie céramique dans des tubes scellés : la méthode céramique consiste à chauffer le mélange de plusieurs solides pour les faire réagir et former le produit désiré.

Voie solvo/ionothermal : la méthode solvothermale est une technique polyvalente de synthèse de nanomatériaux par réaction de précurseurs en système clos au sein d'un solvant. Cette approche permet un contrôle précis de la forme et de la taille des produits obtenus grâce à la manipulation des paramètres de traitement, notamment le choix du solvant.



Axel FLORENT

Mots clés : Batterie organique, batterie anion-ion, matériau de type p, viologènes, matériau d'électrode à faible potentiel

Design, synthèse et caractérisations électrochimiques de matériaux d'insertion organiques à bas potentiel pour le développement d'électrodes négatives de batteries anion-ion organique

Contexte général et Questions scientifiques

La demande sans cesse croissante en énergie et le besoin de dispositifs qui permet de la stocker (tels que les batteries lithium-ion) exercent une pression immense sur les ressources métalliques mondiales. Il apparaît nécessaire de développer des matériaux organiques pour les électrodes qui permettent d'éviter l'utilisation de métaux rares. Cette solution se présente alors comme une alternative pour l'élaboration d'une nouvelle génération de batteries durables. Leur incorporation dans des batteries anion-ion dépourvu d'ions lithium apparaît comme une solution. Néanmoins concevoir des matériaux d'électrode négative efficaces qui fonctionnent sans métaux demeure un verrou majeur.[1].

Méthodologie et Approches expérimentales

Ce travail de thèse vise à concevoir des matériaux d'insertion de la famille moléculaire des viologènes (bipyridinums), fonctionnant à l'état solide. Il cherche également à abaisser leur potentiel moyen de fonctionnement de ces matériaux, de manière à maximiser la différence de potentiel avec l'électrode positive en vue d'une intégration par prototypage.

Cette thèse peut être découpée en 3 axes :

- Le premier s'intéresse à la synthèse organique de façon à fabriquer le matériau désiré à l'état pur.
- Le deuxième se penche sur la réalisation de caractérisations physico-chimiques comme la RMN, l'IR, la DRX, le MEB/EDX, l'ATG-DSC et autres pour confirmer la pureté des produits obtenus.
- Le troisième se concentre sur la formulation de composés cibles en matériaux d'électrode, ainsi qu'à leur intégration en batterie.

Durant toute cette étude l'électrode de référence est du lithium métal afin de déterminer les propriétés électrochimiques et les capacités de stockage en énergie.

Au final, le composé offrant les meilleures performances sera retenu pour une intégration en cellule complète sans métaux.

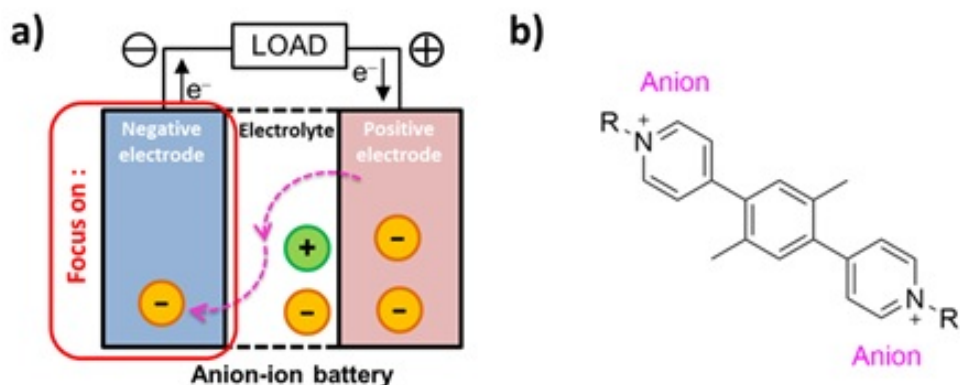


Figure : a) Schéma de fonctionnement d'une batterie anion-ion sans métaux. b) Matériau d'insertion issu de la famille moléculaire des viologènes.

Références

[1] P. Poizot ; F. Dolhem ; J. Gaubicher. *Current Opinion in Electrochemistry*. **9**, (2018) 70–80.

Glossaire :

DRX : Pour **D**iffraction des **R**ayons **X** (XRD en anglais) est une technique analytique non destructive polyvalente utilisée pour analyser les propriétés physiques telles que la composition des phases, la structure cristalline et l'orientation des échantillons en poudre, solides et liquides

IR : Pour spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

MEB/EDX : Pour **M**icroscopie **E**lectronique à **B**alayage ou scanning electron microscope (SEM) en anglais est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

RMN : Pour **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire est une technique spectroscopique analytique utilisée pour déterminer la structure moléculaire et la composition chimique d'un échantillon. Elle consiste à analyser l'interaction de noyaux en rotation dans un fort champ magnétique.



**Marie
GAMEIRO**

Mots clés : Ciment, Système Cimentaire Bas Carbone, Microstructure, SCMs, SEM, EDXIA

Etude de la microstructure des matériaux pour comprendre leurs propriétés : le cas des systèmes cimentaires bas-carbone

Contexte général et Questions scientifiques

L'industrie du ciment est responsable de plus de 7 % des émissions mondiales de CO₂, soit quelques 2,5 milliards de tonnes par an. Des mesures urgentes sont indispensables pour atteindre la neutralité carbone en 2050 et ainsi limiter au maximum le réchauffement climatique globale à 1,5°C.

Le clinker est l'un des constituants principaux pour fabriquer du ciment. La production de ce clinker est responsable de 90 % de l'empreinte carbone du ciment. Il est devenu impératif de développer des ciments bas carbone. La substitution de SCMs (Supplementary Cementitious Materials i.e. ajouts cimentaires) d'une partie du clinker apparait comme une solution. Par contre elle conduit à l'emploi d'un système cimentaire (binaire ou tertiaire) plus complexe pouvant modifier les mécanismes d'hydratation, la microstructure et les propriétés de durabilité. La question de recherche qui émerge est : « Quel est l'impact de ces ajouts cimentaires, et plus particulièrement des argiles calcinées sur la densité, la porosité des phases hydratées ? ». Il faut également se demander « comment les modifications des systèmes cimentaires hydratés affectent-elles les propriétés mécaniques et de transport ? »

Méthodologie et Approches expérimentales

L'objectif de cette thèse est de comprendre et de quantifier le rôle de ces ajouts cimentaires dans l'évolution microstructurale des ciments bas carbone au cours de l'hydratation.

La démarche adoptée dans ce projet repose sur une analyse multi-échelle et multi-technique. Elles combinent les observations microscopiques, les mesures physico-chimiques et les essais mécaniques. Cette approche est appliquée aux systèmes cimentaires avec SCMs, comparés à un ciment Portland, sur différentes durées d'hydratation. Le but du projet est d'établir des relations entre microstructure et propriétés macroscopiques des ciments bas carbone au cours du temps. Une analyse comparative entre les différents systèmes et formulations sera également menée.

