



**HAL**  
open science

# Synthèses sous hautes pressions et caractérisations physicochimiques du nitrure de bore cubique et du nitrure de carbone C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Hervé Montigaud

► **To cite this version:**

Hervé Montigaud. Synthèses sous hautes pressions et caractérisations physicochimiques du nitrure de bore cubique et du nitrure de carbone C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1998. Français. NNT: . tel-00164570

**HAL Id: tel-00164570**

**<https://theses.hal.science/tel-00164570>**

Submitted on 20 Jul 2007

**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.

# THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Hervé MONTIGAUD

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

---

SYNTHESE SOUS HAUTES PRESSIONS

ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DU

NITRURE DE BORE CUBIQUE ET DU NITRURE DE CARBONE  $C_3N_4$

---

Soutenue le 27 avril 1998

Après avis de :

M.	G. BECK	Directeur de recherche au CNRS	Rapporteur
M.	M. JAOUEN	Professeur	Rapporteur

Devant la Commission d'examen formée de :

Mme	M.T. COHEN-ADAD	Professeur	Présidente
M.	J. ETOURNEAU	Professeur	Rapporteur
M.	G. BECK	Directeur de recherche au CNRS	Examineur
M.	P. BRADU	Ingénieur	Examineur
M.	G. DEMAZEAU	Professeur	Examineur
M.	M. JAOUEN	Professeur	Examineur
M.	B. TANGUY	Professeur	Examineur



---

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe Hautes Pressions appartenant au groupe 1 « Hautes Pressions, Fluides Supercritiques, Matériaux Hybrides » de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Je remercie Monsieur le professeur J. ETOURNEAU de m'avoir accueilli à l'ICMCB et d'avoir bien voulu consacrer une partie de son temps à juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame M.T. COHEN-ADAD qui a accepté de présider ce jury, à Messieurs G. BECK, P. BRADU et M. JAOUEN pour avoir participé au jury qui a évalué ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. DEMAZEAU qui a assuré la direction de ce travail. C'est grâce à son enthousiasme et à sa confiance que j'ai pu aborder l'étude « risquée » des carbonitrides.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers Monsieur le Professeur B. TANGUY qui a également dirigé ce travail. Sa disponibilité et ses conseils avisés m'ont permis de mener à bien cette étude.

Pour ce travail, j'ai été amené à réaliser diverses analyses. Je tiens à remercier ici, les personnes qui m'ont permis de me familiariser à ces techniques de caractérisations : Monsieur M. LAHAYE pour la microsonde X, Monsieur M. CHAMBON pour la microscopie électronique à balayage, Messieurs M. COUZI et R. CAVAGNAT pour la spectroscopie Raman, Madame C. LABRUGERE pour la spectroscopie des photoélectrons X, Monsieur M. Ménétrier pour la résonance magnétique nucléaire, Messieurs L. RABARDEL et J. VILLOT pour les analyses thermogravimétriques, Monsieur J.P. CAZORLA pour la diffraction des rayons X et Monsieur F. WEILL pour la microscopie électronique en transmission.

Enfin, un grand merci à tout le personnel de l'ICMCB, à l'équipe Hautes Pressions, plus spécialement à A. LARGETEAU, F. CHARDONNET et I. ALVES, à S. COURJAULT et à V. MERLET.



---

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION GENERALE

<b>PREMIERE PARTIE : LA SYNTHESE DE BN-c SOUS HAUTES PRESSIONS</b>
--

## CHAPITRE I : ETAT DES TRAVAUX RELATIFS A LA SYNTHESE ET A LA STABILITE DE BN-c

<b>I.1. LES DIFFERENTES STRUCTURES CRISTALLINES DU NITRURE DE BORE</b>	<b>9</b>
<b>I.1.1. Le nitrure de bore hexagonal (BN-h) et les structures dérivées : turbostratique et rhomboédrique</b>	<b>9</b>
<b>I.1.2. Le nitrure de bore de type wurtzite (BN-w)</b>	<b>11</b>
<b>I.1.3. Le nitrure de bore cubique (BN-c)</b>	<b>11</b>
<b>I.2. PROPRIETES DU NITRURE DE BORE CUBIQUE</b>	<b>11</b>
<b>I.3. LA SYNTHESE DE BN-CUBIQUE</b>	<b>13</b>
<b>I.3.1. Procédés utilisant de hautes pressions statiques</b>	<b>15</b>
I.3.1.1. La conversion directe BN-h → BN-c	15
I.3.1.2. La conversion BN-h → BN-c assistée par flux	16
I.3.1.3. La croissance de BN-c assistée par flux	25
<b>I.3.2. Autres voies de synthèse</b>	<b>26</b>
I.3.2.1. Synthèse par ondes de choc	26
I.3.2.2. Synthèse par déposition en phase vapeur	26
<b>I.4. DOMAINE DE STABILITE DE BN-c</b>	<b>29</b>
<b>I.4.1. Premier domaine proposé</b>	<b>29</b>
<b>I.4.2. Etude thermodynamique du nitrure de bore</b>	<b>29</b>
I.4.2.1. Les travaux de SOLOZHENKO	29
I.4.2.2. Les travaux de MAKI et FUKUNAGA	33
<b>I.5. CONCLUSIONS</b>	<b>34</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>35</b>

---

**CHAPITRE II : ETUDE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE DE BN-c EN PRESENCE D'HYDRAZINE A L'ETAT SUPERCRITIQUE**

<b>II.1. OBJECTIFS</b>	<b>45</b>
<b>II.2. ETUDE DE LA NUCLEATION DE BN-c EN PRESENCE D'HYDRAZINE A L'ETAT SUPERCRITIQUE</b>	<b>47</b>
<b>II.2.1. Technique expérimentale</b>	<b>47</b>
II.2.1.1. Le dispositif	47
II.2.1.2. Evaluation de la pression au sein de la cellule haute pression	49
II.2.1.3. Evaluation de la température au niveau de la gélule	50
II.2.1.4. Séparation de l'échantillon après traitement	50
<b>II.2.2. Influence de la nature du précurseur de bore et d'azote</b>	<b>50</b>
<b>II.2.3. Influence de la nature de l'additif</b>	<b>51</b>
<b>II.2.4. Influence du rapport r=additif/précurseur</b>	<b>54</b>
<b>II.2.5. Discussions</b>	<b>55</b>
<b>II.3. ESSAIS DE CROISSANCE DE BN-c EN PRESENCE D'HYDRAZINE A L'ETAT SUPERCRITIQUE</b>	<b>56</b>
<b>II.3.1. Mise au point d'une cellule réactionnelle de plus gros volume</b>	<b>56</b>
<b>II.3.2. Etude de la croissance de BN-c sur un substrat de même nature</b>	<b>57</b>
<b>II.3.3. Etude de la croissance de BN-c sur un substrat de nature différente</b>	<b>65</b>
<b>II.4. DISCUSSIONS-CONCLUSIONS</b>	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>69</b>

<b>PARTIE II : SUR LA SYNTHÈSE DE CARBONITRURE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>
---

**CHAPITRE III : ETAT ACTUEL DES RECHERCHES SUR LE CARBONITRURE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

<b>III.1. INTERET DES CARBONITRURES</b>	<b>77</b>
<b>III.2. LES DIFFERENTES STRUCTURES DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>79</b>
<b>III.2.1. La variété C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β</b>	<b>79</b>
<b>III.2.2. La variété C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α</b>	<b>83</b>

<b>III.2.3. La variété C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g</b>	<b>85</b>
<b>III.2.4. La variété C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bl.</b>	<b>87</b>
<b>III.2.5. La variété C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-c</b>	<b>88</b>
<b>III.3. PROPRIETES ATTENDUES POUR LES 5 VARIETES DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>88</b>
<b>III.3.1. Propriétés mécaniques</b>	<b>89</b>
<b>III.3.2. Propriétés électriques</b>	<b>91</b>
<b>III.3.3. Stabilité relative des différentes phases de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>95</b>
<b>III.4. ESSAIS DE SYNTHESE DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>97</b>
<b>III.4.1. Essais de synthèse par PVD</b>	<b>97</b>
III.4.1.1. La pulvérisation cathodique (« sputtering »)	97
III.4.1.2. La déposition assistée par faisceaux d'ions	101
III.4.1.3. La déposition assistée par ablation laser	103
III.4.1.4. Autres techniques PVD	107
<b>III.4.2. Essais de synthèse par CVD</b>	<b>107</b>
III.4.2.1. Essais par CVD activée	107
III.4.2.2. Essais par CVD thermique	108
<b>III.4.3. Essais de synthèse par voie haute pression</b>	<b>108</b>
III.4.3.1. La voie haute pression statique	109
III.4.3.2. La voie haute pression dynamique	111
<b>III.4.4. Autres méthodes mises en oeuvre</b>	<b>112</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>113</b>
 <b>CHAPITRE IV : ESSAIS DE SYNTHESE DE DIVERSES VARIETE DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PAR LA VOIE HAUTE PRESSION</b>	
<b>IV.1. NOS OBJECTIFS</b>	<b>123</b>
<b>IV.2. ESSAIS DE SYNTHESE SOUS « MOYENNES PRESSIONS »</b>	<b>124</b>
<b>IV.2.1. Choix des produits de départ</b>	<b>124</b>
<b>IV.2.2. Technique expérimentale</b>	<b>125</b>
<b>IV.2.3. Optimisations des conditions opératoires</b>	<b>129</b>
IV.2.3.1. Voie de synthèse impliquant la mélamine et le chlorure de cyanuryle	131
IV.2.3.2. Voie de synthèse impliquant la cyanamide et le bromure de cyanogène	131

<b>IV.2.4. Caractérisations physico-chimiques</b>	<b>133</b>
IV.2.4.1. Analyses élémentaires	133
IV.2.4.2. La microscopie électronique	135
IV.2.4.3. La spectroscopie infrarouge	135
IV.2.4.4. Analyse thermogravimétrique	137
IV.2.4.5. La résonance magnétique nucléaire du $^{13}\text{C}$	141
IV.2.4.6. La spectrométrie de photoélectrons X	143
IV.2.4.7. Conclusions	147
<b>IV.3. ESSAIS DE SYNTHÈSES SOUS HAUTES PRESSIONS</b>	<b>149</b>
IV.3.1. Principe et mode opératoire	149
IV.3.2. La voie mélamine - hydrazine : recherche des conditions optimales	151
IV.3.3. Caractérisations de l'échantillon P <sub>3</sub>	153
IV.3.3.1. Analyse élémentaire	153
IV.3.3.2. La diffraction des rayons X	155
IV.3.3.3. La microscopie électronique	155
IV.3.3.4. Analyse thermogravimétrique	157
IV.3.3.5. La spectroscopie infrarouge	159
IV.3.3.6. La résonance magnétique nucléaire de $^{13}\text{C}$	163
IV.3.3.7. La spectrométrie des photoélectrons X	163
IV.3.3.8. Discussions - Conclusions	165
IV.3.4. Propriétés électroniques de C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -g	168
IV.3.4.1. Modélisations théoriques	168
IV.3.4.2. Mesures de conductivité	173
IV.3.4.3. Etude par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons	173
IV.3.4.4. Discussions - Conclusions	181
<b>IV.4. ESSAIS DE SYNTHÈSE DE VARIÉTÉS TRIDIMENSIONNELLES DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>182</b>
IV.4.1. Essais de conversion de C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -g en variété tridimensionnelle	182
IV.4.1.1. A partir de la phase bien cristallisée C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -g (P <sub>3</sub> )	182
IV.4.1.2. Essais de synthèse à partir de la phase graphitique de type P <sub>2</sub>	187
IV.4.2. Essais de synthèse directe	188
IV.4.2.1. Essais de synthèse à partir du tétracyanoéthylène (TCE)	189
IV.4.2.2. Essais de synthèse à partir de l'hexaméthylènetétramine (HMT)	193
IV.4.2.3. Essais à partir de la mélamine	199
IV.4.3. Discussions - Conclusions	204
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>205</b>
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>213</b>

**INTRODUCTION GENERALE**

Les matériaux constitués d'éléments légers et comportant des liaisons covalentes peuvent être classés en deux grandes familles selon la nature de leur structure qui peut être soit bidimensionnelle, soit tridimensionnelle.

La présence simultanée de liaisons très covalentes et d'une structure tridimensionnelle confère aux matériaux appartenant au système bore-carbone-azote, des propriétés exceptionnelles notamment en mécanique. La structure bidimensionnelle induit des propriétés fortement anisotropes qui peuvent être développées pour d'autres applications (fusible mécanique dans les matériaux composites,...). Le passage de l'une à l'autre de ces structures demande généralement des conditions de pression et température sévères du fait de l'absence de relations structurales.

Les variétés cristallines adoptées par le carbone (le diamant et le graphite) constituent les exemples les plus représentatifs de ces familles structurales. Le diamant est le matériau le plus dur connu à ce jour. Le nitrure de bore est un autre exemple de ces matériaux. Il présente une variété de structure hexagonale de type graphitique et une structure cubique de type blende. Par rapport au carbone pour lequel le diamant n'est stable thermodynamiquement qu'à pressions élevées, de récents travaux ont suggéré que BN-cubique pouvait l'être à pression ordinaire si la température n'était pas trop élevée.

La première partie de notre travail se rapporte à l'élaboration du nitrure de bore cubique. Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique faisant le point sur les derniers travaux relatifs tant à la synthèse qu'à l'étude de sa stabilité.

Le comportement différent du carbone et du nitrure de bore nous a amené à approfondir dans le chapitre II, les mécanismes de nucléation et de croissance de BN-cubique.

Alors que les composés entre le bore et le carbone sont bien connus, il n'en est pas de même dans le système carbone-azote. Très récemment s'est posé le problème de l'existence de nitrure de carbone qui pouvait s'avérer particulièrement intéressant car la liaison C-N est plus covalente que la liaison B-N. Des calculs *ab initio* ont permis de proposer un certain nombre de variétés cristallines pour le carbonitrure de composition  $C_3N_4$ . Le chapitre III a

donc été consacré à une étude de l'ensemble des travaux menés à ce jour sur ce carbonitride tant au niveau de l'approche théorique que des essais de synthèse.

Sur la base de l'expérience acquise dans la préparation du diamant et de BN-cubique, la synthèse de la variété graphitique de  $C_3N_4$  apparaissait un point important. La première partie du chapitre IV a donc consisté en la recherche de modes de préparation de ce matériau. La deuxième partie du chapitre IV se rapporte aux essais de synthèse des formes tridimensionnelles de  $C_3N_4$ .

**PREMIERE PARTIE**

---

**LA SYNTHÈSE DE BN-c SOUS HAUTES PRESSIONS**



## CHAPITRE I

**ETAT DES TRAVAUX RELATIFS  
A LA SYNTHÈSE ET A LA STABILITÉ DE BN-c**

## I.1. LES DIFFERENTES STRUCTURES CRISTALLINES DU NITRURE DE BORE.

Compte tenu de la position des éléments B, C, N dans le Tableau Périodique, il n'est pas étonnant que les différentes structures du nitrure de bore présentent de grandes analogies avec celles adoptées par le carbone, un atome de bore et un atome de azote étant isoélectroniques de deux atomes de carbone.

### I.1.1. LE NITRURE DE BORE HEXAGONAL (BN-h) ET LES STRUCTURES DERIVEES : TURBOSTRATIQUE ET RHOMBOEDRIQUE.

L'arrangement structural du nitrure de bore hexagonal est analogue à celui du graphite. La structure est constituée de feuillets perpendiculaires à l'axe c de la maille élémentaire. Dans ces feuillets, les atomes de bore et d'azote sont placés alternativement aux sommets d'hexagones. Chaque sommet est commun à trois hexagones, le bore et l'azote étant hybridés  $sp^2$ . Si l'on note A un feuillet et B un feuillet identique mais décalé par rapport au précédent de  $\frac{1}{3}a + \frac{1}{3}b$ , BN-h peut être décrit comme un arrangement des plans de type ABAB... Ces plans se succèdent en respectant l'alternance bore/azote suivant la direction de l'axe c (Fig. 1-1 a).

Au sein des plans, les liaisons covalentes bore-azote sont fortes ( $d_{(B-N)} = 1,45\text{\AA}$ ) alors qu'entre les plans elles sont faibles, de type Van der Waals ( $d_{(B-N)} = 3,33\text{\AA}$ ). Ceci conduit, comme dans le cas du graphite, à un glissement facile des feuillets les uns par rapport aux autres. Contrairement au graphite qui est semi-métallique, BN-h est un isolant du fait de la structure électronique du bore et de l'azote.

D'autres formes cristallines dérivant de la variété hexagonale existent également :

- ♦ le nitrure de bore turbostratique (BN-t) constitué des mêmes feuillets que dans le cas de BN-h mais dont l'arrangement ordonné suivant l'axe c n'est pas respecté [1],
- ♦ le nitrure de bore rhomboédrique (BN-r) qui diffère de BN-h par le fait que l'arrangement des feuillets est de type ABCABC... (Fig. 1-1 b) [2].

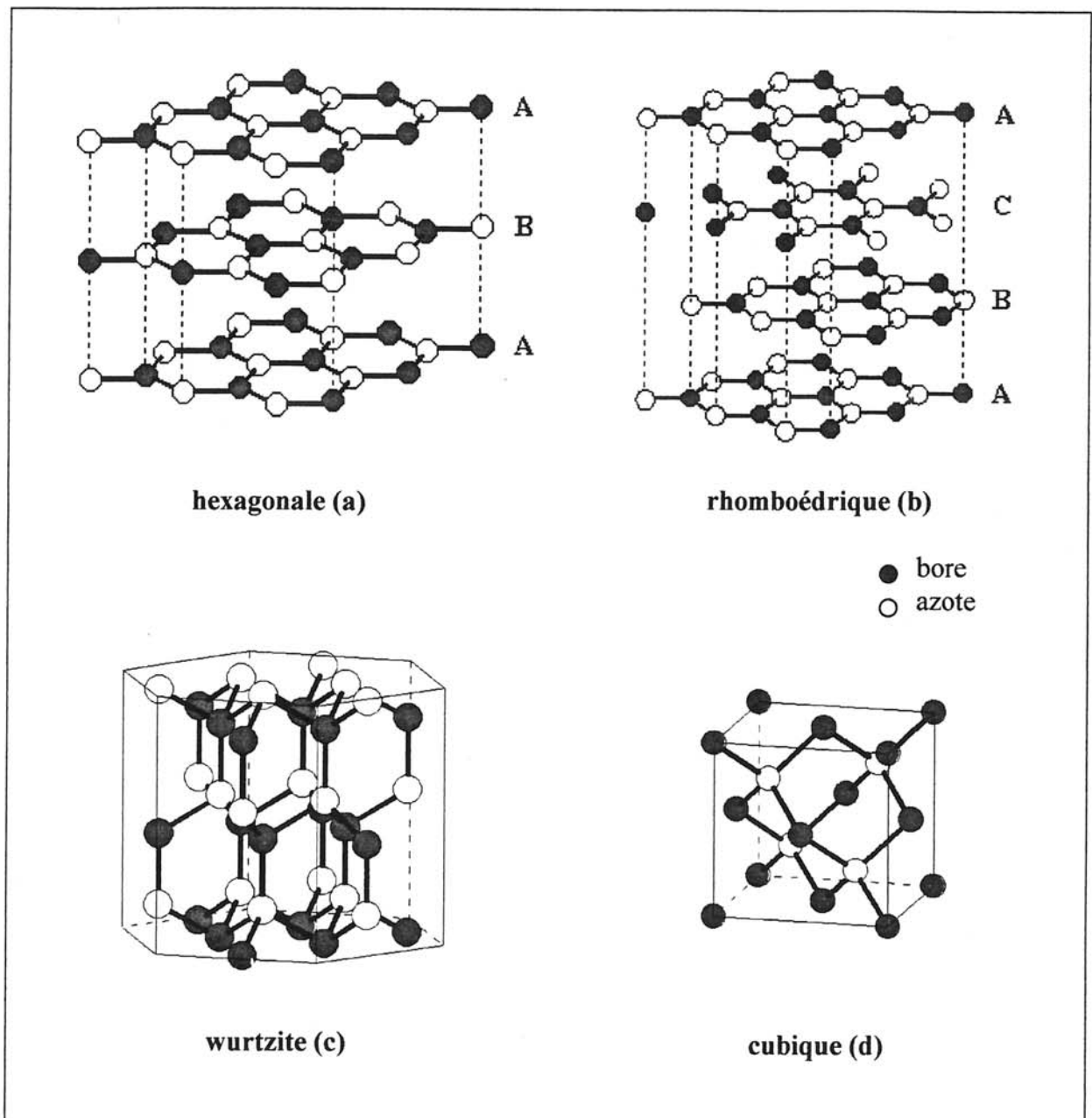


Fig. 1-1 : Les différentes structures du nitrure de bore.

### **I.1.2. LE NITRURE DE BORE DE TYPE WURTZITE (BN-w)**

La structure du nitrure de bore de type wurtzite est analogue à celle de la lonsdaleite dans le cas du carbone (appelée aussi diamant hexagonal) (Fig. 1-1 c). Elle peut être déduite de la structure de BN-h par passage du bore et de l'azote de l'hybridation  $sp^2$  à l'hybridation  $sp^3$ . Les feuillets ABAB ainsi « gaufrés » se lient, chaque atome d'azote engageant une liaison covalente avec un atome de bore d'un feuillet voisin ( $d_{(B-N)} = 1,568\text{\AA}$ ). Cette phase, plus dense que BN-h ( $\text{densité}_{(BN-w)} = 3,47$  ;  $\text{densité}_{(BN-h)} = 2,27$ ) s'obtient par traitement de BN-h sous hautes pressions ( $P \geq 13\text{GPa}$ ) et moyennes températures (quelques centaines de degrés) [3].

### **I.1.3. LE NITRURE DE BORE CUBIQUE (BN-c)**

Dans ce réseau, l'arrangement est de type blende analogue à celui du diamant (Fig. 1-1 d). Cette phase a également été appelée borazon (BN-z) [4] ou spharelite (BN-sph) [5]. Les atomes de bore et d'azote comme pour BN-w sont hybridés  $sp^3$ , cependant la distance B-N est ici légèrement plus courte  $1,565\text{\AA}$ . La structure de BN-c peut se déduire de celle de BN-r par un mécanisme analogue à celui évoqué pour le passage de BN-h à BN-w.

De part sa composition (éléments B, N légers), les liaisons B-N très covalentes et la structure tridimensionnelle (blende), ce matériau était susceptible de présenter des propriétés physico-chimiques exceptionnelles comme le diamant.

## **I.2. PROPRIETES DU NITRURE DE BORE CUBIQUE**

L'analogie du point de vue structural et des liaisons chimiques du nitrure de bore cubique avec le diamant font que les propriétés de ces deux matériaux sont proches. Celles-ci, regroupées au tableau 1-1 [6] ont un caractère exceptionnel inégalé : grande stabilité chimique, très grande dureté, grande résistivité électrique et grande conductivité thermique.

Cependant, BN-c présente par rapport au diamant un intérêt plus grand pour certaines applications en mécanique et en électronique. Sa stabilité est plus importante que celle du diamant vis à vis de l'oxydation et des réactions avec les métaux ferreux notamment. Dans le cas du diamant, on observe dès  $600^\circ\text{C}$  la formation d'oxyde de carbone entraînant une consommation rapide du carbone alors que BN-c résiste jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  grâce à la formation, en surface, d'une couche protectrice d'oxyde qui entrave la dégradation du nitrure. La

	<b>BN-c</b>	<b>Diamant</b>	
<b>Propriétés mécaniques</b>			
Dureté (kg/mm <sup>2</sup> )	4500	9000	<b>WC : 2200</b>
Coefficient de friction		0,1	
<b>Propriétés thermiques</b>			
Conductivité (W/cm.K)	13	20	<b>Cu : 5</b>
Expansion (°C <sup>-1</sup> , à 400°C)	4,8	3,5	
Stabilité vis à vis de			
l'oxydation (°C)	1200	600	
graphitisation (°C)	>1500	1400	
<b>Propriétés optiques</b>			
Indice de réfraction (5893 Å)	2,117	2,417	
Gap (eV)	6,1-6,6	5,47	<b>Si : 1,1</b>
<b>Propriétés électriques</b>			
Résistivité (Ω.cm)	10 <sup>10</sup>	10 <sup>16</sup>	<b>Si : 10<sup>-3</sup></b>
Dopage	Be (p); S, Si (n)	B, Be(p)	

**Tableau 1-1 : Comparaison des propriétés de BN-c avec d'autres composés [6].**

réactivité du carbone vis à vis du fer et des alliages ferreux conduit à une usure rapide des outils de coupe en diamant. Le nitrure de bore cubique est donc un meilleur candidat pour l'usinage à grande vitesse des métaux ferreux qui représentent près de 80% du marché.

Compte tenu de la situation du bore et de l'azote dans le Tableau Périodique, BN-cubique peut être considéré comme étant le premier semi-conducteur de type III-V dont le gap direct est égal à 6,1-6,6eV. La valeur de ce gap augmente avec la pression, comme pour le diamant. Son intérêt par rapport au diamant réside dans le fait qu'étant constitué de deux éléments, il est donc plus facilement dopable p (avec du béryllium) mais surtout n (avec du soufre ou du silicium) alors que seul le dopage p (avec du bore) est possible pour le diamant.

Ces caractéristiques électroniques ainsi que les propriétés thermiques citées précédemment permettent d'envisager plusieurs applications de BN-c comme des transistors de puissance efficaces jusqu'à 650°C. C'est dans ce but que MISHIMA *et al.* mirent au point et brevetèrent la réalisation de la première diode à jonction pn en nitrure de bore cubique pouvant fonctionner jusqu'à 530°C [7,8]. Cette diode de 1,2mm émet une lumière bleue proche de l'ultraviolet au niveau de la jonction.

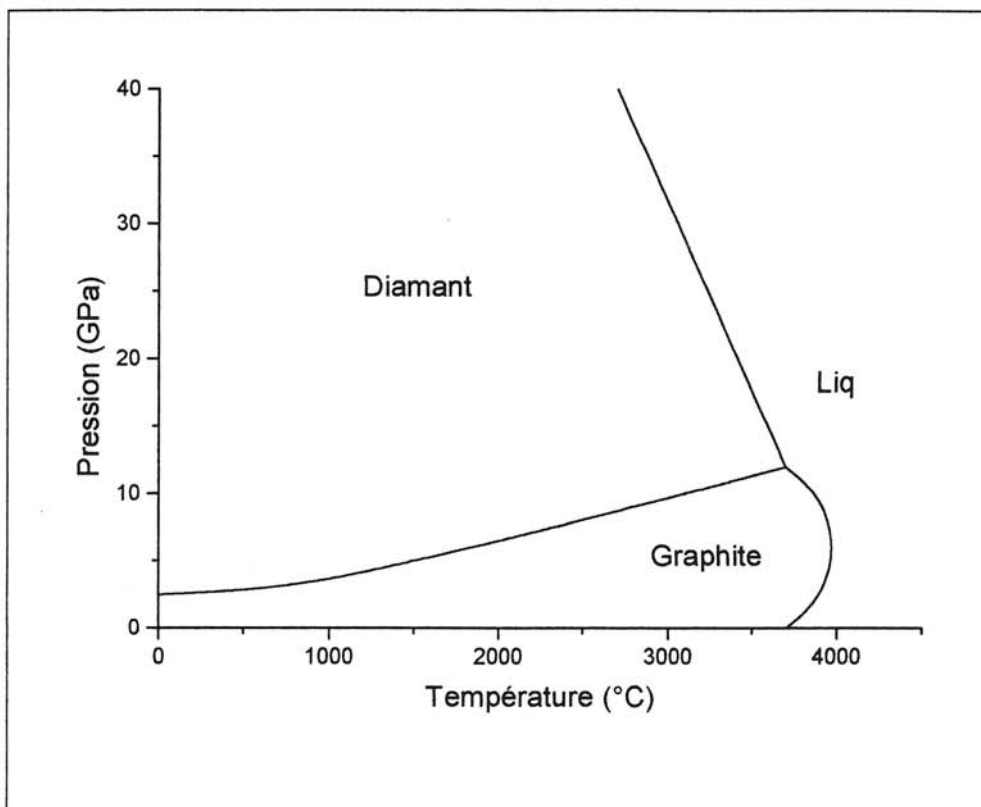
Cet ensemble de propriétés exceptionnelles est à l'origine des nombreux travaux ayant pour objectif la synthèse de BN-c qui, contrairement au diamant, n'existe pas à l'état naturel.

### **I.3. LA SYNTHÈSE DE BN-CUBIQUE**

Le diagramme de phase du carbone est bien connu ; il montre que la synthèse du diamant doit s'opérer sous hautes pressions (Fig. 1-2) [9].

Dans le cas du nitrure de bore, faute d'avoir une bonne connaissance du diagramme de phase, les méthodes de synthèse de BN-c à l'état massique se sont inspirées de celles du diamant, le précurseur étant BN-h de différente cristallinité. Les plus répandues mettent en oeuvre un traitement alliant des hautes pressions statiques et des températures élevées. Quelques travaux rapportent cependant l'utilisation de très hautes pressions obtenues par ondes de choc (pressions dynamiques), la température pouvant alors être moins élevée [10].

En dehors de toutes considérations liées au diagramme de phase, le diamant peut être obtenu métastable à pressions réduites ( $P = 100\text{Pa}$ ) par dépôts chimiques et physiques en phase vapeur (CVD, PVD). Dans ce cas, ce sont les effets cinétiques qui gouvernent la nucléation. Par analogie, ces méthodes ont été ainsi appliquées à la recherche de la synthèse de BN-c en couches minces [11].



**Fig. 1-2 : Diagramme de phase du carbone [9].**

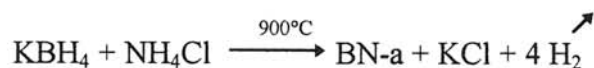
### I.3.1. PROCÉDES UTILISANT DE HAUTES PRESSIONS STATIQUES

Ces procédés font appel à des techniques bien spécifiques permettant le maintien de conditions sévères de pression et de température pendant une durée pouvant aller jusqu'à plusieurs jours. Ces dispositifs sont tous constitués d'une presse comportant un ou plusieurs vérins (1-6) produisant une force qui est transmise à un dispositif de génération de pressions quasi-isostatiques dont le milieu déformable permet de transmettre cette pression au milieu réactionnel.

#### I.3.1.1. La conversion directe BN-h → BN-c

L'augmentation de la pression favorise la conversion directe BN-h → BN-c, le volume formulaire de BN-h ( $18,2\text{\AA}^3$ ) étant plus important que celui de BN-c ( $11,8\text{\AA}^3$ ). Cependant, dès lors qu'il n'existe pas de relation structurale simple entre ces deux variétés de BN, cette conversion requiert des conditions de pression et de température très sévères : environ 8,5GPa et 1800°C selon WENTORF [4]. Ces conditions dépendent étroitement de la cristallinité et de la pureté du nitrure de bore de départ.

WAKATSUKI *et al.* ont obtenu cette transformation à plus basse pression et température ( $P = 6,0\text{GPa}$ ,  $T = 1200^\circ\text{C}$ ) en utilisant un nitrure hexagonal mal cristallisé sous forme de fines particules ( $0,1\mu\text{m}$ ) [12,13]. Cette idée a été reprise, une dizaine d'années plus tard, par SUMIYA *et al.* [14], qui en utilisant le nitrure de bore amorphe (BN-a) obtenu suivant la réaction :



préparèrent BN-c dès 800°C sous une pression de 7,0GPa. Une étude plus précise de la conversion révèle que la formation de BN-h est cependant une étape intermédiaire.

CORRIGAN et BUNDY [15], étudiant l'importance de la pureté des produits de départ sur les conditions de conversion, soulignèrent que la présence d'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$  semble bloquer le processus de conversion.

Malgré l'abaissement possible des conditions opératoires par l'utilisation d'un nitrure de bore mal cristallisé, celles-ci restent cependant très sévères. Par ailleurs, la faible dimension des cristaux de BN-c (quelques  $\mu\text{m}$ ) et leur mauvaise qualité cristalline ne permettent pas une commercialisation de ceux-ci. De nombreux auteurs ont alors cherché, comme dans le cas du diamant, à réduire les conditions P et T de synthèse de BN-c au travers d'un procédé de conversion assistée par flux.



### **I.3.1.2. La conversion BN-h → BN-c assistée par flux**

Cette méthode développée dans les années 50 pour la synthèse du diamant [16], consiste à convertir du graphite en diamant par l'intermédiaire d'un flux constitué d'un métal de transition ou d'un alliage en fusion (Ni, Fe,...). La saturation en carbone du flux métallique est obtenue par dissolution du graphite. Lorsque les conditions de pression et de température correspondant au domaine de stabilité du diamant sont atteintes, on observe la nucléation du diamant du fait de sa plus faible solubilité par rapport à celle du graphite. Ce procédé basé sur le phénomène de dissolution de l'espèce instable et recristallisation de l'espèce stable, nécessite une énergie d'activation plus faible que pour la conversion directe. Le réseau graphitique de départ est détruit lors de la mise en solution, la construction du réseau diamant peut alors s'opérer plus facilement.

Expérimentalement, BN-h et le précurseur de flux sont, soit intimement mélangés si le but recherché est de favoriser la nucléation, soit simplement mis en contact par alternance de couches BN-h/précurseur lorsque la croissance de cristaux doit être favorisée.

Pour le nitrure de bore, les précurseurs de flux utilisés peuvent se répartir en deux principales catégories [6] :

- ♦ les métaux alcalins et alcalino-terreux ainsi que leurs nitrures,
- ♦ les nitrofluorures.

#### **a/ Les métaux alcalins et alcalino-terreux ainsi que leurs nitrures**

WENTORF (General Electric) développa en 1957 la conversion BN-h → BN-c en présence de métaux alcalins comme le lithium ou alcalino-terreux [17].

#### **Le système Li<sub>3</sub>N–BN**

Cet auteur observa après traitement de mélanges de BN-h et de lithium à 4,5GPa et 1500°C, la formation de cristallites de BN-c [18]. Leur dimension, qui dépend des conditions opératoires, peut atteindre 0,5mm au bout de quelques minutes de traitement à 5,0GPa et 1700°C, ce qui est nettement supérieur à la dimension des cristaux obtenus par conversion directe (quelques μm). Ces cristaux sont de couleur noir en raison, selon l'auteur, de la présence d'inclusions de bore résultant de la formation du nitrure de lithium lors du traitement. Afin de s'affranchir de la formation de bore, WENTORF remplaça le lithium par son nitrure. Les cristaux de BN-c obtenus dans les mêmes conditions que précédemment sont alors de couleur jaune translucide. A partir de ces résultats WENTORF conclut à la formation d'une

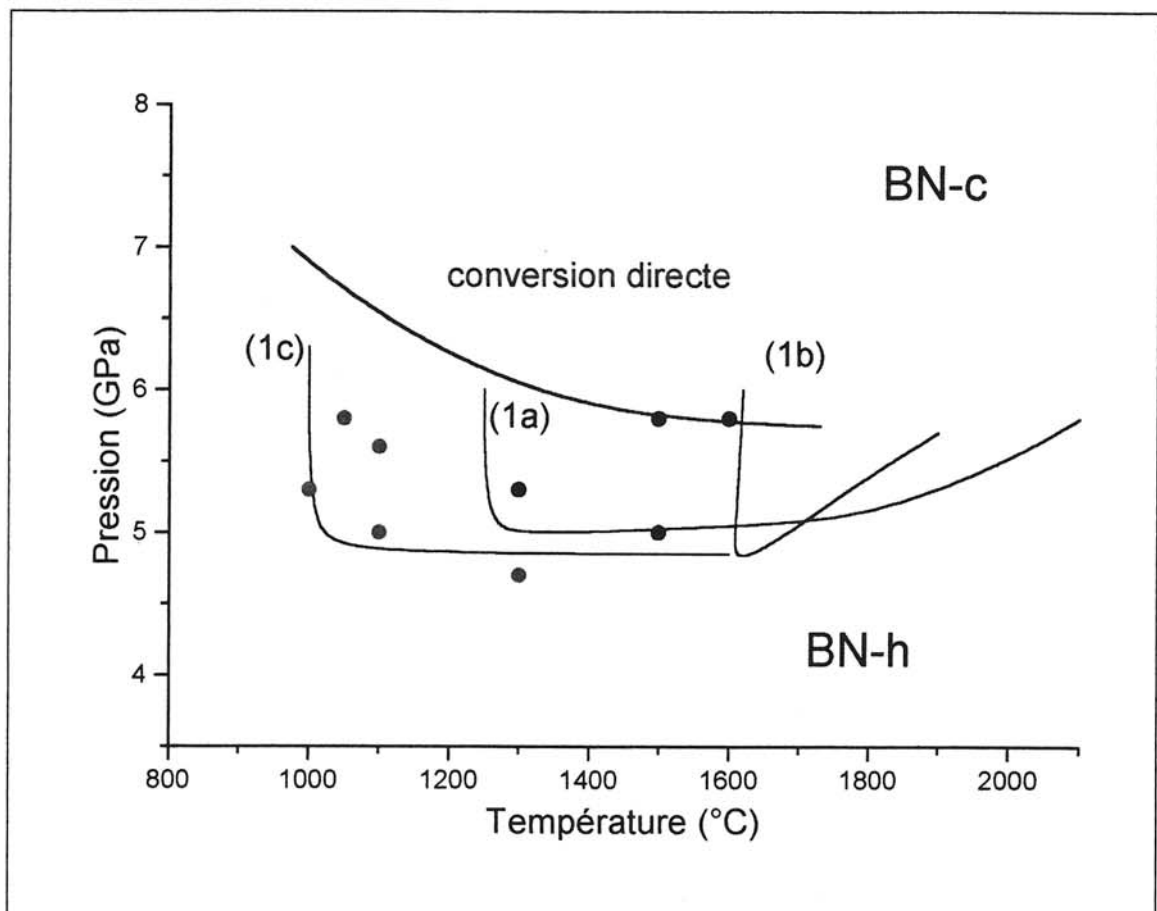
phase liquide, entre BN et  $\text{Li}_3\text{N}$ , jouant le rôle de solvant se saturant en BN-h et permettant la cristallisation de BN-c. Cette étude permit à WENTORF de définir un domaine pression-température de synthèse de BN-c dans le système BN- $\text{Li}_3\text{N}$  (Fig. 1-3 1a).

L'hypothèse de l'existence d'un flux dans les conditions retenues par WENTORF fut confirmée en 1972 par DeVRIES et FLEISCHER qui, étudiant le système  $\text{Li}_3\text{N}$ -BN [19], mirent en évidence l'existence du boronitride  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dont la variété haute pression forme un eutectique avec BN-c à  $1610^\circ\text{C}$  ( $\pm 25^\circ\text{C}$ ) pour une pression de 5,5GPa. Les températures requises pour la conversion selon DeVRIES et FLEISCHER (domaine 1b) sont donc supérieures à celles de WENTORF d'environ  $300^\circ\text{C}$ .