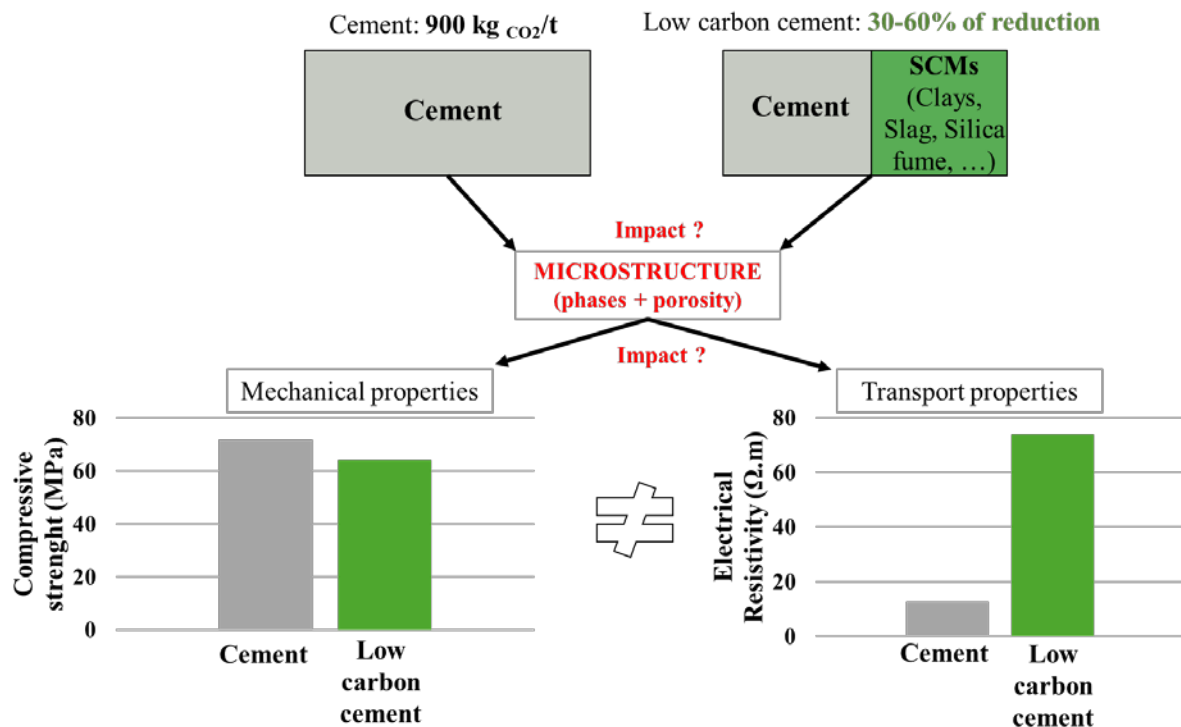


Figure : Comprendre l'impact de la microstructure sur les propriétés des systèmes cimentaires bas-carbone

Glossaire :

SEM : Scanning electron microscope, terme anglais ou, en français, Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images haute résolution de la surface d'un échantillon.

EDXIA : Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX). Technique d'imagerie utilisée dans le secteur du ciment pour mieux comprendre la microstructure du matériau



GABIN HARYOULI

Mots clés : Verres aluminoborosilicatés, iode-129, confinement nucléaire, haute pression, module d'Young, vitrocéramiques, propriétés mécaniques

Immobilisation des déchets volatils issus de l'énergie nucléaire dans des matériaux de haute pression : approche expérimentale sur les verres et les vitrocéramiques

Contexte général et Questions scientifiques

Le confinement des déchets radioactifs constitue un enjeu majeur pour l'industrie nucléaire. Parmi ces déchets, l'iode-129 représente un élément particulièrement critique en raison de sa très longue durée de vie et de sa forte mobilité dans l'environnement. Les verres et vitrocéramiques aluminoborosilicatés sont envisagés comme matériaux de confinement car ils peuvent incorporer différents éléments radioactifs et présenter une bonne durabilité chimique. Cependant, les relations entre composition chimique, structure atomique et propriétés mécaniques restent encore mal comprises.

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre comment la composition chimique, l'organisation des atomes dans le verre et les conditions de synthèse influencent les propriétés mécaniques de ces matériaux. Ces propriétés conditionnent la résistance du matériau face à de nombreuses contraintes émergeant lors du transport, de l'entreposage ou du stockage géologique de déchets radioactifs.

Méthodologie et Approches expérimentales

Des verres et vitrocéramiques à base d'aluminoborosilicate seront synthétisés sous haute pression. Comme les conditions de synthèse influencent les propriétés mécaniques de ces matériaux de confinement, ils seront analysés grâce à de nombreuses techniques de caractérisation.

Nous utiliserons des techniques comme :

- la résonance magnétique nucléaire du solide (RMN)
- la diffraction des rayons X (XRD)
- la microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM utilisée sur les vitrocéramiques autorisera la réalisation des cartographie locales du module de Young. Cette approche permettra de mettre en évidence des zones mécaniquement plus rigides associées aux cristaux riches en iode comparées à la matrice vitreuse attenante. Les modèles semi-empiriques développés dans le cadre de cette thèse visent à prédire le module de Young sans mesure expérimentale directe. Le modèle utilise uniquement la composition chimique et la structure du verre. Ces modèles concernent principalement les verres aluminoborosilicatés employés dans le domaine nucléaire. En résumé, cette approche multi-échelle contribue au développement de matériaux de confinement stables qui serviraient au stockage constant des déchets radioactifs.

Glossaire :

Module de Young : Egalement appelé module d'élasticité est une méthode de mesure de la rigidité d'un matériau. Il permet de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux. Un matériau possédant un module faible révèle un matériau très souple par exemple

RMN du solide : elle permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique local de l'atome étudié

XRD : DRX en français pour Diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne fonctionne que sur la matière cristallisée mais pas sur la matière amorphe

AFM : Atomic Force Microscopie en anglais soit microscopie à force atomique est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon



Théo LEGRET

Mots clés : Piles à combustible, Conducteur protonique, structure, conductivité

Synthèse, structure et conductivité de matériaux d'électrolyte conducteurs protoniques céramiques.

Contexte général et Questions scientifiques

La transition énergétique nécessite de développer des technologies capables de produire de l'électricité avec un impact environnemental réduit. Les piles à combustible permettent justement de convertir directement l'énergie chimique issue des réactions d'oxydoréduction aux électrodes en énergie électrique. De plus, elles apportent un rendement élevé et de faibles émissions polluantes.¹

Les matériaux d'électrolyte qui séparent les deux électrodes jouent un rôle central dans le fonctionnement des PCFC. Ces matériaux assurent le transport des espèces protoniques et préservent la séparation des réactifs. Les électrolytes à conduction protonique de référence sont des matériaux pérovskites qui contiennent les éléments Ba, Zr, Ce, Y et Yb. Les éléments tétravalents (Zr^{4+}/Ce^{4+}) de ces structures sont remplacés par des éléments trivalents (Y^{3+}/Yb^{3+}) et autorisent ainsi la création de lacunes d'oxygène.

Malheureusement ces synthèses nécessitent l'utilisation d'une température élevée qui occasionne des dégradations qui affectent alors les propriétés de l'électrolyte.

Abaissier la température de densification apparait comme un enjeu critique pour maintenir le bon fonctionnement de la pile et augmenter sa durée de vie.

Différents métaux de transition (NiO, ZnO, CuO, LiO, etc) permettent de diminuer ces températures. Ils sont d'ailleurs indiqués dans la littérature.

Deux approches pour l'utilisation de ces aides au frittage s'offrent à nous :

- l'emploi d'un ajout externe (~ 1 %m) dans la poudre avant frittage
- l'incorporation d'un agent de frittage dans le réseau cristallin.²

Quelle que soit la démarche choisie, l'effet de ces éléments en ajout externe ou interne sur les propriétés structurales et de transport ionique reste à découvrir.

Tous les choix effectués durant cette thèse obéiront au rapport de la Commission européenne publié en 2023.³

Méthodologie et Approches expérimentales

Deux approches complémentaires sont adoptées durant cette thèse :

- Le développement de nouveaux électrolytes conducteurs protoniques pour remplacer certains éléments critiques.
- La modification contrôlée de la nature du cation trivalent M^{3+} introduit dans le matériau.

L'objectif est de comprendre comment le choix de ce cation M^{3+} influence la structure cristalline, la stabilité du matériau et sa capacité à conduire les protons. Les matériaux synthétisés sont ensuite caractérisés à l'aide de techniques complémentaires comme la diffraction des rayons X et des neutrons par exemple. Ces analyses permettent ainsi d'établir des liens entre composition chimique, structure et performances.