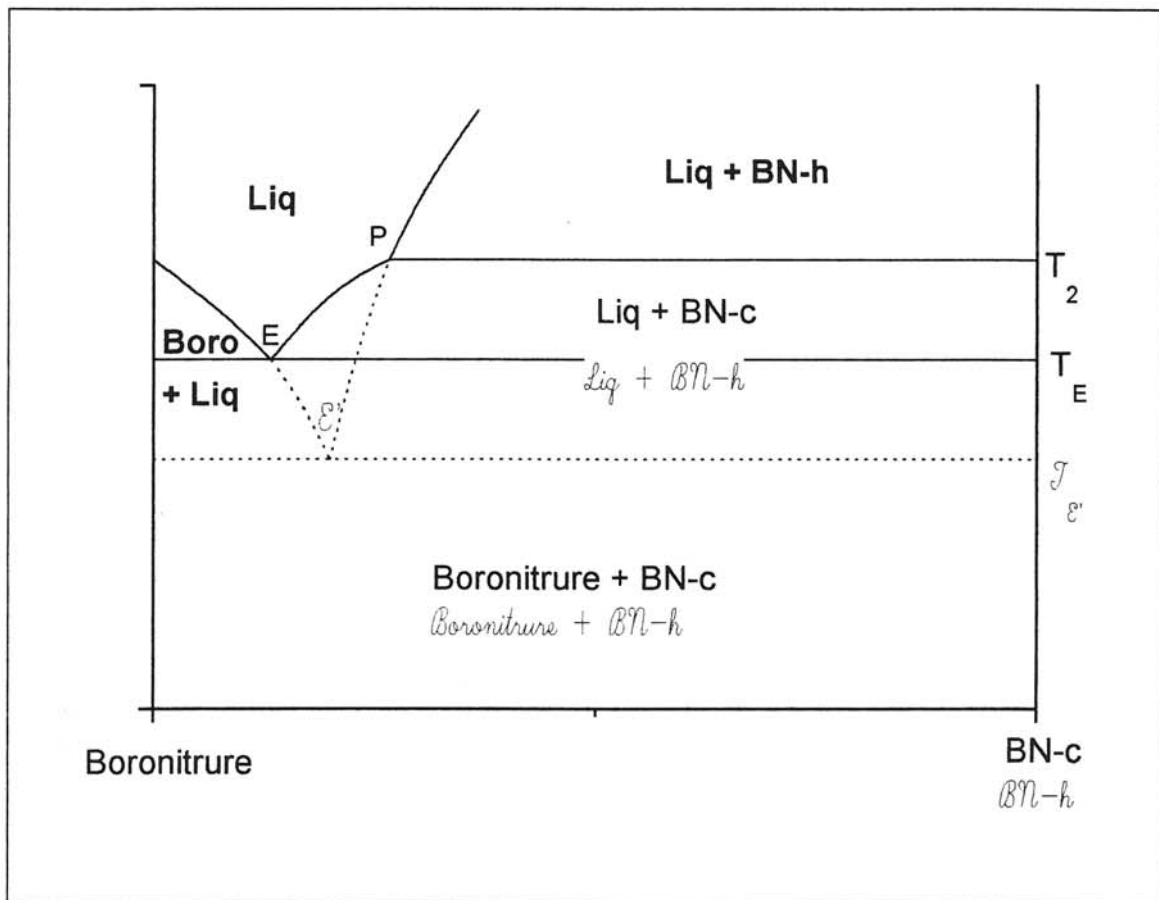
La figure 1-4 présente, pour une pression donnée, un diagramme de principe pour un système boronitride-BN ( $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN par exemple). Cette figure permet de mettre en évidence les rôles joués, lors de la transformation BN-h  $\rightarrow$  BN-c, par les phases liquides saturées d'une part en BN-h (courbe PE') d'autre part en BN-c (courbe PE). Partant d'un mélange boronitride-BN-h riche en nitrure de bore, dès la température  $T_E'$  il y a apparition d'une phase liquide saturée en BN-h. Entre  $T_E'$  et  $T_2$ , ce liquide peut induire la dissolution de BN-h et la cristallisation de BN-c. Toutefois, en raison de l'instabilité de BN-h, ce n'est qu'entre  $T_E$  et  $T_2$  que l'existence d'un flux est certaine et que la conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c peut être entretenue avec certitude. La différence de solubilité entre BN-h et BN-c est maximale à  $T_E$  qui est donc la température la plus intéressante. La connaissance exacte du diagramme pression-température-composition pour un système donné permettrait de déterminer les conditions optimales de synthèse assistée par flux de BN-c. Compte tenu des pressions et des températures mises en jeu, il est particulièrement difficile d'atteindre une étude *in situ*, force est alors d'avoir recours à l'expérience pour déterminer les conditions optimales de conversion assistée par flux.

NAKANO *et al.* observèrent la nucléation de BN-c à partir de mélanges BN-h +  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans des conditions correspondant au domaine 1c de la figure 1-3 [20,21]. Ces auteurs suggérèrent donc que la température de l'eutectique entre BN- $\text{Li}_3\text{BN}_2$  serait proche de  $1000^\circ\text{C}$  à 5,0GPa [21]. Cette hypothèse fut confortée par YAMANE *et al.* qui évaluèrent à  $916^\circ\text{C}$  la température de fusion à pression ambiante de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  [22].

Comme pour le nitrure de lithium, les systèmes  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ -BN,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ -BN et  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ -BN permettent la conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c. La figure 1-5 montre les divers domaines pression-température ayant permis à différents auteurs d'obtenir la conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c en présence des nitrures de magnésium et de calcium.



**Fig. 1-3 : Domaines d'obtention de BN-c par conversion assistée par flux dans le système  $\text{Li}_3\text{N-BN}$  selon divers auteurs :**  
 (1a) : WENTORF [17],  
 (1b) : DeVRIES et FLEISCHER [19],  
 (1c) : NAKANO *et al.* (○: BN-c minoritaire; ●: BN-c majoritaire) [21].



**Fig. 1-4 : Diagramme de phase illustrant le principe de la conversion assistée par flux ( $T_E$  et  $T_{\epsilon}$  températures des eutectiques dans les diagrammes relatifs à BN-c et BN-h respectivement).**

### Le système $Mg_3N_2$ -BN (Fig. 1-5 2a, 2b, 2c)

WENTORF [17] ainsi que DeVRIES et FLEISCHER [19] ont observé des cristaux de BN-c pour des conditions P, T correspondant au domaine 2a de la figure 1-5. Les flux intervenant dans la transformation seraient issus d'un eutectique entre  $Mg_3BN_3$  et BN.

FUKUNAGA *et al.* ont obtenu du nitrure de bore cubique pour une température minimale de 1050°C, la pression étant de 6,0GPa (domaine 2b), la pression minimale de 5,3GPa étant atteinte à 1500°C [23]. De même GLADKAYA *et al.* [24] d'une part, LORENZ *et al.* [25,26] d'autre part obtinrent BN-c pour des températures et des pressions minimales ( $T \cong 1300$ -1350°C,  $P \cong 5,5$ GPa) proches de celles avancées par FUKUNAGA *et al.* [23].

Outre la conversion assistée par flux, ce système présente un second intérêt : LORENZ *et al.* observèrent la formation d'une phase riche en BN, qui pourrait correspondre à la composition  $Mg_3B_2N_4$  mise en évidence par d'autres auteurs [27-29]. Cette phase, qui n'est stable qu'au dessus de 1280°C pour une pression de 5,5GPa, se décompose lorsque la température décroît en un mélange biphasé dont BN-c [25] est l'un des constituants. Cette réaction caractérisée par une cinétique relativement lente, a permis aux auteurs d'observer la formation de BN-c jusqu'à 0,5GPa et 210°C. Ces conditions se situent hors du premier domaine de stabilité de BN proposé par BUNDY et WENTORF [3] comme nous le verrons par la suite (Fig. 1-7).

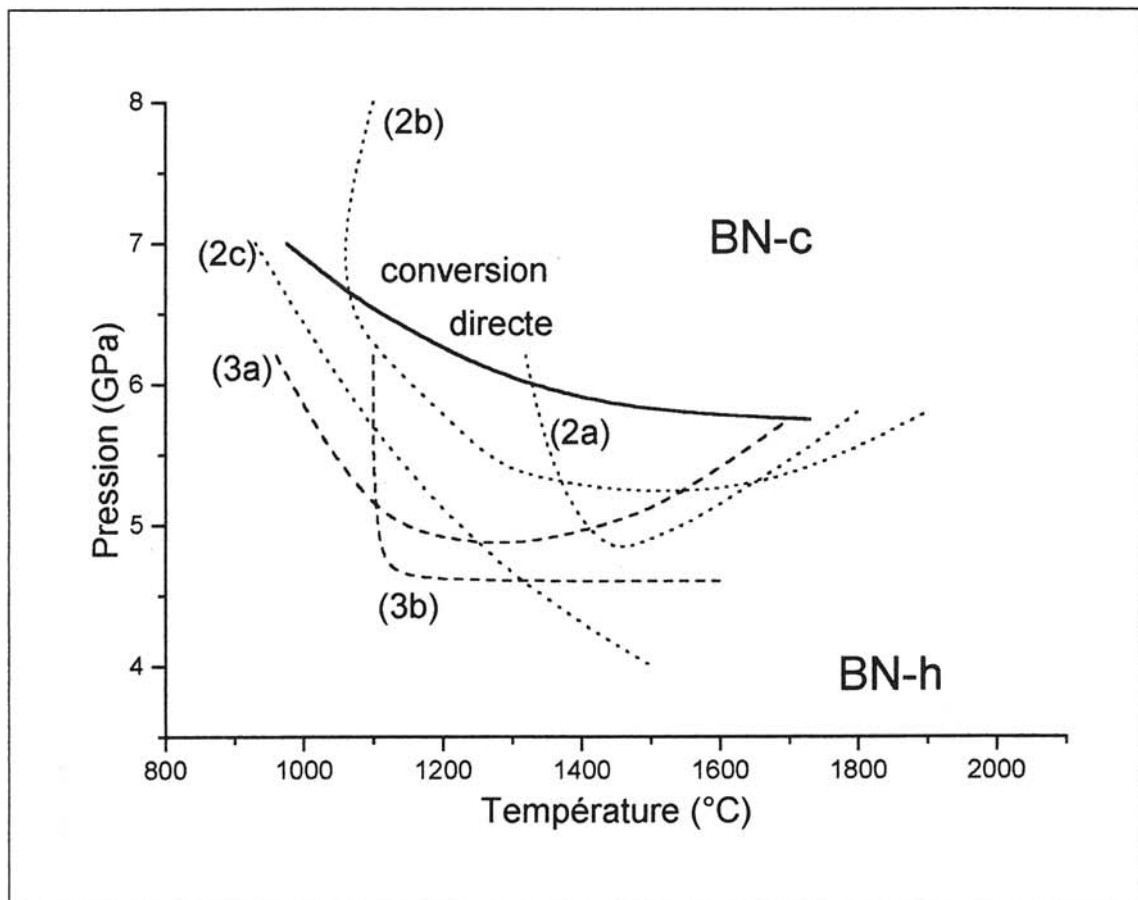
### Le système $Ca_3N_2$ -BN (Fig. 1-5 3a, 3b)

DeVRIES et FLEISCHER observèrent la formation de BN-c à partir de mélanges (BN-h +  $Ca_3N_2$ ) pour des conditions de pression et de température correspondant au domaine 3a (Fig. 1-5) [19]. La phase de composition  $Ca_3B_2N_4$  formerait un eutectique avec BN [30]. Comme dans les cas précédents, cet eutectique intervient dans la conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c. La pression minimale de conversion serait alors de 4,8GPa tandis que la température serait plus basse que pour les deux cas précédents soit 1355°C.

NAKANO *et al.* [20,21] obtinrent la conversion dans le domaine 3b. Ils isolèrent des cristallites de BN-c jusqu'à une pression de 4,8GPa pour une température de 1100°C.

### Le système $Sr_3N_2$ -BN

Seuls les travaux de NAKANO *et al.* se rapportent à ce système [20]. Ces auteurs mirent en évidence la conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c en présence du boronitrure  $Sr_3B_2N_4$ , pour des conditions opératoires proches de celles observées dans le cas de  $Ca_3B_2N_4$ .



**Fig. 1-5 : Domaines de synthèse de BN-c par conversion assistée par flux**

..... dans le système Mg-B-N selon

(2a) : DeVRIES et FLEISCHER [19],

(2b) : FUKUNAGA *et al.* [23],

(2c) : SINGH *et al.* [33],

---- dans le système Ca-B-N selon

(3a) : DeVRIES et FLEISCHER [19],

(3b) : NAKANO *et al.* [20].

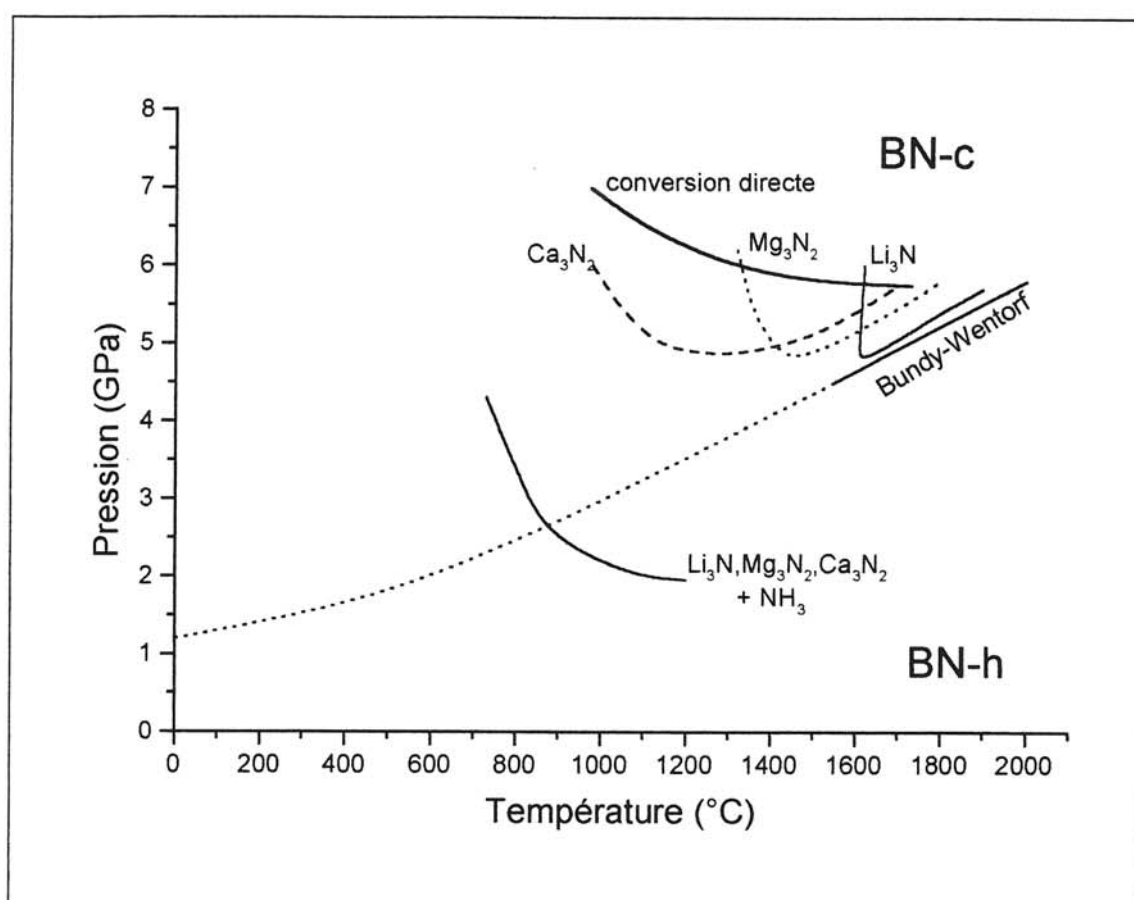


Fig.1-9 : Domaines d'obtention de BN-c en présence d'ammoniac à l'état supercritique [86].

Comme dans le cas de la conversion directe, la pureté des produits de départ joue un rôle prédominant sur les conditions de conversion (pression, température, rendement et morphologie des cristaux). ENDO *et al.* [28,31], SATO *et al.* [29] ainsi que LORENZ *et al.* [32] notèrent que la présence d'oxygène, d'une part inhibe la formation de BN-c et d'autre part entraîne la formation d'oxyde de magnésium sous forme d'inclusions dans les cristaux de BN-c obtenus [28,31]. La qualité cristalline du nitrure de bore de départ semble jouer également un rôle sur les conditions minimales de conversion. C'est ainsi que FUKUNAGA *et al.* [23] ainsi que SINGH *et al.* [33] ont observé la formation de BN-c à 900°C et 7,0GPa en partant d'un mélange de  $Mg_3B_2N_4$ -BN-a (Fig. 1-5 2c). Ces remarques peuvent justifier la diversité des résultats obtenus par différents auteurs pour un même système étudié.

### **b/ Les nitrofluorures**

DEMAZEAU, BIARDEAU et VEL [34-39] développèrent en tant que précurseurs de flux, certains nitrofluorures alcalino-terreux comme  $Mg_2NF$ ,  $Mg_3NF_3$  et  $Ca_2NF$  dont l'existence a été mise en évidence par ANDERSON [40]. L'intérêt de ces composés, par rapport aux nitrures correspondant réside dans le fait qu'ils donnent naissance, pour une température plus basse, à un flux plus ionique et de viscosité moindre. Les phénomènes de nucléation et de croissance devaient donc être facilités. En outre, sur la base de la différence d'énergie entre la liaison B-N ( $\Delta H = 93\text{kcal.mol}^{-1}$ ) et la liaison B-F ( $\Delta H = 140\text{kcal.mol}^{-1}$ ), il serait possible d'accroître la solubilité du précurseur BN-h.

L'utilisation de ces nitrofluorures comme précurseurs de flux ont en effet permis de synthétiser des cristaux de BN-c avec un rendement plus élevé pour des conditions opératoires légèrement moins sévères que celles correspondant aux cas des nitrures.

L'intérêt des fluoronitrures a conduit ces auteurs à étudier également les flux issus des systèmes  $Ca_3B_2N_4-xLiF$  et  $Ca_3B_2N_4-xNH_4F$  [38-39]. Les meilleurs taux de conversion furent obtenus dans le cas du fluorure de lithium avec  $x = 1$ , où l'optimisation des conditions expérimentales ( $P = 6,0\text{GPa}$ ,  $T = 1200^\circ\text{C}$ ) a permis de synthétiser des cristaux de  $80\mu\text{m}$  bien cristallisés présentant un état de surface satisfaisant et une faible densité de défauts.

La figure 1-6 représente les domaines (P,T) de conversion relatifs aux précurseurs de flux  $Mg_2NF$  (2f) et  $Ca_3B_2N_4-1LiF$  (3f).



**c/ Autres méthodes de synthèse**

Nous avons regroupé dans ce paragraphe les méthodes mettant en oeuvre, d'une part la conversion du nitrure de bore (hexagonal ou amorphe) autrement que par transformation directe ou assistée par flux nitrurés, et d'autre part celles où BN-c est obtenu à partir de réactions chimiques réalisées sous pression.

L'eau semble favoriser, dans certains cas, la formation de BN-cubique. En effet, NAKANO *et al.* observèrent la nucléation de BN-c lors de la décomposition de  $Mg_3BN_3$  en présence d'eau [41]. De même, ICHINOSE *et al.*, en étudiant l'influence de la cristallinité de BN-h de départ, remarquèrent que la conversion en BN-c s'opérait à 5,5GPa avec un précurseur humide alors qu'une pression de 6,0GPa était nécessaire si le précurseur était exempt d'eau [42]. SUSA *et al.* observant la nucléation de BN-c à partir d'un mélange de BN-h - 40%masse  $H_2O$  soumis à 600°C et 5,0GPa pendant 30min [43], mirent en évidence le rôle actif d'une phase amorphe de type borate hydraté [44]. Cette constatation fut le point de départ de travaux impliquant le borate d'ammonium comme additif.

KOBAYASHI *et al.* étudièrent le domaine de stabilité de BN-c en présence de  $NH_4B_5O_8 \cdot 4H_2O$  [45]. Ces auteurs mirent également en évidence l'influence d'autres additifs comme l'urée, l'acide borique, le borate et le nitrate d'ammonium [46-47]. Ils conclurent que le taux de conversion de BN-h en BN-c est proche de 1 à  $P = 5,6GPa$  et  $T = 1200^\circ C$ , quelle que soit la nature de l'additif.

HIRANO *et al.* obtinrent la conversion  $BN-h \rightarrow BN-c$  sous 6,5GPa et 1600°C par addition à BN-h de 20% (en mole) de nitrure d'aluminium AlN [48]. La température de conversion peut même être abaissée jusqu'à 1200°C si le nitrure de bore est amorphe. Ce dernier peut être obtenu soit à partir de borazine [49,50] soit par réaction entre la triammoniadecaborane (TAD) et l'hydrazine [51] ou l'ammoniac [52]. Le silicium et son nitrure en tant qu'additif ont fait aussi l'objet de plusieurs travaux : ce dernier permettrait de convertir BN-h en BN-c à partir de 3,8GPa et 1000°C [53].

Les résultats intéressants obtenus pour la conversion  $BN-h \rightarrow BN-c$  [46] en présence d'urée conduisirent KOBAYASHI *et al.* à utiliser ce composé comme précurseur d'azote et de le faire réagir avec du bore. Ils observèrent ainsi la formation de BN-c à 6,0GPa et 1200°C.

SOLOZHENKO *et al.* ont mis en évidence l'obtention de BN-c par réaction sous haute pression et haute température des précurseurs  $LiBF_4$  et  $Li_3N$  [54]. La synthèse de BN-c serait due à la formation d'un eutectique riche en nitrure de bore du système  $Li_3N$ -BN.

LI *et al.* synthétisèrent des microcristallites de BN-cubique de quelques microns par traitement à 5,5GPa et 1100°C d'un mélange de nitrure et de borure de fer [55].

Différents métaux ou alliages à bas point de fusion comme Sb, Sn, Pb, Ag-Cd, Al-Ni,... furent également étudiés par WENTORF [17] qui observa dans certains cas la nucléation de BN-c.

### **I.3.1.3. La croissance de BN-c assistée par flux**

L'objectif des travaux que nous avons présentés jusqu'à maintenant était l'optimisation de la synthèse de BN-c par la recherche de nouveaux précurseurs de flux. Toutefois, en vue d'applications comme la nanomécanique, l'industrie est demandeur de monocristaux de taille suffisante (supérieure au millimètre) et présentant une bonne qualité cristalline. La croissance homoépitaxiale apparaît comme une méthode de choix pour obtenir des cristaux de cette taille.

Il s'agit alors de faire croître un ou plusieurs germes par transport de bore et d'azote au sein d'un flux. Les précurseurs de flux retenus sont en général les boronitrides qui donnèrent les meilleurs résultats. Le flux des espèces contenant du bore et de l'azote est contrôlé par le gradient appliqué entre la zone « chaude » nutritionnelle en bore et azote et la zone « froide » où sont placés les germes.

YAZU *et al.* brevetèrent un procédé de croissance dans une cellule haute pression comportant initialement une superposition de couches de BN-h et de précurseurs de flux [56]. L'application d'un gradient de 350°C par rapport à la zone chaude portée à 1620°C a permis l'utilisation des boronitrides comme précurseurs de flux, la pression étant de 5,5GPa. Ce procédé a conduit à l'élaboration de monocristaux de 50mg en 60 heures. MISHIMA *et al.* étudièrent l'influence du gradient de température sur les faciès de croissance des germes [57]. Dans les conditions opératoires optimales ( $P=5,5\text{GPa}$  et  $T=1800^\circ\text{C}$ ) en présence de  $\text{LiCaBN}_2$ , ils purent obtenir un monocristal de 3mm. Ces auteurs utilisèrent également ce même précurseur de flux pour faire croître BN-c dopé au silicium sur un monocristal dopé au béryllium. Ils obtinrent ainsi la première jonction pn dont nous avons précédemment abordé les caractéristiques. KAGAMIDA *et al.* réalisèrent une étude similaire avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  comme précurseurs de flux [58]. Ils réussirent alors à élaborer un monocristal de 2,6mm.

Les germes peuvent être différents de BN-c, dans la mesure où leurs structures doivent présenter au moins une famille de plans où l'arrangement atomique est compatible avec la structure de BN-c. Il s'agit donc de croissance hétéroépitaxiale. Dans ce cas, SEI *et al.* réussirent à faire croître du nitrure de bore cubique sur des germes de diamant en présence de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  [59]. SOLOZHENKO mit en évidence également la formation de BN-c à la surface d'un cristal de diamant à 930°C et à pression atmosphérique [60]. Pour cela, il utilisa le nitrure de bore hexagonal comme précurseur de bore et d'azote, et l'ammoniac comme flux avec le nitrure de lithium comme additif.

Récemment, TANIGUCHI et YAMAOKA ont eux-aussi exploré la croissance de BN-c sur des germes de diamant de diverses orientations (hkl) au travers de la technique de gradient de température en utilisant divers précurseurs de flux constitués de boronitrures alcalins [61].

### **I.3.2. AUTRES VOIES DE SYNTHÈSE**

#### **I.3.2.1. Synthèse par ondes de choc**

La technique permettant de générer des ondes de choc a été mise au point lors de la seconde guerre mondiale à des fins militaires. Cette technique permet de soumettre des échantillons solides à des pressions dynamiques extrêmes pouvant atteindre pendant quelques microsecondes 500GPa suivant le dispositif utilisé [62].

BATSANOV *et al.* partant de BN-h isolèrent une nouvelle phase qu'ils notèrent : BN-E [63]. Il s'avéra 20 ans plus tard que BN-E est une solution solide de composition  $BN_{1-x}O_x$  [64].

AKASHI *et al.* étudièrent l'influence de traitements par ondes de choc sur les transitions de phase de BN [65]. Ils observèrent que le nitrure de bore hexagonal se transforme en la variété de type wurtzite sous une onde de choc de 30GPa à température ambiante. Le taux de conversion dépend de la qualité cristalline du BN-h de départ et de la valeur de la pression appliquée selon SOMA *et al.* [66].

L'utilisation de BN-h initialement porté à 530°C a permis à SEKINE d'observer la formation exclusive de BN-c pour une pression dynamique de 28GPa [67]. La phase cubique a été également mise en évidence à la suite d'un traitement sous plusieurs ondes de choc successives [68].

SATO *et al.* mirent au point un procédé de synthèse de BN-c à partir de BN-r faisant également intervenir plusieurs ondes de choc [69].

#### **I.3.2.2. Synthèse par dépôt en phase vapeur**

Différentes applications nécessitent l'utilisation du nitrure de bore cubique sous forme de couches minces. Plusieurs techniques de dépôt existent et peuvent se classer en deux groupes : la dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la dépôt physique en phase vapeur (PVD). Nous exposerons ici les résultats obtenus pour l'une et l'autre de ces voies.

### **a/ Résultats obtenus en CVD**

Dans les différentes techniques CVD, les précurseurs gazeux de bore ( $\text{BCl}_3$ , borane) et d'azote ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ) dilués dans de l'hydrogène à basse pression, sont activés soit thermiquement, soit par plasma.

Dans le cas de la CVD thermique, tous les travaux font état de dépôts constitués de BN-hexagonal plus ou moins cristallisé [11].

Lorsque les espèces sont activées par plasma (radiofréquence ou micro-onde) et que le substrat est porté à une température comprise entre 600-950°C, les films obtenus peuvent comporter des cristallites de BN-c dont la présence a été mise en évidence par spectroscopie IR et diffraction des rayons X. L'analyse des résultats obtenus fait cependant apparaître que la présence d'une activation supplémentaire favorise la nucléation et la croissance de BN-c.

Lors de la synthèse de couches minces de diamant, les conditions de déposition entraînent également la formation de graphite. Toutefois, l'ajout au flux gazeux d'un « agent graveur » (l'hydrogène activé) permettant d'éliminer la phase de type graphitique au travers des différences des cinétiques de réaction, conduit à des films composés uniquement de cristallites de diamant. La raison pour laquelle les films dits de BN-c comportent une quantité non négligeable de BN-h s'explique par le fait qu'aucun « agent graveur » efficace permettant d'éliminer BN-h n'a été mis au point. De récents travaux ont cependant montré qu'un mélange gazeux composé de 1% de méthane dans de l'hydrogène réagissait préférentiellement avec la variété hexagonale qu'avec la variété cubique de BN [70].

### **b/ Résultats obtenus en PVD**

Les différentes techniques PVD : I.B.A.D. (déposition assistée par faisceau d'ions), R.E. (évaporation réactive),... font intervenir des énergies d'activation plus importantes qu'en CVD. Dans la plupart des cas, le bore est transporté de sa source jusqu'au substrat au travers d'une atmosphère comportant des espèces activées de l'azote sous pression réduite. Par ces techniques, plusieurs auteurs annoncent avoir obtenu des films riches en nitrure de bore cubique.

C'est le cas à l'I.E.F. d'Orsay où plusieurs travaux ont conduit par I.B.A.D. à la synthèse de films constitués de microcristallites de BN-c désorientés dont la surface présente quelques monocouches d'hybridation  $\text{sp}^2$  [71,72].

MANORAMA *et al.*, s'appuyant sur l'analyse par diffraction des rayons X, semblent avoir obtenu un film dont la phase cristallisée est exclusivement BN-c [73]. Dans ce cas, le bore (métallique) est évaporé à l'aide d'un faisceau d'électrons, le diazote ( $\text{N}_2$ ) est activé par passage sur un filament de tungstène porté à 2000°C.

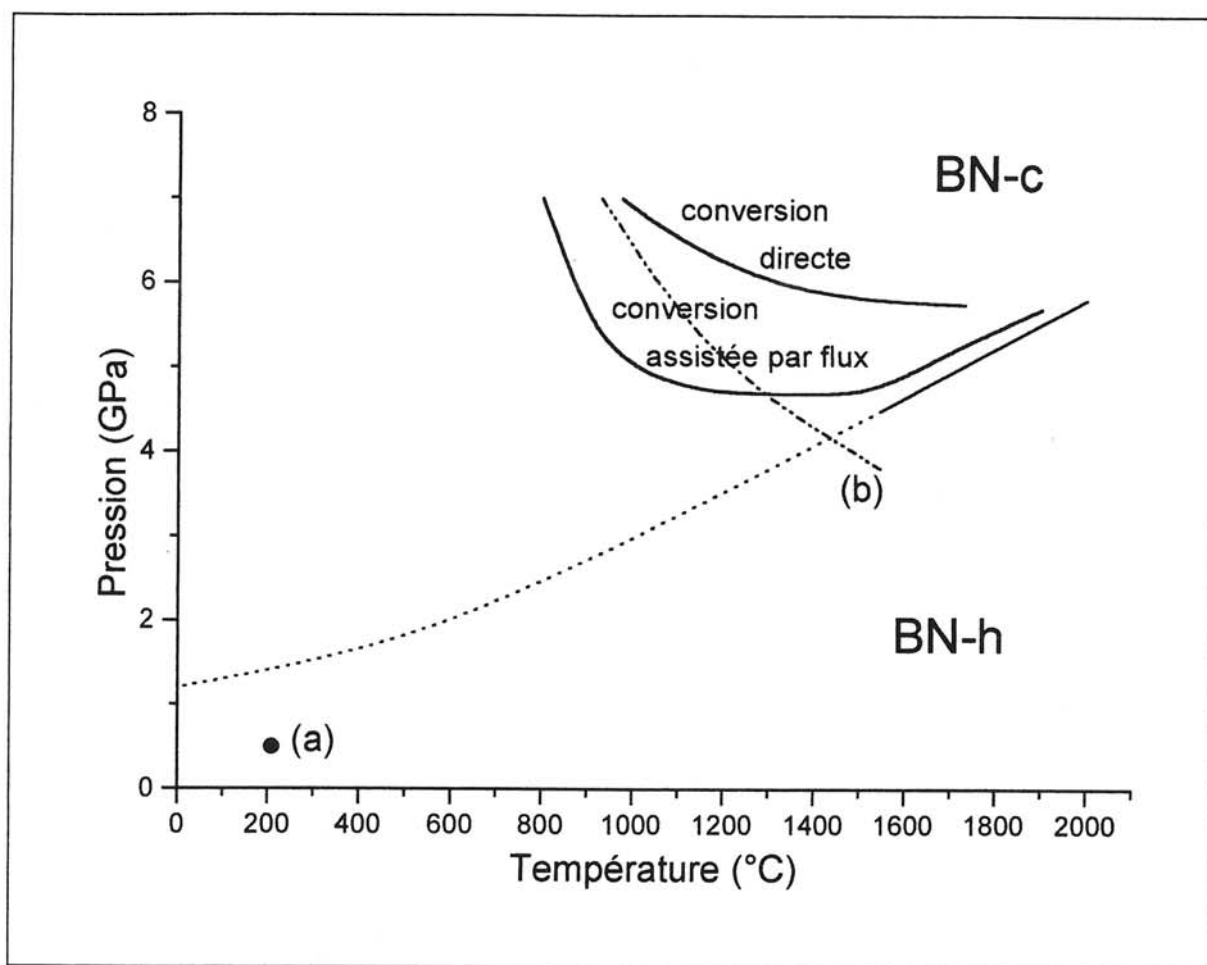


Fig. 1-7 : Premier diagramme proposé par BUNDY et WENTORF [3] sur lequel sont portés les travaux de (a) LORENZ *et al.* [25], (b) SINGH *et al.* [33].

## **I.4. DOMAINE DE STABILITE DE BN-c**

### **I.4.1. PREMIER DOMAINE PROPOSE**

Ce sont BUNDY et WENTORF qui proposèrent en 1963, le premier diagramme P,T du nitrure de bore à la suite des résultats expérimentaux concernant l'obtention de BN-c à partir de BN-h en présence de précurseurs de flux (Fig. 1-7) [3]. La position du point triple et de la courbe de fusion fut ensuite proposée par analogie avec celle du carbone. En 1975, CORRIGAN et BUNDY extrapolèrent la courbe délimitant les domaines d'existence des deux formes BN-h et BN-c dans la région des basses températures et des basses pressions à partir de la courbe d'équilibre entre le graphite et le diamant dans le diagramme P,T du carbone [15].

Par la suite, il est apparu que certains résultats expérimentaux étaient en désaccord avec ce diagramme (Fig. 1-7). En effet plusieurs auteurs, comme LORENZ *et al.*, ont observé la nucléation de BN-c dans des conditions opératoires correspondant au domaine de stabilité thermodynamique de la variété hexagonale [25]. L'absence de données fiables motiva plusieurs groupes de recherche à progresser dans la connaissance des caractéristiques thermodynamiques du nitrure de bore [74].

### **I.4.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE DU NITRURE DE BORE**

#### **I.4.2.1. Les travaux de SOLOZHENKO**

L'objectif des travaux était de déterminer le diagramme P,T du nitrure de bore à partir de données thermodynamiques. Pour cela, SOLOZHENKO commença par synthétiser des échantillons des quatre variétés de BN (BN-h, BN-r, BN-c et BN-w) avec la plus grande pureté et la meilleure cristallinité possible de telle manière à obtenir des mesures expérimentales fiables.

Les chaleurs spécifiques de chacune de ces variétés  $C_p$  furent estimées par deux techniques différentes suivant le domaine de température étudié. Au dessous de 300K, un calorimètre adiabatique fut utilisé [75,76], tandis que dans l'intervalle 300-2200K, les valeurs de  $C_p$  furent évaluées par analyse thermique différentielle [77]. Ces données combinées aux valeurs expérimentales de variation de l'enthalpie avec la température pour chaque variété (mesurées par « drop calorimétrie » [78]) furent traitées selon l'approche de RESHETNIKOV [79] :



	$d_0$	$d_1$	$d_2$
<b>BN-h</b>	53,63023	68,87958	36927,910
<b>BN-r</b>	55,10860	96,31830	27992,881
<b>BN-c</b>	46,83548	-11,66081	66261,937
<b>BN-w</b>	47,81094	3,45185	61875,367

**Tableau 1-2 : Coefficients de RESHETNIKOV utilisés pour les différentes variétés de BN [79].**

	<b>BN-h</b>	<b>BN-r</b>	<b>BN-c</b>	<b>BN-w</b>
$\Delta H_f^\circ (298,15K) (kJ.mol^{-1})$	-250,6±2,1	-247,6±3,5	-266,8±2,2	-263,2±2,3

**Tableau 1-3 : Enthalpies standard de formation des différentes variétés de BN [80-83].**

	$\Delta H_{ir}^0 (298,15K) (kJ.mol^{-1})$	$\Delta S_{ir}^0 (298,15K) (kJ.K^{-1}mol^{-1})$	$\Delta G_{ir}^0 (298,15K) (kJ.mol^{-1})$
<b>BN-h → BN-c</b>	-16,2±3,0	-8,24±0,11	-13,9±3,0
<b>BN-h → BN-w</b>	-13,3±3,1	-7,26±0,15	-10,8±3,1
<b>BN-r → BN-c</b>	-19,2±4,1	9,11±0,11	-16,5±4,1
<b>BN-r → BN-w</b>	-16,0±4,2	8,13±0,15	-13,6±4,2
<b>BN-r → BN-h</b>	-3,0±2,8	0,87±0,14	-3±3
<b>BN-w → BN-c</b>	-3,2±3,1	-0,98±0,12	-3±3

**Tableau 1-4 : Enthalpies, entropies et énergies de GIBBS standard des différentes transformations polymorphiques de BN [84].**

$$C_{P(T)}^0 = d_0 \left[ \frac{T^2}{T^2 + d_1 T + d_2} \right],$$

où  $d_i$  représentent les coefficients de RESHETNIKOV (donnés dans le tableau 1-2 pour chaque variété du nitrure de bore).

Le premier objectif était la détermination de l'enthalpie de formation du nitrure de bore cubique et d'en déduire l'enthalpie de transformation de BN-h en BN-c. Les enthalpies de formation des trois variétés du nitrure de bore suivantes : BN-h, BN-c et BN-w ont été déterminées par combustion en présence de fluor dans un calorimètre. La réaction mise en oeuvre était la suivante :



La connaissance des enthalpies de formation  $\Delta H_f^0$  et des capacités calorifiques de  $\text{F}_2$ ,  $\text{BF}_3$  et  $\text{N}_2$ , ainsi que la mesure de l'enthalpie de réaction  $\Delta H_r^0$  ont permis de déduire une valeur expérimentale de l'enthalpie standard de formation de ces trois variétés (Tableau 1-3) [80-82].

$$\Delta H_{f(298,15K)}^0(\text{BN}) = \frac{1}{2} [2 \Delta H_{f(298,15K)}^0(\text{BF}_3) - \Delta H_r^0].$$

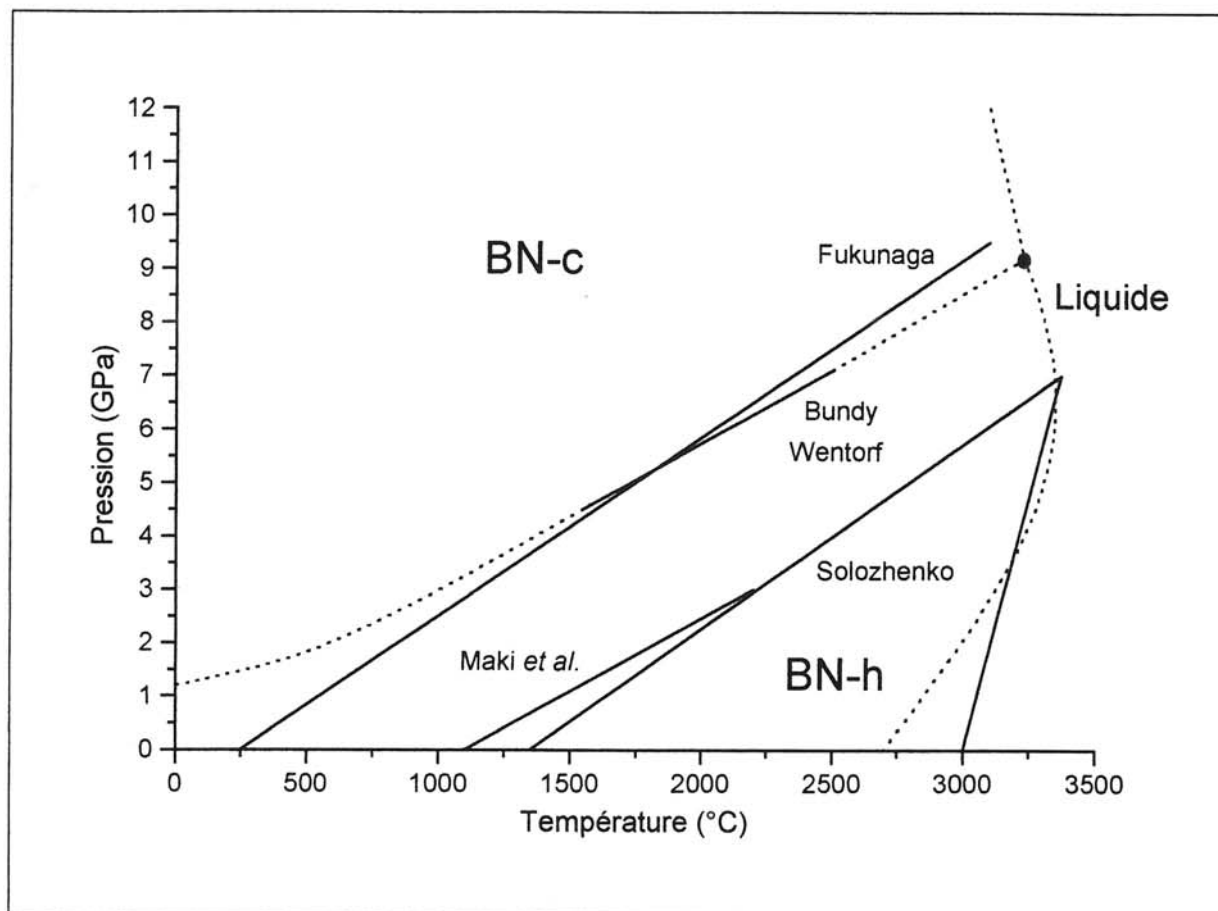
L'enthalpie standard de formation de BN-r a été calculée à partir de la valeur expérimentale de l'enthalpie de transformation  $\text{BN-w} \rightarrow \text{BN-r}$  [83].

La connaissance des enthalpies standard de formation, des capacités calorifiques ainsi que leurs variations avec la température, a permis l'évaluation des enthalpies standard de transition de phase. En ce qui concerne les entropies, les valeurs des chaleurs spécifiques dans le domaine des basses températures (4-298,15K) ont permis d'obtenir l'entropie standard  $S_{(298,15K)}^0$  des différentes variétés de nitrure de bore et d'en déduire les entropies de transformation  $\Delta S_{tr(298,15K)}^0$  (Tableau 1-4). A partir de ces valeurs, les énergies de GIBBS  $\Delta G_{tr(298,15K)}^0$  des diverses transitions de phase ont pu être évaluées, notamment celle de la transformation de BN-h en BN-c :

$$\Delta G_{tr(298,15K)}^0[\text{BN}_h \rightarrow \text{BN}_c] = -13,9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Ce résultat conduit à conclure que **le nitrure de bore cubique serait la forme stable dans les conditions normales de pression et de température.**





**Fig. 1-8 : Diagramme de phase du nitrure de bore comportant les domaines de stabilité de BN-h et BN-c selon :**  
- BUNDY et WENTORF [3],  
- SOLOZHENKO [84],  
- MAKI *et al.* [86],  
- FUKUNAGA [88].