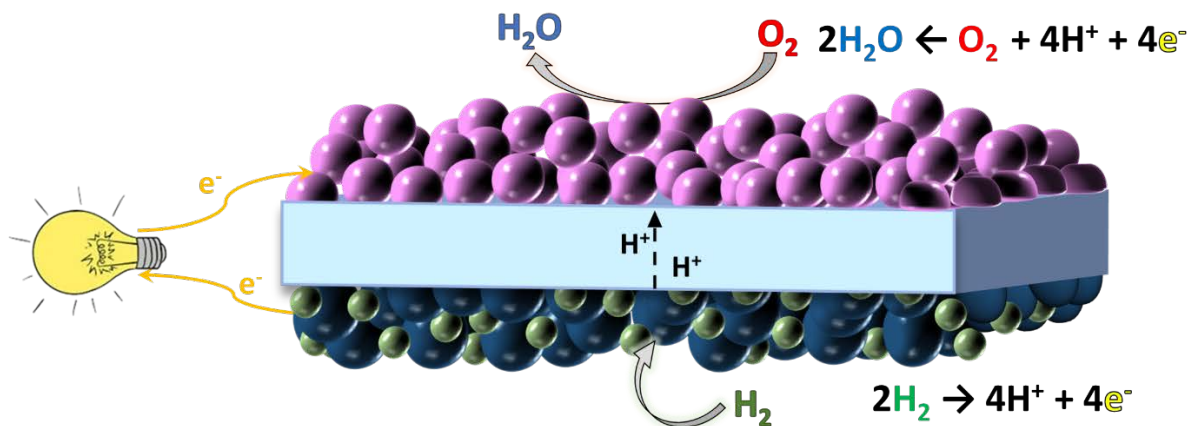


Figure : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible (à gauche) et représentation structurale du matériau d'électrolyte avec ses principales limitations (à droite).

Références :

- [1] Rehman, J.; et al., Energy Fuels **2024**, 38 (23), 22637–22665.
- [2] Hamze, L.; et al., International Journal of Hydrogen Energy **2025**, 139, 316–324.
- [3] Étude sur les matières premières critiques pour l'UE 2023 - Commission européenne.

Glossaire :

PCFC : La pile à combustible à céramique protonique (en anglais protonic ceramic fuel cell, PCFC) est un type de pile à combustible qui utilise un matériau céramique comme électrolyte, dont les protons ont une conductivité électrique élevée à haute température (400 – 650 °C).

Diffraction des rayons X : La diffraction des rayons X (XRD) est une technique analytique non destructive polyvalente utilisée pour analyser les propriétés physiques telles que la composition des phases, la structure cristalline et l'orientation des échantillons solides.



**Dylan
NEAU**

Mots clés : Batteries Zn-ion, mécanisme réactionnel, caractérisation operando, dynamique locale

Etude operando des mécanismes de fonctionnement des batteries aqueuses Zn/MnO₂

Contexte général et Questions scientifiques

Les batteries lithium-ion sont aujourd'hui les plus utilisées pour stocker l'énergie, mais elles présentent des risques de sécurité et un impact environnemental non négligeable. Les batteries zinc-ion apparaissent comme une alternative plus sûre et plus respectueuse de l'environnement. Pourtant, leur fonctionnement interne reste encore mal compris. Les recherches récentes montrent que le matériau actif se dissout et se redépose au cours des cycles de charge et de décharge, entraînant la formation d'un composé secondaire dont l'apparition dépend de l'acidité (pH) locale de la solution. Ces phénomènes rendent le mécanisme de fonctionnement particulièrement complexe. Le sujet de cette thèse résulte d'une collaboration entre la société SAFT et l'IMN. Il vise à approfondir la compréhension du mécanisme de fonctionnement des batteries Zn/MnO₂.

Méthodologie et Approches expérimentales

Pour comprendre ces batteries, plusieurs outils complémentaires ont été utilisés. Certains mesurent la vitesse des réactions, d'autres explorent les équilibres énergétiques. Une technique laser, la spectroscopie Raman, a également été employée. Elle permet d'observer en direct ce qui se passe à l'intérieur de la batterie, sans l'ouvrir ni l'arrêter. Pour cela, une cellule de mesure spéciale a été conçue. Par ailleurs, un outil innovant a été développé pour mesurer l'acidité locale en temps réel. Il repose sur de minuscules amplificateurs qui détectent de très faibles signaux. Ensemble, ces analyses ont révélé deux phénomènes clés : la dissolution du matériau actif et la formation simultanée d'un composé secondaire. Ces deux phénomènes sont intimement liés et jouent un rôle déterminant dans les performances de la batterie.

Glossaire :

Operando : analyse au sein de la cellule avec l'application d'un courant ou d'un potentiel



**Karim
OZEIR**

Mots clés : CIGSe, Si, couches minces, couches de recombinaison, cellules solaires, tandem, interface.

Cellules solaires tandem combinant les technologies c-Si et CIGSe

Contexte général – questions scientifiques

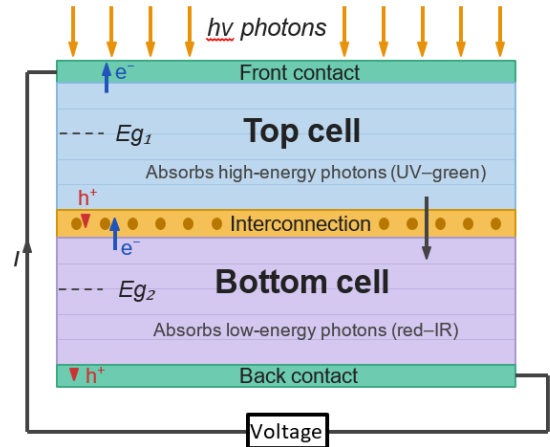
Le rayonnement solaire peut être transformé par la conversion photovoltaïque en « l'électricité verte ». Les cellules solaires à base de silicium cristallin (c-Si) ont atteint des niveaux de performances proches de leur limite théorique [1]. Une possibilité pour aller au-delà de cette limite consiste à développer des cellules solaires tandem. Une cellule solaire tandem consiste à empiler deux cellules solaires. Une cellule supérieure à base d'un semi-conducteur à large bande interdite et une cellule inférieure à base d'un matériau à bande interdite plus étroite.

Actuellement, les technologies à base de c-Si représentent 98 % du marché mondial (données de 2024) [2]. Par conséquent, la plupart des travaux sur les cellules tandem visent à utiliser des cellules en silicium cristallin (c-Si) comme cellule inférieure. Par exemple, les cellules tandem associant le c-Si et les pérovskites halogénées ont atteint un rendement impressionnant de 35 % [3]. Toutefois, ces structures ne sont pas encore suffisamment stables dans le temps, ce qui freine leur développement industriel.

Méthodologie et Approches expérimentales

L'objectif de cette thèse est de fabriquer et d'étudier des cellules solaires tandem c-Si/Cu(In,Ga)Se₂. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'un projet national appelé IOTA, qui s'intègre au programme PEPR-TASE. Son ambition est de développer des dispositifs tandem, et plus précisément de mettre au point de nouvelles couches d'interconnexion. Ces couches assurent la connexion en série entre la cellule supérieure et la cellule inférieure, et jouent un rôle capital pour le fonctionnement optimal de la tandem. Comme le montre la figure, cette couche est placée entre les cellules supérieure et inférieure et sert de connexion électrique entre elles. Elle permet aux charges photo-générées dans chaque sous-cellule de traverser correctement le dispositif. Elle doit être choisie avec soin afin de garantir une bonne conductivité électrique et de minimiser les pertes altérant les performances du dispositif.

Figure : Représentation schématique d'une cellule solaire tandem illustrant la sous-cellule supérieure, la sous-cellule inférieure et la couche d'interconnexion reliant les deux sous-cellules.