La variation thermique de  $\Delta G_{tr}^0$  pour la transformation polymorphique de BN-h en BN-c dans la gamme de température 0-1700K a été déterminée à partir des valeurs expérimentales précédentes. Il apparaît que le nitrure de bore cubique est stable jusqu'à 1600K à pression atmosphérique ( $\Delta G_{tr}^0 [BN_h \rightarrow BN_c] < 0$ ).

La variation de l'énergie de GIBBS pour la transformation de BN-h en BN-c dans les domaines de pression (0-10 GPa) et de température (0-4000K) est la suivante [84] :

$$\Delta G_{tr}(T,P) = \Delta G_{tr(298,15K)}^0 + \int_{298,15}^T \Delta C_{pP}^0(T) dT - T \int_{298,15}^T \frac{\Delta C_{pP}^0(T)}{T} dT + \int_0^P \Delta V(T,P) dP,$$

où  $V(T,P)$  représente le volume molaire, calculé dans le cadre de l'approximation de MURNAGHAN [85].

A partir de l'ensemble de ces données thermodynamiques, SOLOZHENKO put déterminer la courbe d'équilibre entre BN-h et BN-c dans le diagramme P,T de BN. Cette courbe est représentée à la figure 1-8. Hormis le nouveau domaine de stabilité de BN-c, il conclut que les variétés wurtzite et rhomboédrique ne présentaient pas de domaines de stabilité.

#### I.4.2.2. Les travaux de MAKI et FUKUNAGA

A la suite des travaux de SOLOZHENKO, d'autres auteurs cherchèrent à vérifier le nouveau domaine de stabilité thermodynamique proposé pour BN-c. Ce fut le cas de MAKI *et al.* [86], qui basèrent leurs travaux sur des données expérimentales concernant la transition de phase BN-c/BN-h entre 3,55 et 8,0GPa ainsi que la valeur de l'enthalpie de formation de BN-c donnée par PHILIPPS [87].

Chaque valeur de la pression d'équilibre doit satisfaire à la relation :

$$\Delta G_T^0 + \int_0^{P_{eq}} \Delta V_T dp = 0.$$

L'équation de la droite d'équilibre entre BN-c et BN-h est alors la suivante :

$$P(\text{GPa}) = -2,87 + 2,63 \cdot 10^{-3} \times T(^{\circ}\text{C}),$$

Cette droite est représentée à la figure 1-8.

Tout récemment, FUKUNAGA [88] tenant compte, d'une part, de ses résultats expérimentaux relatifs à la formation de BN-c par conversion assistée par flux, et d'autre part, de la position du point triple proposa une droite d'équilibre entre BN-c et BN-h dont l'équation est :

$$P(\text{GPa}) = -0,60 + 3,00 \cdot 10^{-3} \times T(^{\circ}\text{C}).$$

Ces droites coupent donc l'axe des températures entre 200 et 1100°C, au lieu de 1350°C selon les travaux de SOLOZHENKO.

### I.5. CONCLUSIONS

De part ces propriétés exceptionnelles, BN-c suscite un grand intérêt ; c'est pourquoi plusieurs équipes cherchèrent à synthétiser cette variété tant à l'état de monocristaux que sous forme de couches minces.

Les travaux de ces dix dernières années concernant l'étude de la stabilité des différentes variétés du nitrure de bore ont permis de définir de nouvelles droites d'équilibre entre BN-h et BN-c (Fig. 1-8) [84,86,88]. En effet, selon SOLOZHENKO, FUKUNAGA, ainsi que MAKI *et al.*, **la variété cubique serait stable dans les conditions ambiantes de pression et de température** ; la principale différence entre leurs conclusions concerne la température maximale de stabilité de BN-c à pression atmosphérique.

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions requises pour la conversion directe de BN-h en BN-c sont très nettement supérieures aux droites issues des calculs thermodynamiques de SOLOZHENKO et de MAKI *et al.*. Ceci est dû au rôle décisif du facteur cinétique intervenant dans toutes transformations polymorphiques. L'utilisation d'un flux a permis d'abaisser les conditions de transition (Fig. 1-2, 1-5, 1-6). La mise en oeuvre de flux moins visqueux, au pouvoir solubilisant plus élevé et accroissant la vitesse de diffusion des espèces chimiques devrait permettre d'abaisser encore les conditions opératoires dans la mesure où le dernier diagramme P,T proposé est exact. Nous verrons dans le chapitre suivant que les fluides à l'état supercritique répondent à ces critères.

**BIBLIOGRAPHIE**

**CHAPITRE I**

- 
- [1] T. ISHII, T. SATO, Y. SEKIKAWA, M. IWATA  
*J. Cryst. Growth* **52** (1981) 285
- [2] J. THOMAS, N. E. WESTON, T. E. O'CONNOR  
*J. Am. Chem. Soc.* **84** (1963) 4619
- [3] F. P. BUNDY, R. H. WENTORF  
*J. Chem. Phys.* **38** (1963) 1144
- [4] R. H. WENTORF  
*J. Chem. Phys.* **26** (1957) 956
- [5] R. C. DeVRIES  
*Diamond and Diamond-like Films and Coating*, Plenan Press, NY (1991) 151
- [6] L. VEL, G. DEMAZEAU, J. ETOURNEAU  
*Mater. Sc. Engin.* **B10** (1991) 149
- [7] O. MISHIMA, J. TANAKA, S. YAMAOKA, O. FUKUNAGA  
*Science* **238** (1987) 181
- [8] O. MISHIMA, J. TANAKA, S. YAMAOKA, O. FUKUNAGA  
*Jpn Patent n°63,274,129* (1988)
- [9] F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. STRONG, R. H. WENTORF  
*Nature* **176** (1955) 51
- [10] E. RAPOPORT  
*Ann. Chim. Fr.* **10** (1985) 607
- [11] D. MICHAU, B. TANGUY, G. DEMAZEAU  
*Flash Lett. (Network « Diam. Rel. Mater. »)* (1993) 39
- [12] M. WAKATSUKI, K. ICHINOSE, T. AOKI  
*Mater. Res. Bull.* **7** (1972) 999
- [13] M. WAKATSUKI, K. ICHINOSE, T. AOKI  
*Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. High Press., KYOTO* (1974) 436
- [14] H. SUMIYA, T. ISEKI, A. ONODERA  
*Mater. Res. Bull.* **18** (1983) 1203
- [15] F. R. CORRIGAN, F. P. BUNDY  
*J. Chem. Phys.* **63** (1975) 3812
- [16] F. P. BUNDY, H. T. HALL, H. STRONG, R. H. WENTORF  
*Chem. Phys. Carbon* **5** (1970) 213
- [17] R.H. WENTORF  
*US Patent n°2 947 617* (1960)

- [18] R. H. WENTORF  
*J. Chem. Phys.* **34** (1961) 809
- [19] R. C. DeVRIES, J. F. FLEISCHER  
*J. Cryst. Growth* **13-14** (1972) 88
- [20] S. NAKANO, S. IKAWA, O. FUKUNAGA  
*Diam. Rel. Mater.* **3** (1993) 75
- [21] S. NAKANO, S. IKAWA  
*Diam. Rel. Mater.* **2** (1993) 1409
- [22] H. YAMANE, S. IKAWA, M. KOIZUMI  
*J. Solid State Chem.* **71** (1987) 113
- [23] O. FUKUNAGA, T. SATO, M. IWATA, H. HIRAOKA  
*Rev. Phys. Chem. Jpn* (1975) 454
- [24] I. S. GLADKAYA, G. N. KREMKOVA, N. A. BENDELIANI, H. LORENZ, U. KUEHNE  
*J. Mater. Sc.* **29** (1994) 6616
- [25] H. LORENZ, I. ORGZALL  
*Diam. Rel. Mater.* **4** (1995) 1406
- [26] H. LORENZ, I. ORGZALL, E. HINZE  
*Diam. Rel. Mater.* **4** (1995) 1050
- [27] T. ENDO, O. FUKUNAGA, M. IWATA  
*J. Mater. Sc.* **14** (1979) 1676
- [28] T. ENDO, O. FUKUNAGA, M. IWATA  
*J. Mater. Sc.* **14** (1979) 1375
- [29] T. SATO, H. HIRAOKA, T. ENDO, O. FUKUNAGA, M. IWATA  
*J. Mater. Sc.* **16** (1981) 1829
- [30] T. ENDO, O. FUKUNAGA, M. IWATA  
*J. Mater. Sc.* **16** (1981) 2227
- [31] T. ENDO  
*J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 240
- [32] H. LORENZ, U. KÜHNE, C. HOHLFELD, K. FLEGEL  
*J. Mater. Sc. Lett.* **7** (1988) 23
- [33] B.P. SINGH, V.L.SOLOZHENKO, G. WILL  
*Diam. Rel. Mater.* **4** (1995) 1193
- [34] G. BIARDEAU  
*Thèse de Docteur Ingénieur en Sciences des Matériaux, Université BORDEAUX I, n°405*  
(1987)

- [35] G. DEMAZEAU, G. BIARDEAU, L. VEL  
*High Press. Res.* **7** (1991) 210
- [36] G. DEMAZEAU, G. BIARDEAU, L. VEL, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER  
*C. R. Acad. Sci.* **310 (sérieII)** (1990) 897
- [37] L. VEL  
*Thèse de Docteur Ingénieur en Sciences des Matériaux, Université BORDEAUX I, n°528*  
(1990)
- [38] L. VEL, G. DEMAZEAU  
*Solid State Comm.* **79** (1991) 1
- [39] L. VEL, G. DEMAZEAU  
*Eur. J. Solid State Chem.* **29** (1992) 485
- [40] S. ANDERSON  
*J. Sol. State Chem.*, **1** (1970) 306
- [41] S. NAKANO, H. IKAWA, O. FUKUNAGA  
*J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 240
- [42] K. ICHINOSE, M. WAKATSUKI, T. AOKI, Y. MAEDA  
*Rev. Phys. Chem. jpn* (1975) 436
- [43] K. SUSU, T. KOBAYASHI, S. TANIGUCHI  
*Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 1443
- [44] K. SUSU, T. KOBAYASHI, S. TANIGUCHI  
*I.C.H.P. Moscow* (1995) 1
- [45] T. KOBAYASHI, K. SUSU, S. TANIGUCHI  
*Mater. Res. Bull.* **12** (1977) 847
- [46] T. KOBAYASHI, K. SUSU, S. TANIGUCHI  
*Mater. Res. Bull.* **10** (1975) 1231
- [47] T. KOBAYASHI  
*J. Chem. Phys.* **70** (1979) 5898
- [48] S. HIRANO, T. YAMAGUCHI, S. NAKA  
*J. Am. Ceram. Soc.* **64** (1981) 734
- [49] S. HIRANO, T. YOGO, S. ASADA, S. NAKA  
*J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 66
- [50] S. HIRANO, A. FUJI, T. YOGO, S. NAKA  
*J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 2238
- [51] T. YOGO, S. NAKA  
*J. Mater. Sc.* **25** (1990) 374

- [52] T. YOGO, S. NAKA, H. IWAHARA  
*J. Mat. Sci.* **26** (1991) 3758
- [53] T. KABAYAMA, K. KAISHA, K. SEISAKUSHO  
*US Patent n°455009* (1974)
- [54] V. L. SOLOZHENKO, V. Z. TURKEVICH, G. WILL  
*J. Am. Ceram. Soc.* **79** (1996) 2798
- [55] W. LI, H. KAGI, M. WAKATSUKI  
*Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. on New Diam. Sc. Technol.*, KOBE (1994) 171
- [56] S. YAZU, H. SUMIYA, J. DEGAWA  
*Phys. Chem.* **34** (1961) 809
- [57] O. MISHIMA, S. YAMAOKA, O. FUKUNAGA  
*J. Appl. Phys.* **61** (1987) 2822
- [58] M. KAGAMIDA, H. KANDA, M. AKAISHI, A. NUKUI, T. OSAWA, S. YAMAOKA  
*J. Cryst. Growth* **94** (1989) 261
- [59] H. SEI, M. AKAISHI, H. KANDA, T. OSAWA, S. YAMAOKA  
*Proc. Int. Conf. on New Diam. Sc. Technol.* (1991) 1057
- [60] V. L. SOLOZHENKO  
*Diam. Rel. Mater.* **4** (1994) 1
- [61] T. TANIGUCHI, S. YAMAOKA  
*Proc. AIRAPT. 16 and HPCJ. 38 Conf.*, KYOTO (1997) 163
- [62] D. VREL, T. MASHINO  
*1er forum de technologie des hautes pressions, LA LONDES LES MAURES* (mai 1997) 105
- [63] S. S. BATSANOV, G. E. BLOKHINA, A. A. DERIBAS  
*Zh. Ztruckt. Khimii* **6** (1965) 227
- [64] S. S. BATSANOV, L. J. KOPANEVA, E. V. LAZAREVA, I. M. KULIKOVA, R. L. BARINSKY  
*Prop. Exp. Pyro.* **18** (1993) 352
- [65] T. AKASHI, A. SAWAOKA, S. SAITO, M. ARAKI  
*Jpn J. Appl. Phys.* **15** (1976) 891
- [66] T. SOMA, A. SAWAOKA, S. SAITO  
*Mater. Res. Bull.* **9** (1974) 755
- [67] T. SEKINE  
*J. Mater. Sc. Lett.* **8** (1989) 872
- [68] A. SAWAOKA, T. AKASHI  
*Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **24** (1984) 365

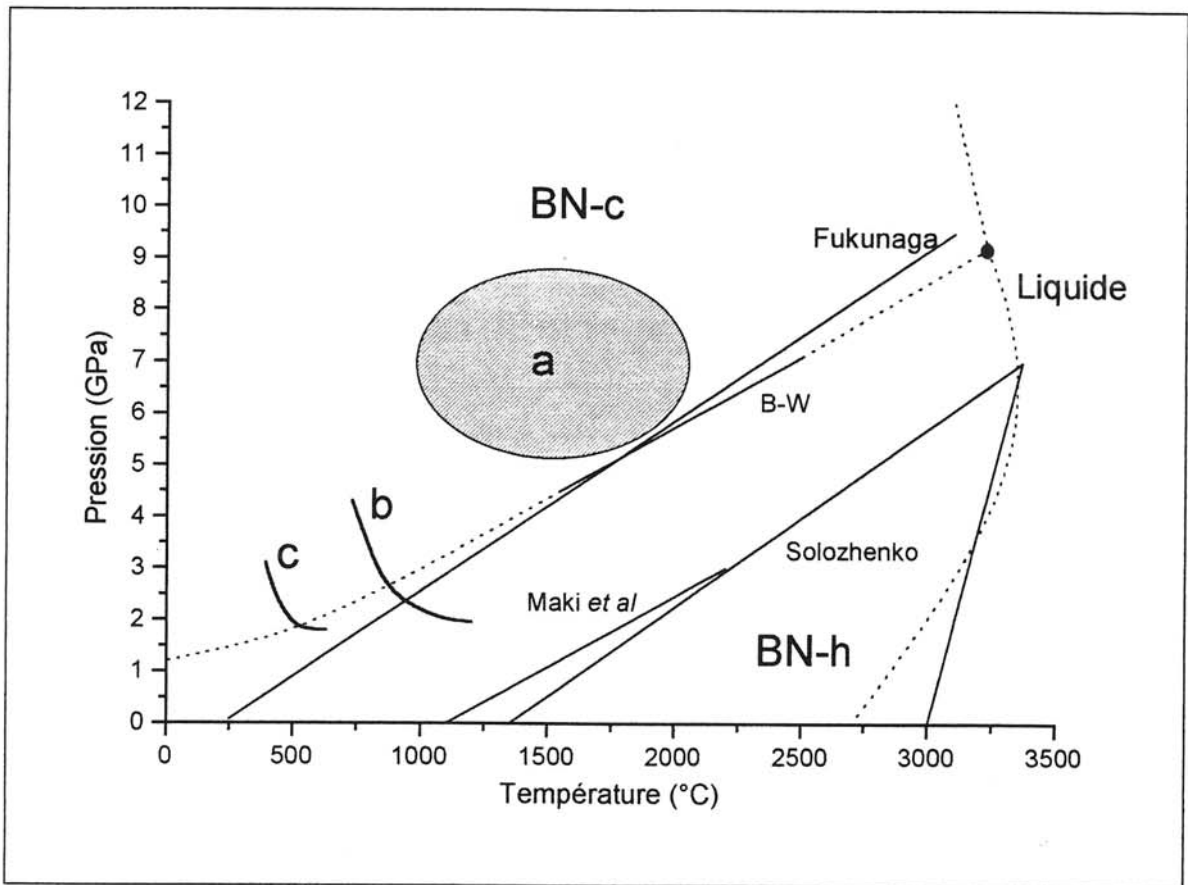


- [69] T. SATO, T. ISHII, N. SETAKA  
*J. Am. Ceram. Soc.* **65** (1982) c162
- [70] S.J. HARRIS, A.M. WIENER, G.L. DOLL, W. MENG  
*J. Mater. Res.* **12** (1996) 412
- [71] G. SENE  
*Thèse de Docteur en Sciences de l'Université de Paris XI Orsay* (1995)
- [72] M.A. DJOUADI  
*Thèse de Docteur en Sciences de l'Université de Paris XI Orsay* (1993)
- [73] S. MANORAMA, G.N. CHAUDHARI, V.J. RAO  
*J. Phys. D : Appl. Phys.* **26** (1993) 1793
- [74] V. L. SOLOZHENKO, V. Y. LEONIDOV  
*Rus. J. Phys. Chem.* **62** (1988) 1646
- [75] K. S. GAVRICHEV, V. L. SOLOZHENKO, V. E. GORBUNOV, L. N. GOLUSHINA,  
G. A. TOTROVA, V. B. LAZAREV  
*Thermochim. Acta*, **17** (1993) 77
- [76] V. L. SOLOZHENKO, V. E. YACHMENEV, V. A. VIL'KOVSKII, I. A. PETRUSHA  
*Inorg. Mater.* **25** (1989) 134
- [77] K. S. GAVRICHEV, V. L. SOLOZHENKO, V. B. LAZAREV  
*Inorg. Mater.* **30** (1994) 1025
- [78] V. L. SOLOZHENKO  
*Thermochim. Acta* **218** (1993) 395
- [79] M. A. RESHETNIKOV  
*Zh. Neorg. Khim.* **11** (1996) 1489
- [80] V. YA. LEONIDOV, I. V. TIMOFEEV  
*Zh. Neorg. Khim.* **34** (1989) 2701
- [81] V. YA. LEONIDOV, I. V. TIMOFEEV, V. L. SOLOZHENKO, I. V. RODIONOV  
*Russ. J. Phys. Chem.* **61** (1987) 1503
- [82] V. YA. LEONIDOV, P. A. G. O'HARE  
*Pure Appl. Chem.* **64** (1992) 103
- [83] V. L. SOLOZHENKO  
*J. Therm. Anal.* (in press)
- [84] V. L. SOLOZHENKO  
*Properties of Group III Nitrides*, INSPEC, LONDON, (1994) 59
- [85] F. D. MURNAGHAN  
*Proc. Nat. Acad. Sc.* **30** (1944) 244

- [86] J. MAKI, H. IKAWA, O. FUKUNAGA  
*Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on New Diam. Sc. Technol.*, WASHINGTON (1990) 1051
- [87] J. C. PHILLIPS, J. A. VAN VECHTEN  
*Phys. Rev. B.* **2** (1970) 2147
- [88] O. FUKUNAGA  
*Proc. AIRAPT. 16 and HPCJ. 38 Conf.*, KYOTO (1997) 164

## CHAPITRE II

**ETUDE DE LA NUCLEATION ET DE LA CROISSANCE  
DE BN-c EN PRESENCE D'HYDRAZINE  
A L'ETAT SUPERCRITIQUE**



**Fig. 2-1 : Domaines de formation (P,T) de BN-c à partir de BN-h :**

**a-** par conversion assistée par flux conventionnels,

**b-** en présence de  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{MgB}_2$ , et d'ammoniac [1,3],

**c-** en présence de  $\text{Li}_3\text{N}$  et d'hydrazine [5,6].

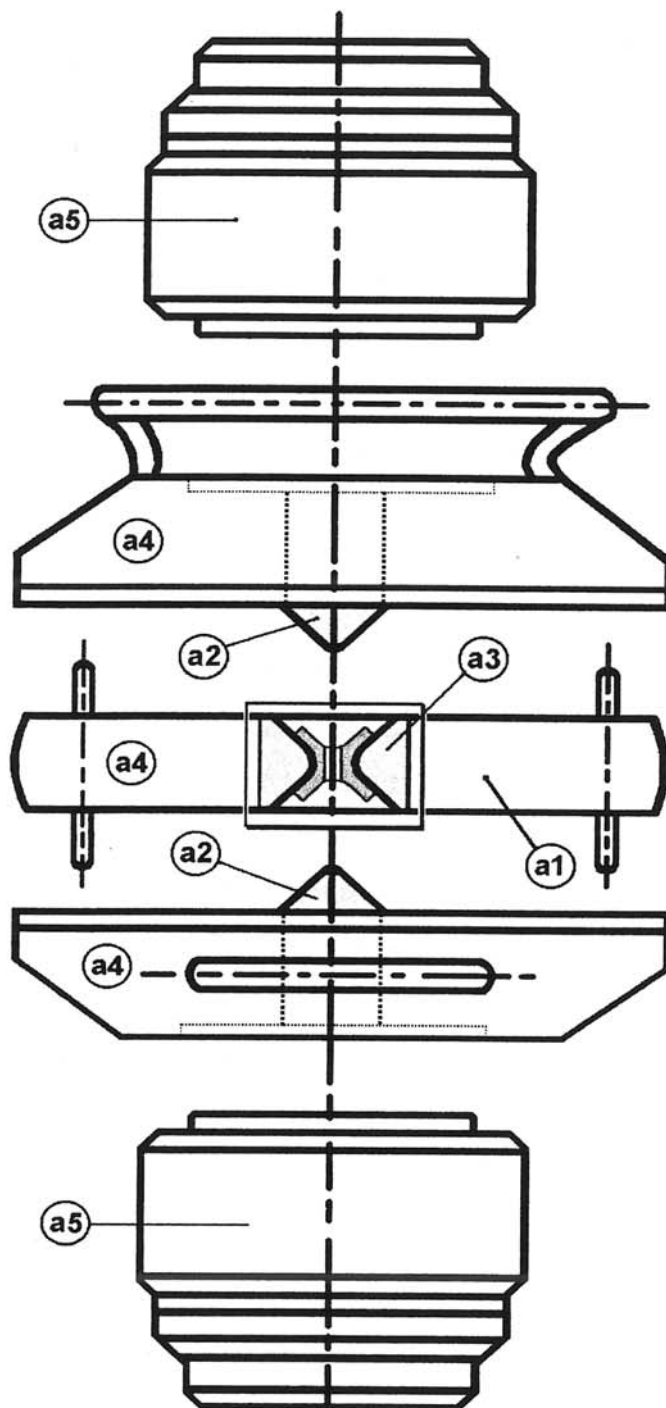
## II.1. OBJECTIFS

Depuis les calculs thermodynamiques de SOLOZHENKO [1] et de MAKI *et al.* [2] définissant les domaines de stabilité des phases hexagonale et cubique du nitrure de bore, des travaux ont été menés afin de vérifier si BN-c pouvait être préparé dans des conditions moins sévères que celles des procédés conventionnels.