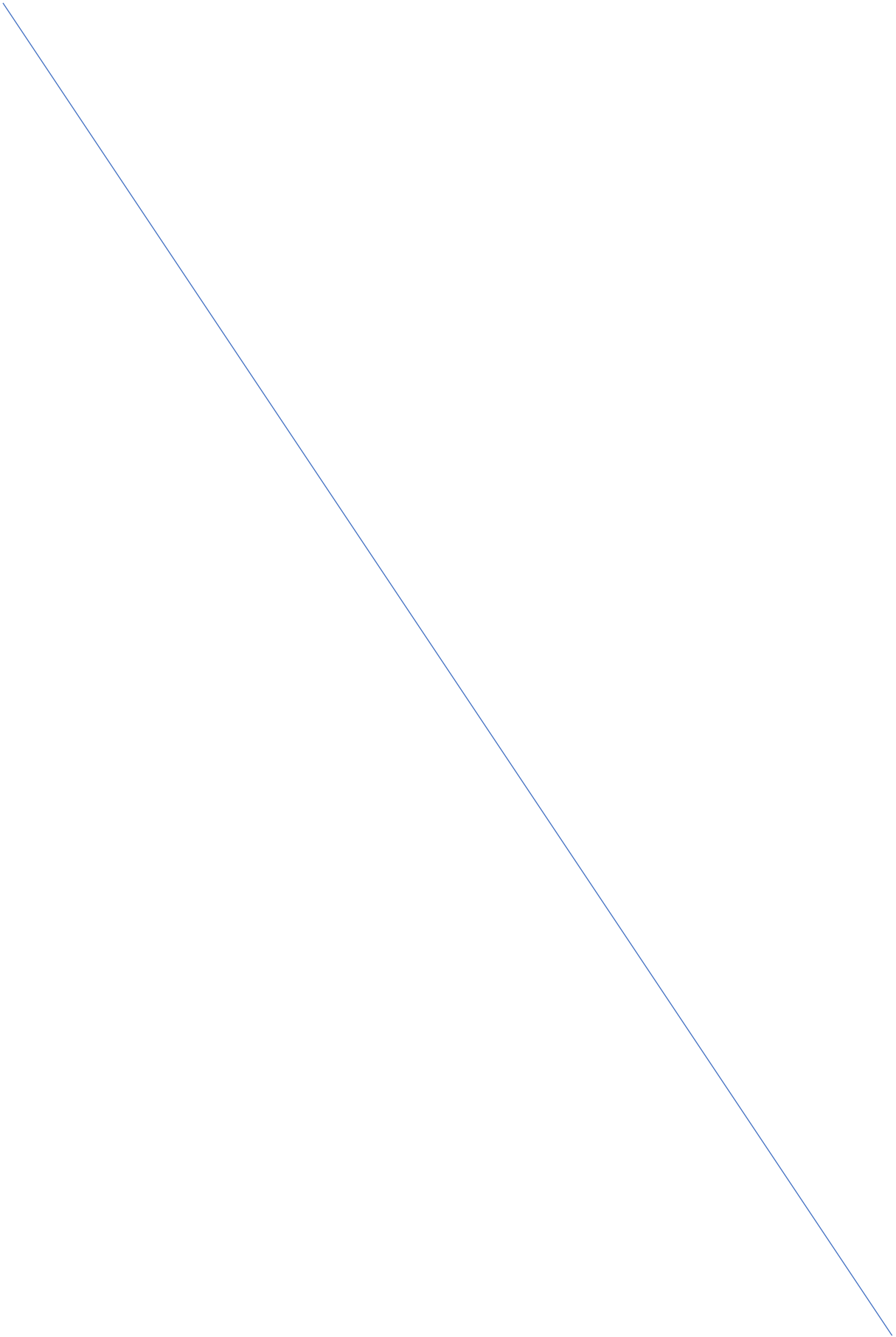
Le projet IOTA rassemble plusieurs partenaires aux compétences complémentaires. Chacun d'entre eux contribue à des aspects spécifiques du dispositif tandem, tels que la fabrication des cellules inférieures en silicium cristallin (c-Si) ou le développement des matériaux utilisés comme couche d'interconnexion. Le développement et l'optimisation de la cellule supérieure, qui s'appuie sur la technologie des couches minces de chalcopyrite ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$, i.e. CIGSe), est aussi un objectif de cette thèse. Dans ce cadre, il est aussi étudié l'influence de la nature de la couche d'interconnexion sur les performances des cellules tandem réalisées.

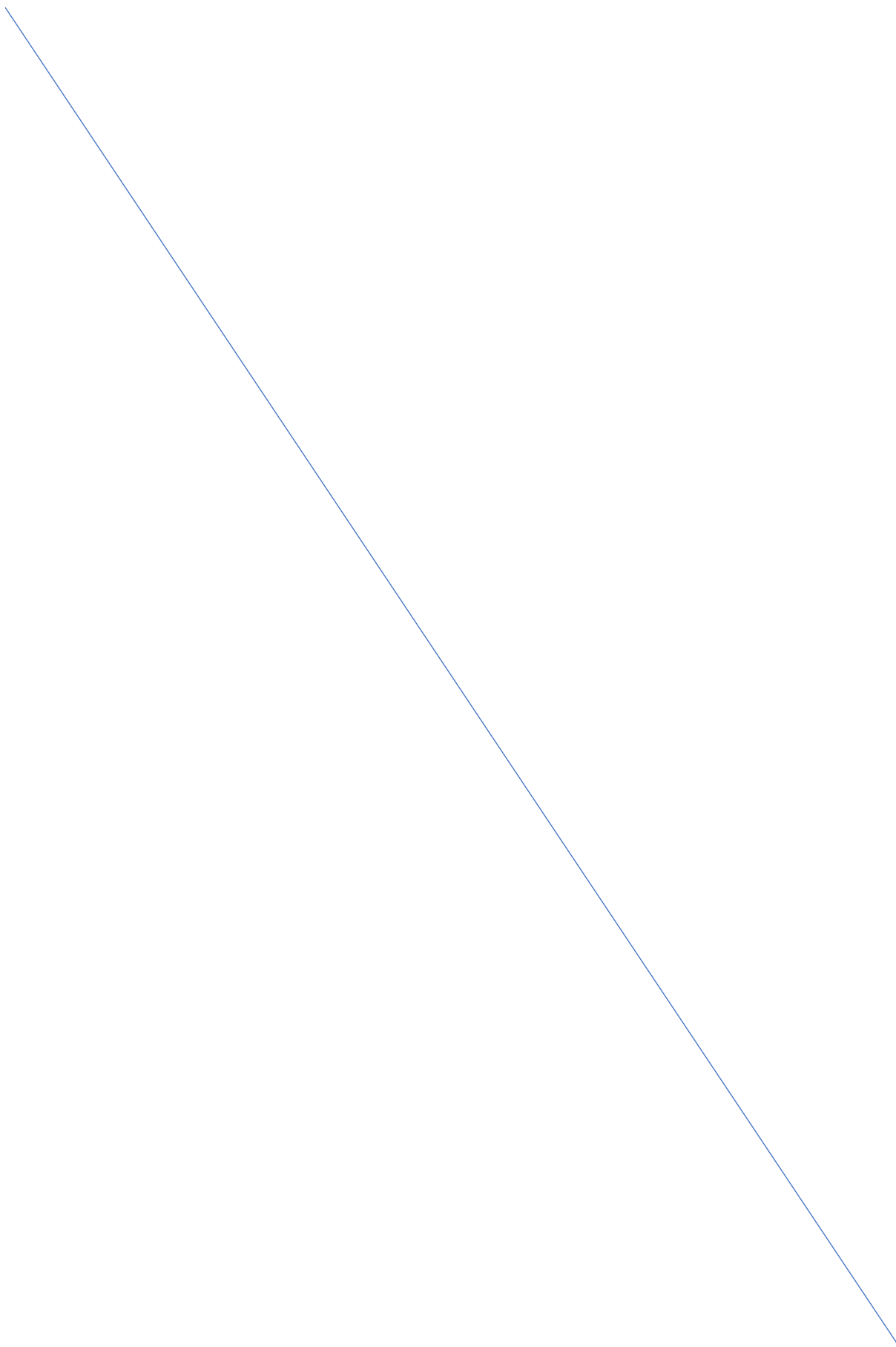
Références

- [1] Shockley W, Queisser HJ. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. J Appl Phys 1961;32:510–9. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [2] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. "Photovoltaics Report." Freiburg: Fraunhofer ISE, 2025.
- [3] LONGi Green Energy. "34.85%! LONGi Breaks World Record for Crystalline Silicon-Perovskite Tandem Solar Cell Efficiency." longi.com, April 2025.