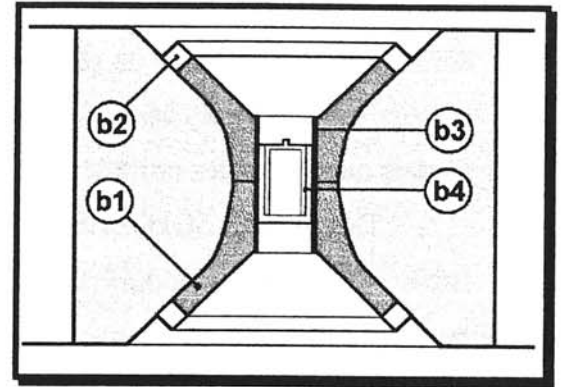
Dès 1989, SOLOZHENKO [3,4] a publié des travaux relatifs à la conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c où un additif ( $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{MgB}_2$ ) était utilisé en présence d'un solvant nitrurant : l'ammoniac à l'état supercritique. Les résultats obtenus montraient une forte réduction du domaine de pression ( $2,0 \leq P \leq 4,5\text{GPa}$ ), et de température ( $600 \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$ ) vis à vis des conditions requises pour les procédés conventionnels ( $4,5 \leq P \leq 7,5\text{GPa}$  et  $900 \leq T \leq 1700^\circ\text{C}$ ) où le flux intervenant est généralement issu de la formation d'un eutectique entre BN-h et un précurseur (le plus souvent un nitrure) (Fig. 2-1). Ce résultat fut attribué aux propriétés physiques particulières des solvants à l'état supercritique notamment la diffusion importante des espèces chimiques.

En 1994, DEMAZEAU *et al.* [5] ont étudié plus particulièrement la mise en oeuvre de l'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$  comme solvant nitrurant à l'état supercritique. Ceci a conduit également à un abaissement des conditions opératoires de conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c. En effet, en présence d'hydrazine, la formation de BN-c est observée dans le domaine  $1,8 \leq P \leq 3,5\text{GPa}$  et  $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$  [6]. Le nitrure de lithium était utilisé comme additif, son rôle étant alors d'accroître l'ionicté du milieu. Cet effet avait d'ailleurs été observé précédemment lors du remplacement de nitrures d'alcalino-terreux comme précurseurs par des nitrofluorures ou des mélanges de nitrures et de fluorures [7].

Ces premiers résultats obtenus en présence d'un solvant à l'état supercritique posaient le problème de la véracité des calculs thermodynamiques précités. Il nous est donc apparu judicieux d'étudier les deux étapes intervenant dans la conversion de BN-h en BN-c, soit la nucléation et la croissance de la phase cubique, le principal objectif étant d'abaisser éventuellement les conditions opératoires.



(a) : Dispositif de type « Belt »



(b) : Coupe de la cellule haute pression

- b1 : Pyrophyllite
- b2 : Joints en téflon
- b3 : Four en graphite
- b4 : Gélule en cuivre

- a1 : Enceinte annulaire
- a2 : Pistons en WC
- a3 : Chambre annulaire en WC
- a4 : Frettes en acier
- a5 : Embases

Fig. 2-2 : Equipement générateur de hautes pressions.

Pour cette étude, le solvant hydrazine a été retenu car il présente plusieurs avantages vis à vis de l'ammoniac :

- ♦  $N_2H_4$  s'avère être un meilleur solvant nitrurant que  $NH_3$  [8],
- ♦  $N_2H_4$  est liquide dans les conditions ambiantes de pression et de température, ce qui en facilite l'utilisation. De plus, il nous était possible de l'obtenir anhydre (99%) grâce à un dispositif de purification dont nous disposions, mis au point par COHEN ADAD du Laboratoire de Physico-chimie Minérale II de LYON.

Tout d'abord, nous avons étudié l'influence sur la transformation  $BN-h \rightarrow BN-c$  de la nature du précurseur de bore et d'azote, de celle de l'additif ainsi que du rapport massique additif/précurseur (noté  $r$ ). Puis, compte tenu des résultats de cette étude, nous avons cherché à transférer cette méthode de synthèse dans un dispositif de volume plus important. Ceci permettait alors d'étudier la possibilité de croissance de  $BN-c$  en présence d'hydrazine à l'état supercritique sur un substrat de même nature ( $BN-c$ ) ou de nature différente (silicium,  $SiC$ ).

## **II.2. ETUDE DE LA NUCLEATION DE $BN-c$ EN PRESENCE D'HYDRAZINE A L'ETAT SUPERCRITIQUE**

### **II.2.1. TECHNIQUE EXPERIMENTALE**

#### **II.2.1.1. Le dispositif**

L'appareillage dont nous disposons à l'I.C.M.C.B. permettant de générer des pressions statiques comprises entre 1 et 9GPa et des températures pouvant atteindre 2000°C, est une enceinte annulaire de type "Belt". Le fonctionnement de ce dispositif est largement décrit dans plusieurs ouvrages et thèses [9]. Nous ne retiendrons ici que le principe général (Fig. 2-2). Comme on peut le constater à la figure 2-2a, la partie essentielle de ce dispositif comporte trois éléments (deux pistons et une chambre annulaire) associés à une presse. Le verin hydraulique de celle-ci fournit, par l'intermédiaire des deux pistons, la force nécessaire pour générer l'augmentation de la pression au sein de la cellule insérée dans la partie annulaire (ceinture). Un système de joints permet de contenir la cellule haute pression.

Une coupe de cette cellule est représentée à la figure 2-2b. Les deux joints en téflon évitent l'extrusion du milieu transmetteur de pression : la pyrophyllite.

<b>Nature de la transition</b>	<b>Pression (GPa)</b>
Bi I → Bi II	2,55
Tl II → Tl III	3,68
Ba I → Ba II	5,53
Bi III → Bi V	7,68

**Tableau 2-1 : Principales transitions de phase permettant de calibrer en pression le dispositif de type « Belt » [10].**



La cellule réactionnelle contenant les produits de départ et le solvant est placée à l'intérieur d'un microfour constitué d'un cylindre de graphite, entre les deux bouchons transmetteurs de pression également en pyrophyllite. Celle-ci est constituée de deux parties mâle et femelle en cuivre, parfaitement ajustées qui, lorsqu'elles sont emboîtées, forment une gélule. Le remplissage peut donc être réalisé sous atmosphère sèche d'argon afin de réduire toutes pollutions par l'eau et l'oxygène.

Le volume de cette gélule demeure faible ( $V=0,04\text{cm}^3$ ) car le diamètre de la chambre de l'enceinte annulaire n'est que de 12mm et qu'il est nécessaire de garder un volume suffisant de milieu transmetteur. Les produits de départ sont mélangés dans les proportions retenues, puis une partie du mélange (5mg) est introduit dans la gélule de cuivre. Le volume restant est alors complété par l'hydrazine ce qui représente environ 10mg. L'augmentation de la température est générée par le passage d'un courant basse tension dans le cylindre en graphite via les pistons en carbure de tungstène.

### II.2.1.2. Evaluation de la pression au sein de la cellule haute pression

Lors des expériences, la pression est évaluée en fonction de la pression d'huile dans le vérin hydraulique. En effet, cet appareillage de type "Belt" a été préalablement calibré en pression à l'aide de points fixes correspondant à des transitions de phases bien répertoriées à température ambiante, de matériaux comme le bismuth, le thallium,... Les pressions correspondant à ces transitions de phases qui s'accompagnent d'une variation de résistivité, sont connues par calculs thermodynamiques [6] (Tableau 2-1). Le suivi de la résistivité de tels matériaux (Bi, Tl, Ba) soumis à une pression croissante permet de déterminer les différentes pressions d'huile correspondant à ces transitions. La courbe d'étalonnage ainsi obtenue  $P = f(p_{\text{huile}})$  n'est valable que pour un appareillage et une conception de cellule donnés.

Le domaine de pression étudié étant 1,5-3,5 GPa et la pression de transition la plus faible étant 2,54GPa (Bi I  $\rightarrow$  Bi II), l'évaluation de la pression impliquait la mise en oeuvre d'une autre technique d'étalonnage. Nous avons alors évalué la pression en utilisant la droite d'équilibre quartz-coésite. Pour cela, il suffisait de remplir la gélule de cuivre de silice amorphe qui était ensuite soumise à des conditions expérimentales  $p_1, T_1$  bien définies suivies d'une trempe en température de manière à conserver la phase stable dans ces conditions. Le produit final était ensuite caractérisé par diffraction des rayons X pour définir la pression d'huile  $p_1$  correspondant à la transition de phase quartz-coésite à la température  $T_1$ . L'avantage de cette calibration réside dans le fait qu'elle est réalisée à un domaine de température analogue à celui des essais de synthèse. Les déviations dues à la plus grande plasticité du cuivre à ces températures sont donc prises en compte.

### **II.2.1.3. Evaluation de la température au niveau de la gélule**

Les étalonnages ont été effectués en plaçant un thermocouple au sein de la gélule de cuivre et éventuellement à chaque extrémité. Les valeurs de température données par le(s) thermocouple(s) sont suivies en fonction de la puissance fournie par le générateur de courant. On obtient alors la droite de calibration  $T=f(\text{puissance électrique})$ .

### **II.2.1.4. Séparation de l'échantillon après traitement**

Après traitement (P,T), la gélule de cuivre est extraite de la cellule haute pression puis nettoyée de telle manière qu'elle ne comporte plus de pyrophyllite. Le cuivre est ensuite éliminé par dissolution dans une solution aqueuse d'acide nitrique concentré (65%), BN-c et BN-h n'étant pas attaqués par cet acide.

Les produits solides restant sont alors séparés de la solution acide par plusieurs cycles : centrifugation (séparation de la phase liquide et de la phase solide en suspension) - élimination de la phase liquide - ajout d'eau distillée (dissolution de la solution acide restante). Ceux-ci ont été essentiellement caractérisés par diffraction des rayons X (technique Debye-Scherrer), microscopie électronique à balayage et analyses élémentaires de type EDS (Annexes I, IV).

## **II.2.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU PRECURSEUR DE BORE ET D'AZOTE**

La nature du précurseur de BN peut jouer en particulier deux rôles essentiels :

- modifier la solubilité dans le solvant  $N_2H_4$  selon sa granulométrie et son état de cristallisation,
- induire la phase cubique au travers de l'état d'hybridation du bore et de l'azote au sein du (ou des) produit(s) de départ.

Notre étude concernant le précurseur de bore et d'azote a tout d'abord concerné différents nitrures de bore d'origine et de cristallinité différentes :

- ◆ BN turbostratique,
- ◆ BN-h (Union carbine) dont les grains ont une morphologie de type lamellaire,
- ◆ BN-h (Alfa) dont les grains sont de dimension bien supérieure au micron,
- ◆ BN-h (Sigma-Aldrich) dont les grains sont de dimension inférieure au micron.

Ces quatre précurseurs ont subi, avant leur utilisation, un traitement sous flux d'hydrogène pur à 900°C afin d'éliminer toutes traces d'eau ou d'oxyde. Ce traitement ne modifie pas la cristallinité de BN-turbostratique ainsi que la morphologie des grains.

- ♦  $\text{NH}_3\text{BH}_3$
- ♦  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ .

Pour ces deux composés, le bore et l'azote sont à l'état d'hybridation  $\text{sp}^3$ . De plus, leur solubilité dans l'hydrazine est certainement supérieure à celle de BN-h, nous avons donc étudié ceux-ci avec ou sans  $\text{Li}_3\text{N}$  comme additif.

Les conditions opératoires ( $P=2,0\text{GPa}$ ,  $T=500^\circ\text{C}$  et  $t=4\text{min}$ ), le rapport massique  $\text{BN}/\text{Li}_3\text{N}$   $r=3$  ainsi que la quantité de produits de départ ( $\cong 5\text{mg}$ ) ont été maintenus identiques pour chaque essai. L'utilisation d'un liquide (hydrazine) rendant les manipulations délicates avec le dispositif de type "Belt", la durée du palier ( $P=2,0\text{GPa}$ ,  $T=500^\circ\text{C}$ ) était limitée à quatre minutes d'une part par souci de reproductibilité, et d'autre part du fait qu'à l'état supercritique les cinétiques de réactions devaient être accrues. Ces conditions opératoires ( $P,T$ ) se situent en limite du domaine de synthèse de BN-c défini par GONNET [6] (Fig 2-1), l'objectif de cette étude étant de chercher à abaisser ces conditions.

Les résultats pour chaque précurseur précité sont rassemblés au tableau 2-2.

Ils confirment la formation de BN-c à partir de BN-h (Sigma-Aldrich) et de BN-h (Alfa) (Fig. 2-3). Cependant, la granulométrie du produit de Sigma-Aldrich étant inférieure à celle du produit de type Alfa, nous l'avons retenu ce produit pour la suite de notre étude.

L'élaboration de BN-c n'ayant pas été observée avec le nitrure de bore turbostratique utilisé, l'utilisation d'un précurseur BN moins bien cristallisé ne semble donc pas favoriser sa solubilité dans l'hydrazine contrairement aux synthèses conventionnelles décrites au chapitre I.

Enfin, les essais impliquant  $\text{NH}_3\text{BH}_3$  et  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  n'ont pas conduit à la formation de cristallites de BN-c dans ces conditions opératoires.

### **II.2.3. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ADDITIF**

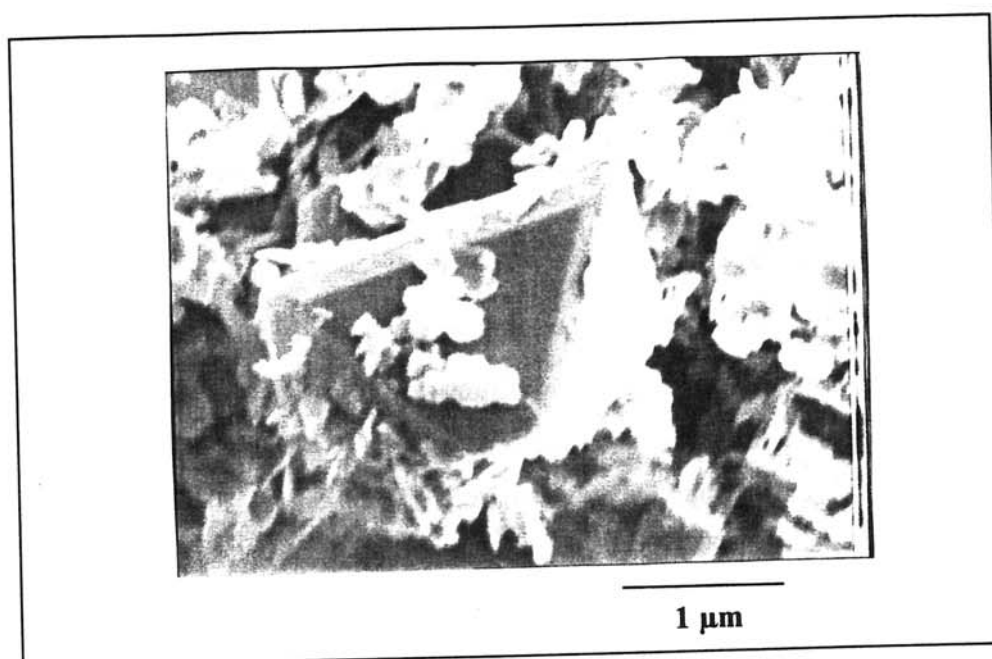
Pour cette série d'essais, le précurseur de BN (BN-h Sigma-Aldrich) était préalablement traité sous flux d'hydrogène à 900°C. Par ailleurs, les conditions opératoires ( $P=2,0\text{GPa}$ ,  $T=500^\circ\text{C}$ ,  $t=4\text{min}$ ,  $r=3$ , quantité de produit de départ=5mg) sont conservées identiques à celles retenues dans le cas précédent.

Produits de départ	Produits obtenus après lavage par solution d'acide nitrique
BN turbostratique + $\text{Li}_3\text{N}$	BN-h
BN-h (Alfa) + $\text{Li}_3\text{N}$	BN-h + BN-c
BN (Union Carbide) + $\text{Li}_3\text{N}$	BN-h
BN (Sigma-Aldrich) + $\text{Li}_3\text{N}$	BN-h + BN-c
$\text{NH}_3\text{BH}_3$	BN-t
$\text{NH}_3\text{BH}_3 + \text{Li}_3\text{N}$	*
$\text{NH}_4\text{BF}_4$	*
$\text{NH}_4\text{BF}_4 + \text{Li}_3\text{N}$	*

**Tableau 2-2 : Résultats obtenus à partir de différents précurseurs à P=2,0GPa et T=500°C en présence d'hydrazine (\* : absence de solide après lavage à l'acide nitrique).**

Produits de départ	Produits obtenus après lavage par solution d'acide nitrique
BN-h + $\text{Mg}_3\text{N}_2$	BN-h*
BN-h + $\text{Ca}_3\text{N}_2$	BN-h
BN-h + $\text{NaNH}_2$	BN-h
BN-h + $\text{NH}_4\text{BF}_4$	BN-h
BN-h + LiF	BN-h

**Tableau 2-3 : Résultats obtenus à partir de BN-h et de différents additifs à P=2,0GPa et T=500°C en présence d'hydrazine (\* : observation de BN-c à P=2,5GPa et T=600°C).**



**Fig. 2-3 : Cristallites de BN-c obtenues à partir de BN-h + Li<sub>3</sub>N à P=2,0GPa et T=500°C.**

Les additifs peuvent jouer plusieurs rôles au sein du solvant :

- modifier son ionicité par apport d'ions,
- induire des espèces contenant le bore et l'azote à l'état d'hybridation  $sp^3$  comme dans le réseau de BN-c.