Glossaire :

Bande interdite : La bande interdite d'un matériau, ou gap, est l'intervalle, situé entre la bande de valence et la bande de conduction, dans lequel la densité d'états électroniques est nulle, de sorte qu'on n'y trouve pas de niveau d'énergie électronique.







Morgane PHILIPPE

Mots clés : microscopie électronique à balayage, faisceau ionique focalisé, conditions cryogéniques, membrane, filtration

Développement de méthodes de cryo- microscopie électronique pour l'étude de membranes de filtration fonctionnalisées par des enzymes et colmatées dans des conditions natives (hydratées)

Contexte général – questions scientifiques

La filtration est un procédé utilisé particulièrement dans l'industrie alimentaire. Elle permet de séparer différents composants d'une solution en fonction de leur taille en deux phases :

- Le perméat
- Le rétentat

Dans le cas d'extraits réels de microalgues, la solution à filtrer contient des lipides, des protéines, des polysaccharides... qui se retrouvent dans ces deux phases. L'un des principaux problèmes de cette technique, principalement à l'échelle industrielle, est la déposition de matière à l'interface solution-membrane. Cette déposition occasionne une diminution de flux à travers la membrane, mais également un colmatage.

Cette thèse issue du projet PREMIUM, projet international entre trois laboratoires avec des expertises complémentaires, s'intéresse à sonder l'usage de l'immobilisation d'enzymes sur et dans la membrane de microfiltration. Cette dernière, composée de nylon, est de géométrie plane de façon à diminuer l'aggrégation de matière à la membrane, et *in fine* de restreindre efficacement le colmatage. Au final, le projet envisage le développement de membranes de microfiltration en nylon de géométrie en fibres creuses.

Le pari de ce projet est de trouver et de développer une méthode applicable aux membranes de géométrie en fibres creuses. La vocation finale de ce défi scientifique est de limiter l'apparition du colmatage et optimiser leur nettoyage pour un usage industriel.

Méthodologie et Approches expérimentales

La technique d'analyse employée dans le cadre de cette thèse est la microscopie électronique à balayage couplée à un faisceau ionique. Cette dernière est utilisée dans des conditions cryogéniques et à température ambiante ((cryo-)FIB/MEB). Les échantillons sont préalablement congelés dans l'azote liquide afin de préserver la structure du colmatage. Puis,

des acquisitions de stock d'images qui se succèdent (acquisition d'un volume) sont ainsi obtenues. Les images sont ensuite traitées avec un logiciel spécifique : Dragonfly® (reconstruction des images en trois dimensions et analyses avec mesures des différentes caractéristiques d'intérêt).

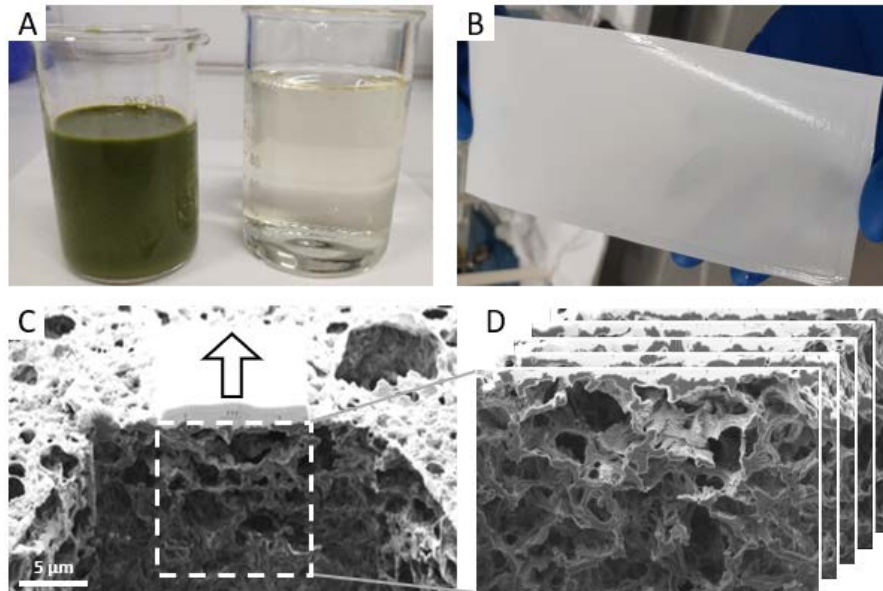


Figure : **A :** Filtration d'extraits de microalgues : rétentat (bécher de gauche) et du perméat de la filtration (bécher de droite). **B :** Photo d'une membrane plane de microfiltration. **C :** Membrane plane de microfiltration en nylon analysée par FIB/MEB (ici à température ambiante). La région d'intérêt est entourée par des pointillés blancs et la progression de l'acquisition est figurée par la flèche noire. **D :** Série d'images de FIB/MEB de la région d'intérêt acquise à température ambiante.

Références :

Roberge et al., Separation and Purification Technology, 2026

Glossaire :

Perméat : Liquide qui a traversé la membrane d'un processus de filtration.

Rétentat : Partie de fluide qui est retenu par la membrane pendant le processus de filtration.

Colmatage : Phénomène par lequel un système poreux ou filtrant se retrouve obstrué, bouché par un dépôt de matière empêchant le passage du fluide qui pouvait le traverser.

FIB/MEB : Microscope électronique à balayage couplé à une colonne ionique. Le faisceau ionique permet d'abraser localement la matière de l'échantillon (échelle nanométrique), et le faisceau électronique permet de voir la zone d'intérêt avec une échelle allant jusqu'au nanomètre. Cette technique peut être utilisée dans des conditions cryogéniques.



Arthur RAQUIN

Mots clés : vibration ; sonotrode ; Ti-6Al-4V ; TA6V ; titane ; solidification ; microstructure ; anisotropie ; grains ; affinement ; EBSD ; microscopie ; MEB ; WAAM ; TIG ; DED ; fabrication additive ; propriétés mécaniques ; traction.

Amélioration des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V en WAAM-TIG par vibration du bain de fusion

Contexte général – questions scientifiques

L'alliage Ti-6Al-4V est un alliage répandu dans les milieux de la défense, de l'aéronautique et de l'aérospatial. Il est employé en raison de son rapport entre résistance mécanique et densité. Les propriétés mécaniques sont importantes lors de l'utilisation de certains procédés conventionnels. A contrario, les procédés de fabrications additifs provoquent des microstructures défavorables aux propriétés mécaniques.

De nombreuses méthodes ont été testées dans la littérature en vue de réduire l'anisotropie de propriétés mécaniques avec la modification de la microstructure obtenue.

Une grande partie des méthodes déjà explorées mènent généralement à des résultats inefficaces ou inhomogènes mais également à des procédés difficiles à employer dans le cadre de la fabrication additive.

Cette étude se concentre sur l'affinement de la microstructure adapté au procédé WAAM-TIG du Ti-6Al-4V avec la vibration d'un second fil d'apport plongé dans le bain de fusion liquide.

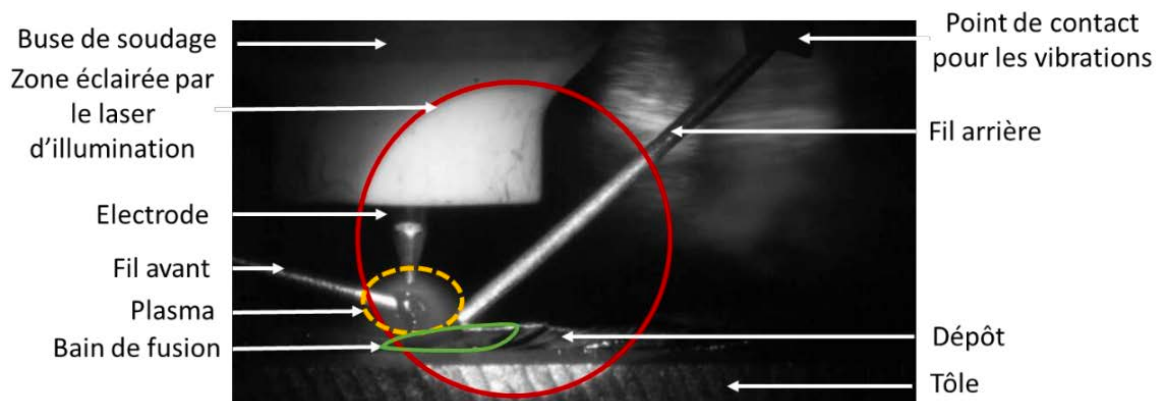


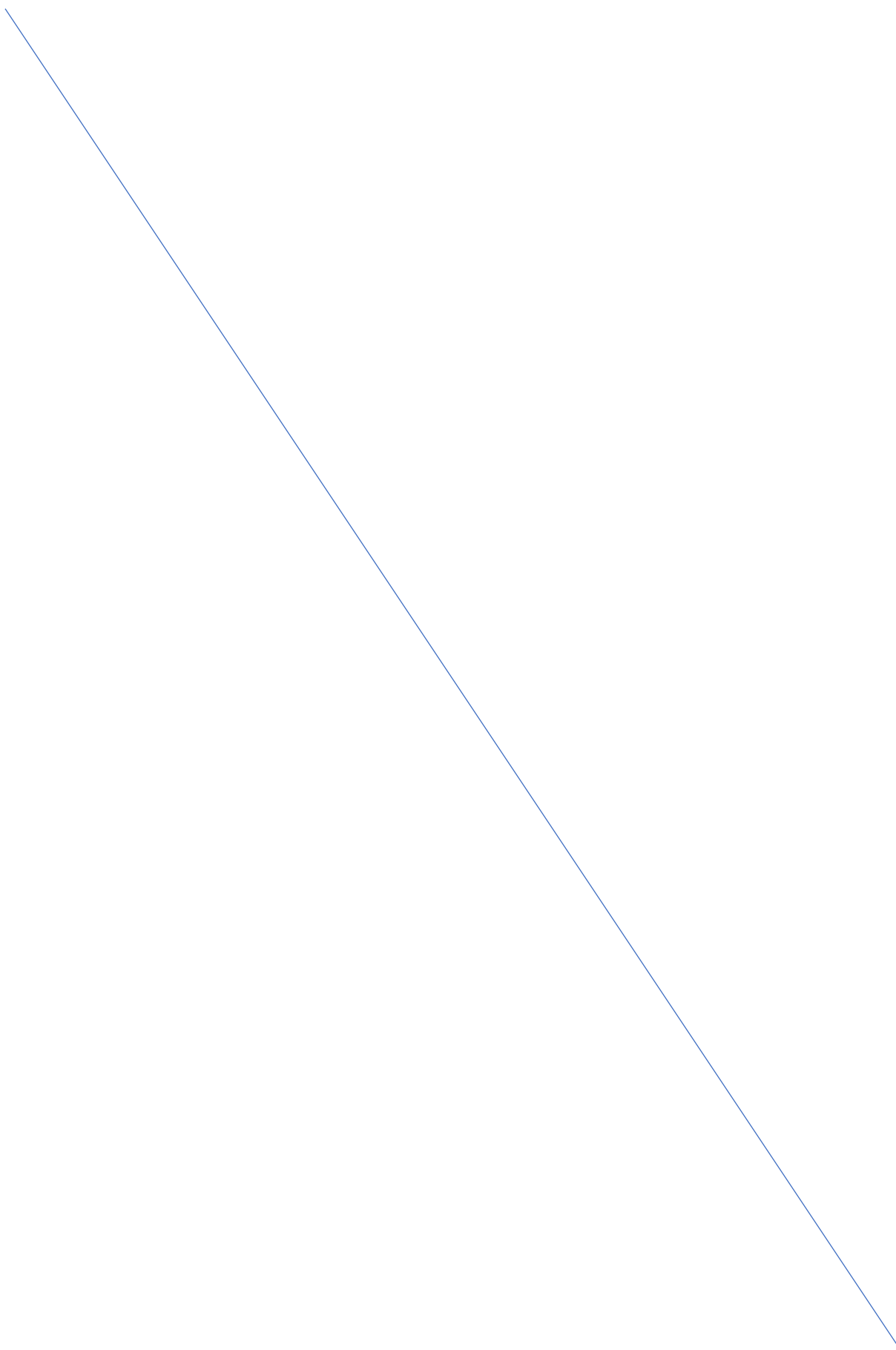
Figure: image de profil prise à la caméra haute vitesse montrant la position des fils vis-à-vis du bain de fusion.

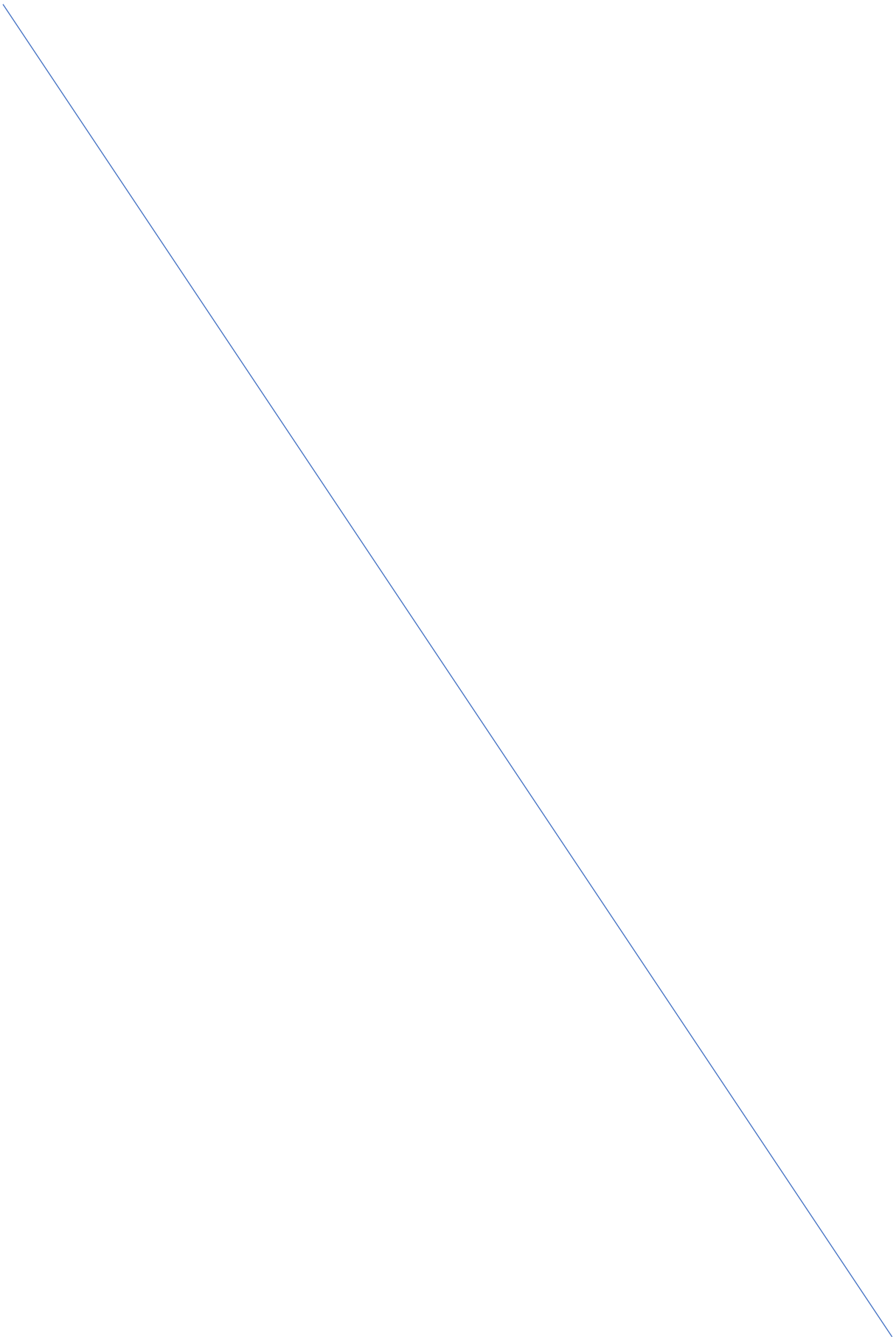
Méthodologie et approche expérimentale

Cette thèse s'articule avec différentes phases permettant pour chacune d'entre elles de lever les verrous que constitue la problématique de la thèse :

- **Phase 1** : Détermination du domaine de soudabilité du Ti-6Al-4V en WAAM TIG monofil.
- **Phase 2** : Détermination du domaine de soudabilité du Ti-6Al-4V en WAAM TIG bifil.
- **Phase 3** : Fabrication d'éprouvettes multicouches pour la réalisation de campagnes d'essais de traction.
- **Phase 4** : Optimisation du système de vibration.