Les additifs retenus furent :

- $Mg_3N_2$
  - $Ca_3N_2$
  - LiF
  - $NaNH_2$
  - $NH_4BF_4$
- (par analogie avec les travaux de SOLOZHENKO [3,4]),  
(plus ionique que  $Li_3N$ ),  
( $NH_2^-$  étant la base conjuguée de  $NH_3$ ),  
(où B et N sont hybridés  $sp^3$ ).

Les résultats de cette série d'essais sont donnés au tableau 2-3.

Il ressort de cette étude que seul l'additif  $Li_3N$  conduit à la nucléation de BN-c. Toutefois, quelques essais menés avec  $Mg_3N_2$  dans des conditions plus sévères ( $P=2,3GPa$ ,  $T=600^\circ C$ ) ont révélé la formation de cristallites de BN-c. Ce résultat rejoint ceux observés par SOLOZHENKO avec l'ammoniac comme solvant [4].

L'analyse de ces travaux suggère que la nature du cation et de l'anion constituant l'additif semble jouer un rôle au niveau de la solubilité dans le solvant.

#### **II.2.4. INFLUENCE DU RAPPORT r=ADDITIF/PRECURSEUR**

Quelques essais à partir des constituants BN-h et  $Li_3N$  pris dans différentes proportions ont été réalisés (Tableau 2-4). Les autres paramètres (conditions P,T , mode opératoire, quantités de produits de départ) ont été, par ailleurs, conservés identiques à ceux mis en oeuvre dans les expériences précédentes.

Rapport massique BN-h/Li <sub>3</sub> N	Résultats
10	BN-h
7	BN-h
3	BN-h + BN-c
1	BN-h

**Tableau 2-4 : Résultats des essais de conversion BN-h → BN-c concernant avec différentes valeurs de r à P=2,0GPa et T=500°C en présence d'hydrazine.**

Ces résultats indiquent que le rapport optimal est de l'ordre de 3. Dans le cas où celui-ci est égal à 10 et à 7, il semble que la faible quantité d'additif mise en jeu (~0,5mg) n'engendre pas une augmentation suffisante de l'ionicité du flux, essentielle à la dissolution de BN-h. Lorsque r=1, l'absence de BN-c suggère que, dans ce cas, c'est la quantité de BN-h qui est trop faible pour atteindre la sursaturation.

### II.2.5. DISCUSSIONS

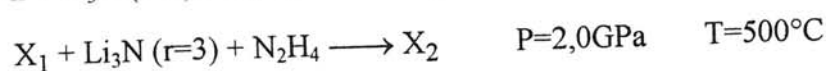
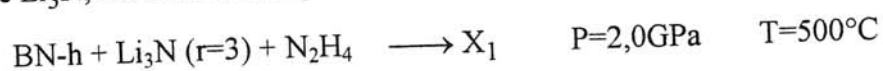
Au travers de ces différentes séries d'essais impliquant l'hydrazine comme solvant à l'état supercritique et destinées à préciser le rôle des divers constituants sur la nucléation de BN-c, il apparaît que les produits de départ les plus appropriés sont BN-h (de faible granulométrie), l'additif Li<sub>3</sub>N et le rapport massique BN-h/Li<sub>3</sub>N de l'ordre de 3.

Afin de mieux apprécier le processus régissant la formation de BN-c, nous avons réalisé plusieurs expériences basées sur des cyclages successifs :

a/ La première consistait en un cyclage en température lors d'une même manipulation : le profil en température (montée ~100°C.min<sup>-1</sup> ; 4min à 500°C ; trempe ; palier de 5min à 25°C) était appliqué successivement trois fois .



b/ La seconde utilisait le produit d'une première réaction comme produit de départ avec ajout de Li<sub>3</sub>N, les conditions opératoires étant conservées identiques par ailleurs.





Ces deux essais ont conduit à la formation de cristallites de BN-c de taille comparable (quelques microns) à celle observée précédemment pour les manipulations en une seule étape. Dans tous les cas, nous avons observé la présence de BN-c accompagnée de BN-h, ce qui implique que la conversion BN-h  $\rightarrow$  BN-c est limitée. Une réaction entre l'hydrazine et le nitrure de lithium conduisant à la formation de LiH pourrait être à l'origine de cette limitation.

### **II.3. ESSAIS DE CROISSANCE DE BN-c EN PRESENCE D'HYDRAZINE A L'ETAT SUPERCRITIQUE**

L'objectif de ces travaux était d'évaluer la croissance de BN-c sur un substrat car l'utilisation d'un fluide à l'état supercritique (beaucoup plus dense que les gaz et de fluidité comparable) pouvait permettre des vitesses de croissance nettement supérieures à celles observées en CVD. Une telle étude était difficilement envisageable avec une gélule de cuivre de 40mm<sup>3</sup> telle que celle mise en oeuvre lors de l'étude de la nucléation de BN-c. Nous avons donc cherché à augmenter le volume réactionnel.

#### **II.3.1. MISE AU POINT D'UNE CELLULE REACTIONNELLE DE PLUS GROS VOLUME**

Le domaine de pression exploré pour la nucléation de BN-c en présence d'hydrazine à l'état supercritique était compris entre 1,5 et 3,5GPa. Compte tenu des performances des presses disponibles à l'I.C.M.C.B. ( $F_{\max}=300$ tonnes), un tel domaine de pression ne peut être accessible qu'avec une enceinte de type "Belt" dont le diamètre interne de la chambre annulaire est égal à 20mm. Cet ensemble étant disponible, la première partie de notre travail a consisté à mettre au point une cellule haute pression ainsi qu'une gélule de cuivre pour cet équipement.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une cellule haute pression et une gélule de cuivre analogues à celles utilisées pour le dispositif dont le diamètre de la chambre annulaire est  $\varnothing 12$ mm. Les cotes de celles-ci ont été calculées par homothétie.

Avec cet ensemble, deux problèmes sont apparus lors des premières expériences :

- ♦ les joints de téflon se sont révélés trop peu résistants,
- ♦ la résistivité de l'ensemble graphite-cuivre était trop faible ce qui limitait la température à 400°C. De plus, le court-circuit du graphite par la gélule de cuivre générant au niveau des contacts des points chauds qui fragilisaient la gélule.

L'ensemble initial cellule et gélule a donc été modifié : l'épaisseur du joint téflon a été augmentée et la gélule de cuivre fut isolée du four en graphite par un cylindre de pyrophyllite. Cette structure ainsi modifiée est représentée à la figure 2-4. Le volume interne de la gélule de



cuiivre est égal à  $0,2\text{cm}^3$  soit cinq fois celui de la gélule utilisée lors des essais de nucléation avec l'enceinte annulaire de  $\varnothing 12\text{mm}$ .

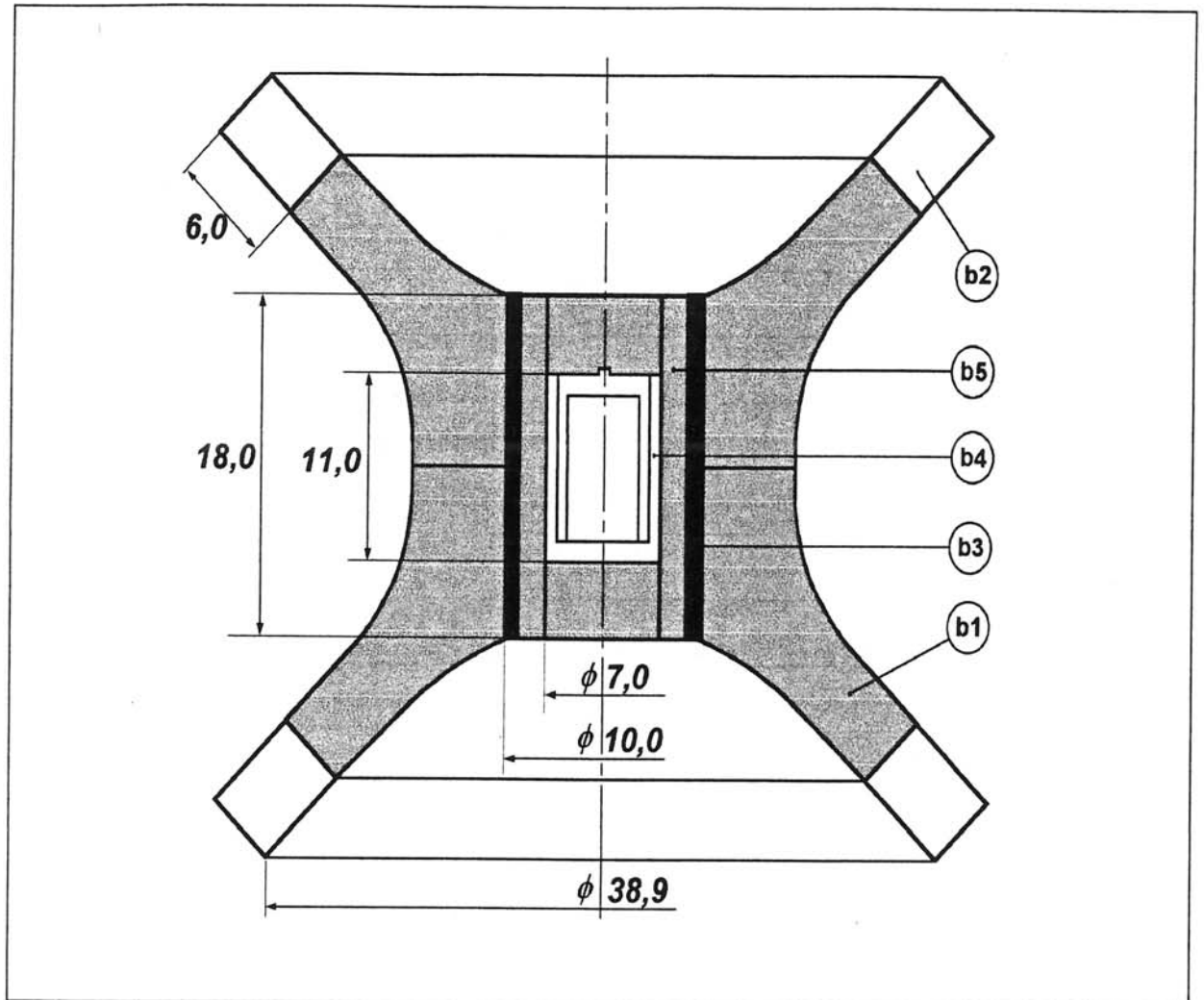
Ce dispositif optimisé a donc été étalonné en pression et température (Fig. 2-5 a,b) en utilisant la même méthodologie que celle décrite pour le dispositif de type "Belt"  $\varnothing 12\text{mm}$ .

### II.3.2. ETUDE DE LA CROISSANCE DE BN-c SUR UN SUBSTRAT DE MEME NATURE

Afin de vérifier si les conditions expérimentales conduisaient aux mêmes résultats quelle que soit la taille du dispositif de type "Belt" utilisé, des essais de synthèses de BN-c ont été réalisés avec l'enceinte annulaire  $\varnothing 20\text{mm}$  à différentes conditions opératoires à partir des mêmes constituants que ceux sélectionnés lors de l'étude de la nucléation en présence d'hydrazine. La formation de cristallites de BN-c a été mise en évidence à partir de  $550^\circ\text{C}$  et  $2,2\text{GPa}$ . Ces conditions opératoires ont été alors considérées comme références pour la suite des travaux de cristallogénèse avec le dispositif de  $\varnothing 20\text{mm}$ .

Par analogie avec les travaux de croissance solvothermale [11], la croissance envisagée implique un milieu nutritif, des germes comme substrat et un flux. Dans notre cas, du fait de la différence de solubilité entre BN-h et BN-c au sein de l'hydrazine en présence de  $\text{Li}_3\text{N}$ , la source de nitrure de bore est BN-h et les germes sont des cristaux de BN-c de dimension comprise entre  $100$  et  $200\mu\text{m}$ . Le milieu nutritif constitué de BN-h +  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $r=3$ ) est placé en zone « chaude » (T) tandis que les germes sont placés en zone « froide » ( $T-\Delta T$ ). Ces deux zones sont séparées par un diaphragme de cuivre afin de restreindre la présence des germes dans la zone « froide », l'hydrodynamique d'un tel système étant très difficile à contrôler dans de telles conditions (Fig. 2-6).

La croissance de BN-c au niveau des germes, plus particulièrement la vitesse de croissance, est régie par la valeur du gradient de température  $\Delta T$  entre ces deux zones. Celle-ci doit, en effet, être bien contrôlée afin que la solution soit toujours en sursaturation près des germes pour éviter notamment la redissolution de ces derniers. Ce paramètre apparaît être le plus délicat à maîtriser compte tenu de la faible taille du volume réactionnel et des conditions opératoires P,T mises en oeuvre.



**Fig. 2-4 : Structure adoptée de la cellule haute pression pour le « Belt »  
Ø 20mm.**

- b1 : Pyrophyllite**
- b2 : Joint en téflon**
- b3 : Four en graphite**
- b4 : Gélule en cuivre**
- b5 : Isolant en pyrophyllite.**

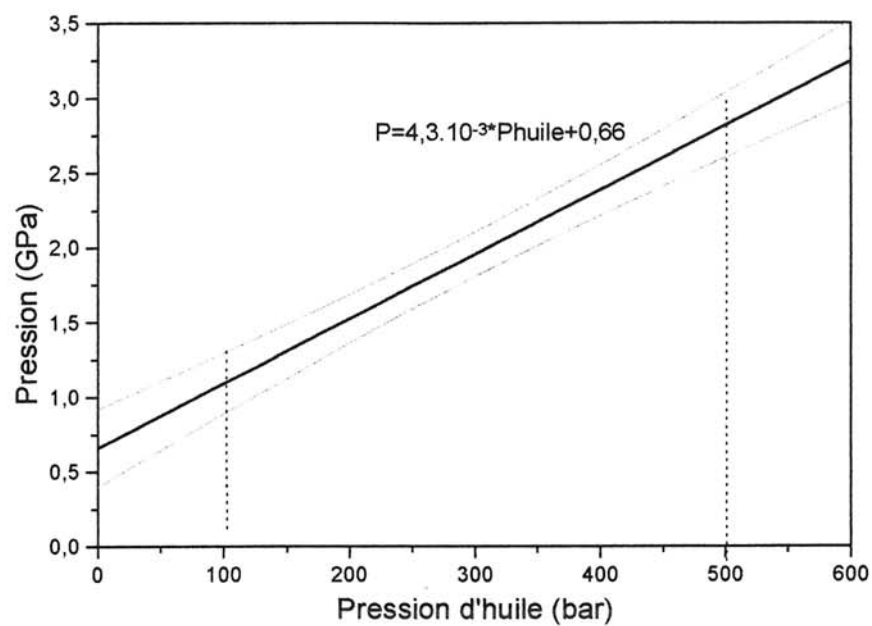


Fig. 2-5a : Calibration de la pression en fonction de la pression d'huile du verin de la presse pour le Belt Ø20mm.

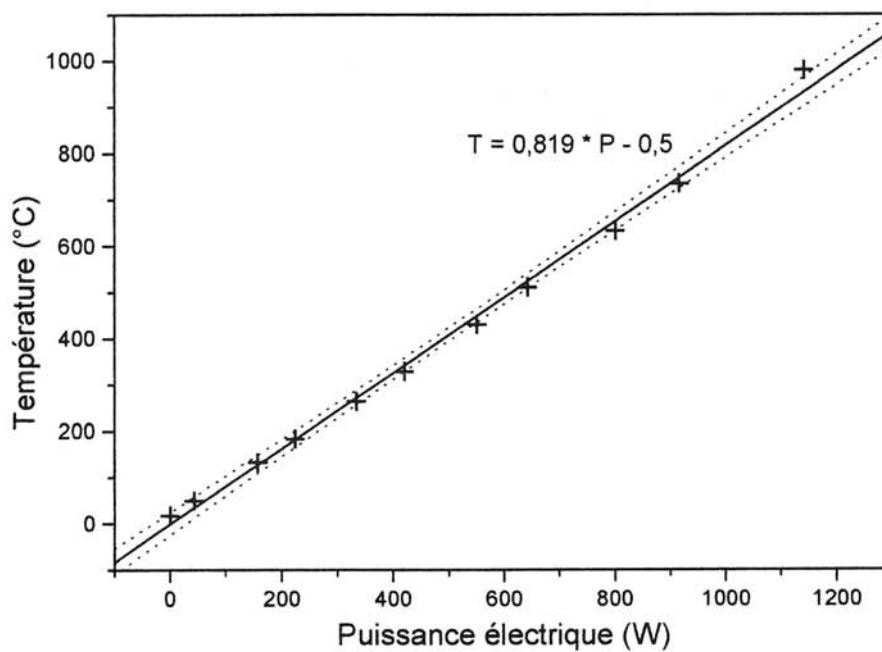


Fig. 2-5b : Calibration de la température au sein de la cellule en fonction de la puissance électrique fournie pour le Belt Ø20mm.

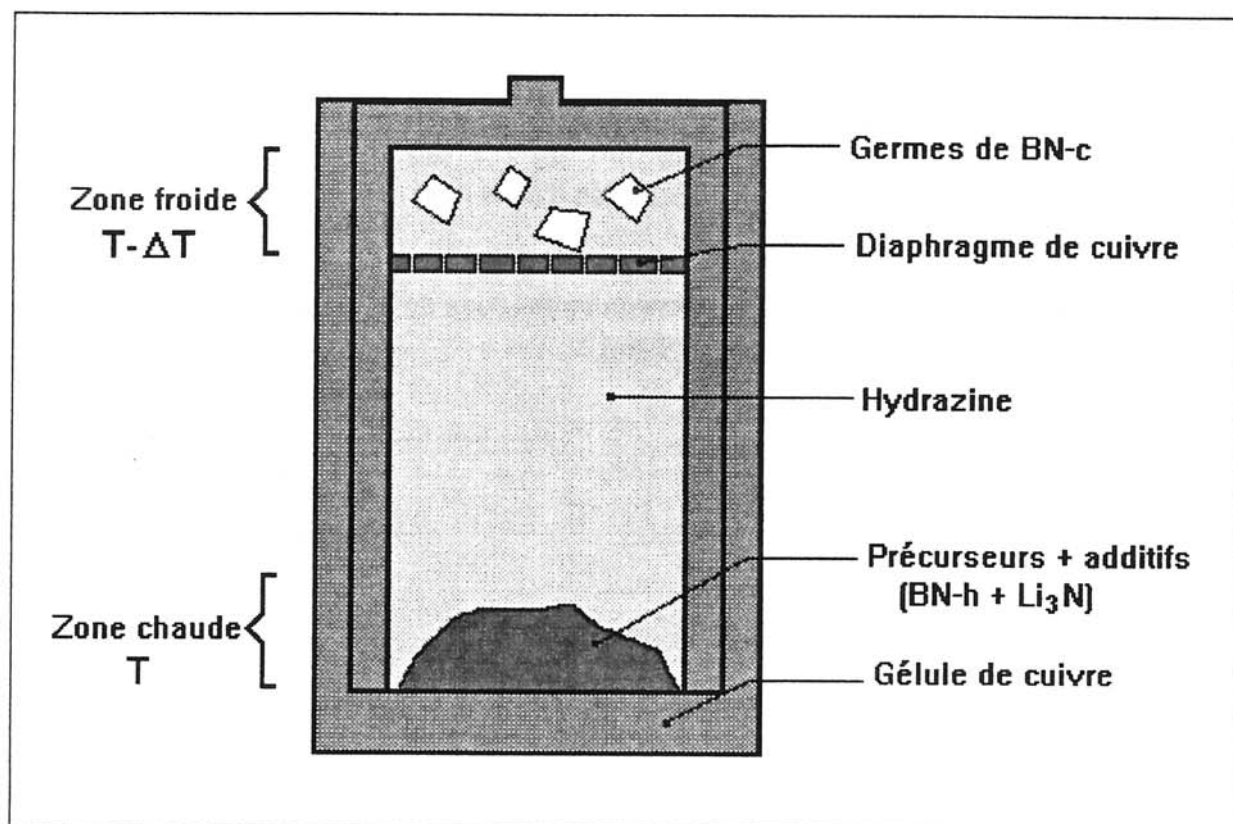


Fig. 2-6 : Structure finale de la gélule de cuivre adaptée aux études de croissance de BN-c.

Une évaluation des profils de température suivant l'axe central de la cellule a montré que la température présente un maximum au centre de la cellule. Il semblait donc possible d'ajuster le gradient en décentrant la gélule (Fig. 2-7). Cependant, ce montage s'est révélé très instable du fait des gradients de pression également engendrés par le caractère uniaxial de ce dispositif. Tous les essais réalisés par la suite ont impliqué une cellule centrée dans laquelle les germes de BN-c se trouvaient dans la zone proche de l'extrémité supérieure en contact avec le bouchon transmetteur de pression. Le gradient de température entre le centre de la gélule de cuivre et cette extrémité est évalué expérimentalement à trente degrés.