Phase 5 : Optimisation du procédé d'affinement microstructural par vibration du bain de fusion.







Léo SEIGNEUR

Mots clés : HiPIMS, DC, plasma, couches minces, micro-supercondensateurs

Dépôt d'électrodes en couches minces par pulvérisation magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS) pour la réalisation de micro-supercondensateurs 3D

Contexte général et Questions scientifiques

La miniaturisation des appareils connectés (capteurs, implants médicaux, ...) liés à l'Internet des Objets nécessitent des dispositifs de stockage d'énergie de taille de plus en plus réduite pour être alimentés. Ils doivent par ailleurs conserver les performances recherchées pour l'application visée. Les micro-supercondensateurs apparaissent alors comme de bons candidats pour ce type d'usage car ils peuvent stocker et libérer de l'énergie rapidement, même à échelle réduite.

Ce travail de thèse vise à développer des électrodes en nitrure de titane (TiN) et nitrure de vanadium (VN) pour intégrer ces micro-supercondensateurs. Le TiN et autres nitrures de métaux de transition sont bien adaptés à cet usage compte tenu de leur grande conductivité électrique et leur capacité de stockage de charge élevée.

Méthodologie et Approches expérimentales

Les couches sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron.

Dans une enceinte sous vide poussé (de l'ordre de 10^{-5} Pa), une cible du matériau ou d'un élément du matériau à déposer (disque en métal ou céramique d'épaisseur 2-5 mm) est placée en face d'un porte substrat. Un gaz pur (typiquement l'Ar) ou un mélange de gaz (Ar/N₂ ou Ar/O₂) est introduit dans l'enceinte jusqu'à une pression de 0,1 à 1-2 Pa. Un champ électrique important est appliqué entre une cible de Ti (cathode soumise à une tension de 100-1000 V) et le substrat (anode), qui est connecté aux parois de l'enceinte de dépôt (à la masse). La différence de potentiel appliquée au niveau de la cible permet d'ioniser le gaz injecté pour former un plasma (i.e. un mélange globalement neutre d'ions, d'électrons et de fraction de molécules de gaz). Les ions de la décharge (en particulier Ar⁺) vont bombarder la cible et en arracher des atomes qui formeront le film mince souhaité sur le substrat.

Pour améliorer les performances, des électrodes avec des surfaces développées sont obtenues en utilisant des supports de dépôt (substrats) présentant des motifs structurés en profondeur et à petite échelle en trois dimensions.

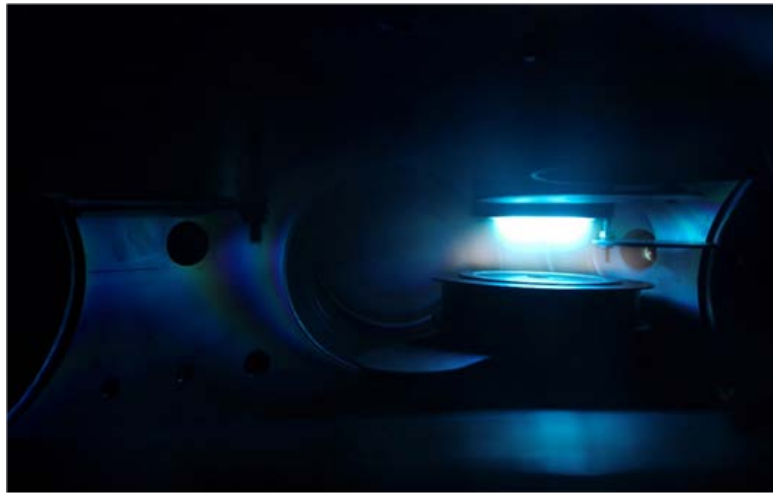


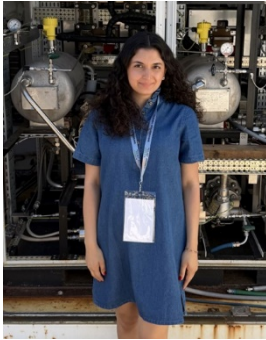
Figure : Intérieur d'une chambre de dépôt avec un plasma d'Ar et cible Ti (les ions métalliques Ti^+ donne la couleur bleutée au plasma)

Pour les dépôts, une décharge HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) est utilisée. La tension appliquée à la cible est composée de pulses courts (30 à 100 μs) de très forte tension (jusqu'à 1000 V). L'HiPIMS permet d'obtenir un plasma plus dense et une proportion d'atomes chargés (ions) bien plus importante comparé à une tension continue. Cette ionisation importante est intéressante car elle permet de mieux contrôler les espèces chargées dans le plasma. L'HiPIMS permet en particulier de déposer des couches de meilleure qualité. Il permet également une amélioration de la conformité donc de l'uniformité du recouvrement sur des substrats avec du relief en trois dimensions

Le plasma est analysé à travers différents diagnostics résolus en temps pour identifier les espèces présentes au sein du gaz ionisé et leur énergie. Cette étude du plasma est corrélée ensuite aux propriétés des films déposés, telles que la morphologie, la structure, la composition chimique et les propriétés fonctionnelles (densité, résistivité, performances électrochimiques). La conformité sur des substrats 3D est également étudiée.

L'étude réalisée permet de mettre en évidence l'apport de la technique HiPIMS pour le dépôt de couches minces. Ce type de décharge permet une amélioration de la conformité d'un dépôt sur des substrats avec du relief par rapport à un dépôt effectué en courant continu. L'effet est d'ailleurs amplifié en appliquant une polarisation sur le substrat. L'étude nécessite cependant d'être approfondie en utilisant d'autres types de substrats 3D.

En réalisant un dépôt HiPIMS avec l'application d'une polarisation, les couches minces réalisées sont plus denses et plus conductrices. Il est important de noter que le changement de morphologie et de composition de ces couches, a un impact direct sur les performances électrochimiques des électrodes.



**Sara
TALEB**

Mots clés : Electrolyseurs à oxydes solides, Electrode à hydrogène, Cérine dopée, Exsolution, Spectroscopie Raman, Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Recherche de nouveaux matériaux pour électrolyseurs à hautes températures

Contexte général et Questions scientifiques

Le système énergétique mondial reste encore dominé à 86 % par le trio pétrole-gaz-charbon, malgré leurs ressources limitées et leur contribution au réchauffement climatique. La transition vers des sources d'énergie décarbonées doit donc se réaliser à un rythme accéléré. Cependant, le caractère intermittent des énergies renouvelables comme le solaire et l'éolien rend nécessaire le développement de moyens de stockage efficaces. Dans ce contexte, la conversion de l'électricité en dihydrogène par électrolyse de l'eau se présente comme une solution durable et propre. Cette thèse soutenue par le projet CELCER-EHT du PEPR-H2 s'intéresse à ce défi scientifique.



"Photo de la fresque Jules Verne, rue de l'Échelle à Nantes. En bas à droite figure un motif élémentaire d'un électrolyseur développé à l'IMN : De la fiction de Jules Verne à la réalité de l'IMN : Un siècle et demi d'hydrogène, toujours à Nantes."

Méthodologie et Approches expérimentales

Des phases de cérine ont été synthétisées par auto-combustion selon la voie nitrate-glycine puis ont ensuite été calcinées à différentes températures. Afin d'étudier la limite de solubilité du Ni, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées. Mais cette démarche s'est retrouvée confrontée à des limitations. La spectroscopie Raman, plus sensible à la symétrie locale de la maille, ainsi que la microscopie électronique (MEB/STEM-EDS/EELS) ont été employées pour résoudre ces problèmes.

Cette thèse effectuée, pour la première fois, une étude consacrée à l'effet de l'infiltration d'une phase de cérine co-dopée au Ni et aux lanthanides (CNXO/CLNXO). Pour évaluer l'impact de des phases infiltrées dans la porosité des électrodes à hydrogène sur les performances de celles-ci, des mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées.

Glossaire :

Diffraction des rayons X : La diffraction des rayons X (XRD) est une technique analytique non destructive polyvalente utilisée pour analyser les propriétés physiques telles que la composition des phases, la structure cristalline et l'orientation des échantillons en poudre, solides et liquides

Spectroscopie Raman : La spectroscopie Raman est une spectroscopie de diffusion et non d'absorption contrairement à l'IR. Les photons Raman sont émis lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-visible-IR) par le biais d'un phénomène de diffusion inélastique de la lumière.

Autocombustion selon la voie nitrate-glycine : Il s'agit d'une méthode de synthèse de matériaux céramiques simple, rapide, peu énergivore et ne nécessitant pas l'utilisation de solvants toxiques. Elle consiste à préparer une solution aqueuse contenant les précurseurs de départ, qui est ensuite transformée en gel en chauffant à 100 °C pendant plusieurs heures. La synthèse est initiée par le chauffage du gel à environ 300 °C, ce qui déclenche une combustion accompagnée d'une flamme pouvant atteindre des températures très élevées, jusqu'à 1400 °C pendant une fraction de seconde. Une fois amorcée, une succession de réactions exothermiques en chaîne se propage dans tout le milieu réactionnel en s'auto-entretenant grâce à la chaleur dégagée. Ce processus conduit à la formation du matériau désirée sous forme d'une cendre constituée de fines particules fortement agglomérées.

Microscopie électronique : La microscopie électronique est une technique d'imagerie qui permet d'observer des structures extrêmement petites, invisibles avec un microscope classique. Elle utilise un faisceau d'électrons à la place de la lumière, ce qui offre un niveau de détail très élevé.

Impédance électrochimique : La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique de caractérisation des systèmes électrochimiques. Le principe de cette technique consiste à appliquer un signal sinusoïdal de faible amplitude au système électrochimique et d'en mesurer la réponse à différentes fréquences.



Karl TROGER

Mots clés : Intelligence Artificielle, Matériaux quantiques, Nanomatériaux, Isolant de Mott, Calcul neuromorphique.

Des matériaux quantiques pour de l'Intelligence Artificielle à faible coût énergétique

Contexte général – questions scientifiques

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans un contexte mondial où l'intelligence artificielle (IA) est devenue un enjeu majeur. En effet, l'essor de l'IA engendre une forte demande en énergie en plus de ses promesses techniques et technologiques.

La séparation des unités d'un ordinateur engendre un coût énergétique en transfert de donnée environ 3500 fois plus important que le coût engendré par le calcul en lui-même. Il apparaît donc nécessaire de penser une nouvelle façon architecturale d'opérer ces calculs d'IA, en envisageant des solutions bio-inspirées. L'idée est de reproduire la manière dont un cerveau de mammifère traite une information (**Figure 1**). Cette approche, dites neuromorphique, est déjà prometteuse et suscite l'intérêt de nombreux industriels. Malheureusement la technologie CMOS, largement utilisée dans l'industrie, nécessite d'être assemblée sous forme de circuit électronique. Ces derniers sont complexes et coûteux. Les chercheurs se tournent donc vers de nouveaux matériaux utilisés comme mono-composants pour reproduire le comportement d'un neurone ou d'une synapse.

L'objectif de ce projet est d'utiliser la transition isolant-métal (TIM) induit dans les isolants de Mott qui reproduirait le comportement d'un neurone ou d'une synapse biologique.

Méthodologie et Approches expérimentales

Un réseau de neurone codé en software (sur CPU) agit comme un multiplicateur vectoriel de matrice (MVM). Pour autoriser cette idée sur puce matérielle, il faut reproduire ces opérations matricielles directement sur nos composants électroniques à base d'isolant de Mott. Cette opération est rendue possible grâce à l'architecture crossbar dans laquelle la conductance de chaque memristor, au sein de ce dernier, correspond au poids synaptique entre deux neurones de couches différentes. Les opérations MVM seront ainsi les mêmes en software qu'en hardware. L'information d'entrée sera un pulse de tension et l'information en sortie une valeur de courant (voir la **Figure 1 – encadré de droite**). Le premier réseau de neurone fonctionnel de Mott doit permettre de reconnaître des images à 9 pixels des lettres N, Z et V.

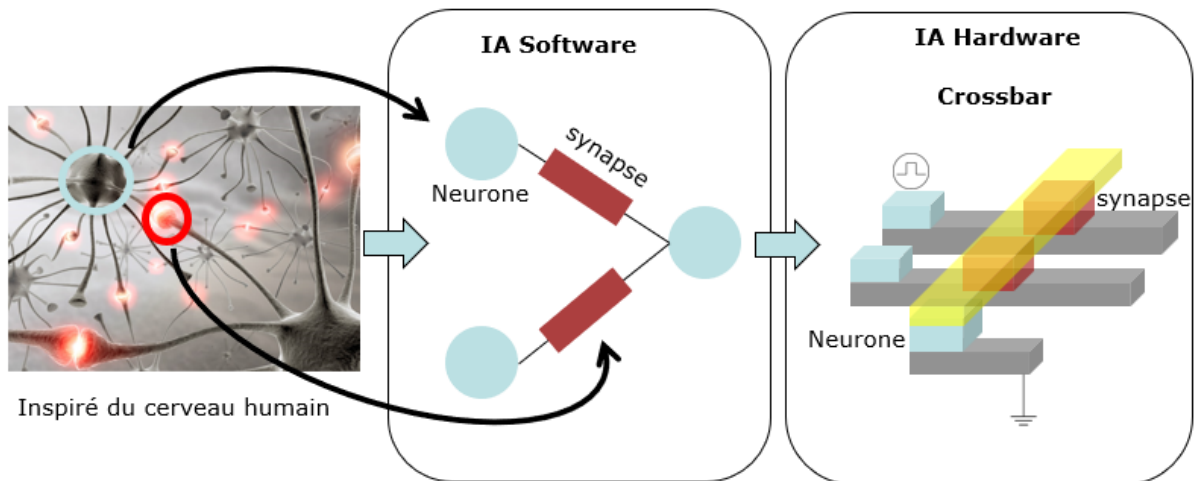


Figure 1 – De l’inspiration du fonctionnement d’un cerveau de mammifère jusqu’à la fabrication d’un crossbar

Glossaire :

CPU : Le CPU est un assemblage de circuits électroniques qui exécute le système d'exploitation et les applications d'un ordinateur et gère une variété d'autres opérations informatiques.

Architecture crossbar : Architecture de grilles bidimensionnelles de dispositifs nanométriques programmables permettant des calculs analogiques parallèles, tels que les multiplications vecteur-matrice.

Technologie CMOS : La technologie CMOS (Complementary Metal-Oxyde-Semiconductor) est une technologie de fabrication de circuits intégrés . Elle est utilisée dans les microprocesseurs, les microcontrôleurs, la mémoire vive statique (SRAM) et d'autres circuits logiques numériques.