Une première série d'essais de croissance de BN-c à partir de BN-h et  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $r=3$ ) a été réalisée afin de déterminer, pour une température fixée à  $550^\circ\text{C}$  appliquée durant 15min environ, la pression minimale d'initiation de BN-c à la surface des germes.

Les conditions opératoires ainsi que les résultats des observations MEB et des analyses EDS sont donnés au tableau 2-5.

A partir de 2,1GPa, on observe à la surface des germes des excroissances de formes anguleuses dont l'analyse élémentaire révèle la présence unique de bore et d'azote. Celles-ci sont caractéristiques d'une nucléation au niveau des défauts de surface (Fig. 2-8). Une analyse par spectroscopie micro-Raman de la surface d'un de ces germes a révélé uniquement le spectre caractéristique de BN-c (absence de BN-h). Ces faciès sont donc de structure cubique.

La morphologie de ces excroissances ne semble pas être affectée par l'augmentation de la pression comme on peut le constater à la figure 2-9 qui présente la surface d'une germe traité à  $P=2,7\text{GPa}$  et  $T=550^\circ\text{C}$ . De plus, cette pression minimale de croissance correspond (aux erreurs près) à la pression minimale de nucléation de BN-c. Il semblerait donc que la formation de BN-c ne soit pas favorisée par la présence de germes de même nature, seule la nucléation s'opère préférentiellement au niveau de la surface de ces germes.

Une seconde série d'essais a été réalisée afin d'étudier l'influence de la température (Tableau 2-6). Celle-ci a confirmé que la température minimale d'apparition de BN-c à la surface des germes est comprise entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ . La morphologie du dépôt de BN-c est à peu près identique quelle que soit la température.

Ces travaux ont été complétés par quelques essais dans les mêmes conditions opératoires ( $P=2,3\text{GPa}$ ,  $T=500^\circ\text{C}$ ) impliquant des cycles en température, ou une augmentation de la durée de maintien des conditions opératoires ( $P,T$ ). Aucune différence au niveau des dépôts n'a été décelée, il semblerait donc que, comme dans le cas de la nucléation, la croissance de BN-c soit limitée par divers facteurs.

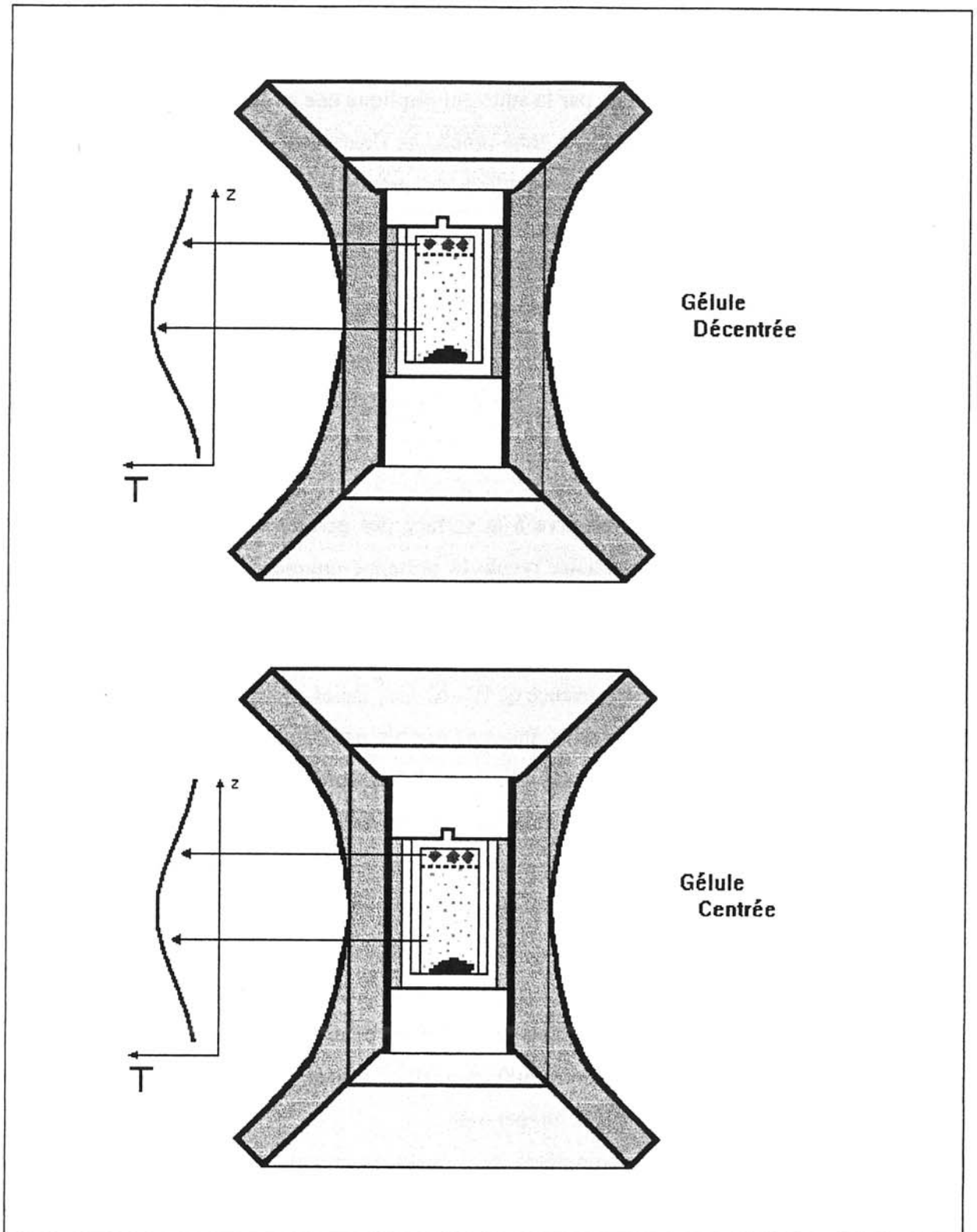


Fig. 2-7 : Introduction d'un gradient de température au sein de la gélule de cuivre.

Pression (GPa)	Observations par MEB
1,7	pas de croissance
2,1	excroissances (Fig. 2-8)
2,3	excroissances
2,7	excroissances (Fig. 2-9)

**Tableau 2-5 : Résultats des essais de croissance sur germes de BN-c à partir de BN-h, Li<sub>3</sub>N (r=3) et N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, à 550°C et à pression variable.**

Température (°C)	Observations par MEB
500	pas de croissance
550	excroissances
600	excroissances
700	excroissances
800	excroissances

**Tableau 2-6 : Résultats des essais de croissance sur germes de BN-c à partir de BN-h, Li<sub>3</sub>N (r=3) et N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, à 2,2GPa et à température variable.**

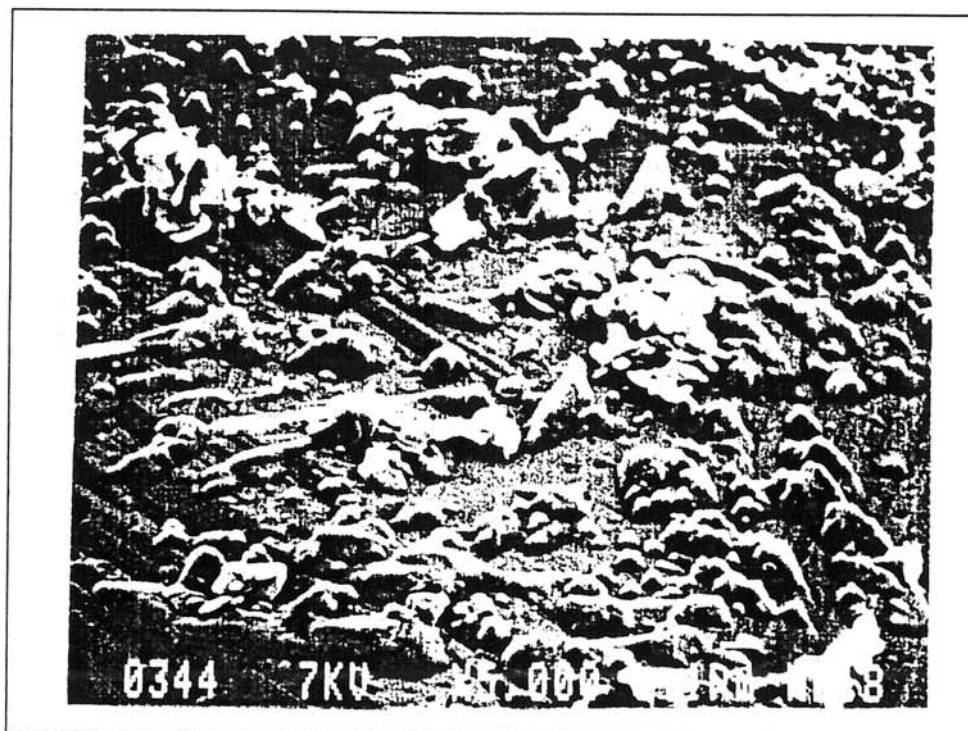


Fig. 2-8 : Etat de surface d'un substrat de BN-c après traitement à  $P=2,1\text{GPa}$  et  $T=550^\circ\text{C}$ .

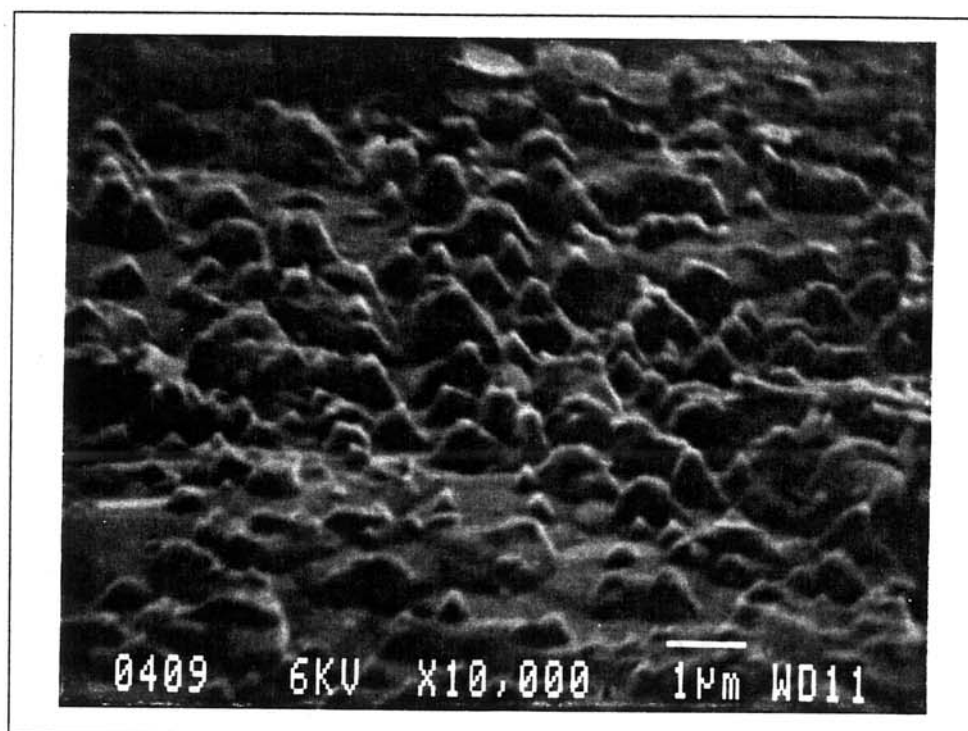


Fig. 2-9 : Etat de surface d'un substrat de BN-c après traitement à  $P=2,7\text{GPa}$  et  $T=550^\circ\text{C}$ .



### II.3.3. ETUDE DE LA CROISSANCE DE BN-c SUR UN SUBSTRAT DE NATURE DIFFERENTE

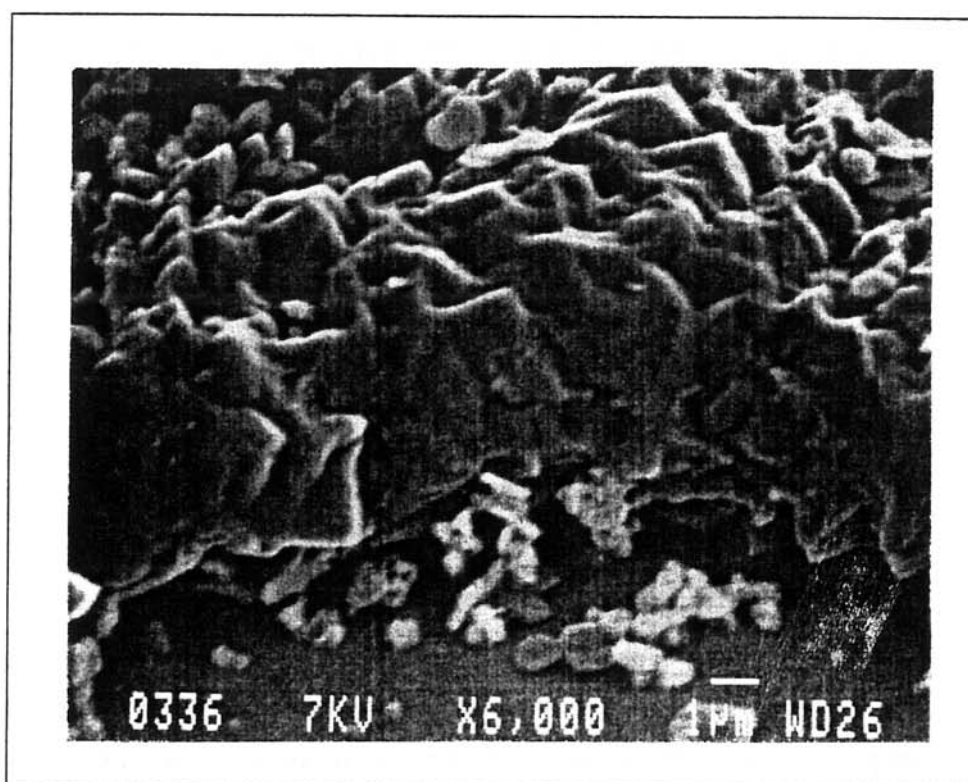
Le dépôt de BN-c sur un substrat de nature différente présente un grand intérêt pour certaines applications industrielles (cf. Chapitre I). Plusieurs substrats ont été retenus pour la déposition en phase vapeur de type CVD ou PVD. Dans le cadre de notre étude, nous avons retenu, sur la base des corrélations structurales, deux sortes de substrat : le silicium sous forme de wafer orienté Si(100) et Si(111), et son carbure SiC- $\beta$ .

Dans le cas du silicium, les plans (100) sont compatibles avec la structure blende de BN-c [12]. Nous avons fait également quelques essais avec Si(111) pour évaluer l'influence du facteur structural par comparaison avec Si(100). Le carbure de silicium (SiC- $\beta$ ) a été également étudié car il est de structure blende comme BN-c.

Le mélange (BN-h + Li<sub>3</sub>N, r=3) en présence d'hydrazine a été maintenu. Les conditions opératoires de ces essais sont analogues à celles précédemment explorées dans le cas de la croissance sur BN-c soit P=2,2GPa, T=550°C et t=15min.

Ces essais n'ont pas permis d'observer une quelconque déposition de BN-c en surface des substrats. Dans le cas de Si(100), nous avons révélé la présence de cristaux octaédriques qui s'avèrent être de l'oxyde de bore. La présence d'oxygène peut trouver son origine dans le BN-h dont la structure à feuillets favorise l'adsorption d'eau et d'oxygène, Li<sub>3</sub>N qui est sensible à l'oxygène, et le silicium présentant inévitablement une couche d'oxyde en surface.

Quelques essais ont été réalisés à plus hautes pressions et températures, notamment avec SiC à P=2,5GPa et T=910°C. Dans ce cas, nous avons observé la présence en surface d'une couche de 5 $\mu$ m d'épaisseur (Fig. 2-10) dont l'analyse par EDS révèle la présence exclusive de bore et d'azote. Celle-ci semble être polycristalline et peu liée au substrat. Cependant, une analyse micro-raman de ce dépôt n'a pu être possible du fait d'une fluorescence importante.



**Fig. 2-10 : Etat de surface d'un substrat de SiC après traitement en présence de BN-h,  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $r=3$ ) et  $\text{N}_2\text{H}_4$  à  $P=2,5\text{GPa}$  et  $T=910^\circ\text{C}$ .**

## **II.4. DISCUSSIONS-CONCLUSIONS**

L'étude de la formation de BN-c en présence d'hydrazine à l'état supercritique a permis de confirmer que le mélange BN-h + Li<sub>3</sub>N (r=3) conduit à des cristallites d'une dizaine de microns pour des conditions opératoires peu sévères (P=2,0GPa et T=500°C) en un temps assez court (4min).

Il semblerait que la cristallinité et la granulométrie du BN-h utilisé aient une importance quant à la nucléation de BN-c : un précurseur mal cristallisé ne permet pas d'abaisser les conditions opératoires de conversion mais un précurseur finement divisé semble favoriser cette conversion.

L'ajout au système d'un substrat de structure et de nature identique (BN-c) n'a pas permis d'abaisser les conditions opératoires. Cependant, dans certaines conditions, des excroissances de BN-c ont été observées dont la morphologie laissent supposer qu'elles sont dues à des nucléations au niveau de défauts de surface du substrat. Les essais de croissance sur un substrat de nature différente (Si, SiC) se sont révélés infructueux pour ces conditions de pression et de température (P=2,2GPa, T=550°C).

**BIBLIOGRAPHIE**

**CHAPITRE II**

- 
- [1] V.L. SOLOZHENKO  
*Properties of Group III Nitrides, INSPEC, London (1994) 59*
- [2] J. MAKI, H. IKAWA, O. FUKUNAGA  
*Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on New Diam. Sc. Technol., Whashington (1990) 1051*
- [3] VL SOLOZHENKO, V.A. MUKHANOV, N.V. NOVIKOV  
*Dok. Phys. Chem. 308 (1989) 728*
- [4] V.L. SOLOZHENKO  
*High Press. Res. 9 (1992) 140*
- [5] G. DEMAZEAU, V. GONNET, V.L. SOLOZHENKO, B. TANGUY, H. MONTIGAUD  
*C. R. Acad. Sc. Paris 321 SérieIIb (1995) 419*
- [6] V. GONNET  
*Thèse de Docteur en Sciences des Matériaux, Université Bordeaux I, n°1199 (1994)*
- [7] L. VEL  
*Thèse de Docteur Ingénieur en Sciences des Matériaux, Université Bordeaux I, n°528 (1991)*
- [8] A. WANG, F. CAPITAIN, V. MONNIER, S. MATAR, G. DEMAZEAU  
*J. Mater. Synth. Proc. 5 (1997) 235*
- [9] M. CONTRE  
*Thèse de Docteur d'état es Sciences, Université de Bordeaux I, n°842 (1985)*
- [10] G. DEMAZEAU  
*Thèse de Docteur d'état es Sciences, Université de Bordeaux I, n°419 (1973)*
- [11] F. LAFON  
*Thèse de Docteur en Sciences des Matériaux, Université Bordeaux I, n°1467 (1996)*
- [12] R.Q. ZHANG, J.L. ANDUJAR, E. BERTRAN  
*Diam. Rel. Mater. 6 (1997) 589*

**DEUXIEME PARTIE**

---

**SUR LA SYNTHÈSE DU CARBONITRURE  $C_3N_4$**

**CHAPITRE III**

**ETAT ACTUEL DES RECHERCHES  
SUR LE CARBONITRURE  $C_3N_4$**

### III.1. INTERET DES CARBONITRURES

Par analogie avec le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  connu depuis longtemps, on pouvait envisager l'existence de  $\text{C}_3\text{N}_4$ . La recherche de ce composé a suscité un grand intérêt dès lors que COHEN prévoyait par modélisation des propriétés exceptionnelles.

Il est en général très difficile, voire impossible selon certains auteurs, de prévoir grâce à des calculs, l'existence et la structure de composés solides hypothétiques, tant le nombre de facteurs et de leurs interactions est grand [1]. Pourtant, comme le suggéra COHEN dans le cas de certains solides cristallins simples, ces investigations peuvent conduire à des propositions crédibles. Plusieurs exemples peuvent être cités [2], nous exposons ici la démarche relative au carbonitride  $\text{C}_3\text{N}_4$ .

COHEN proposa en 1985 une relation empirique permettant de déterminer le module de compressibilité volumique des solides cristallins de structure à base tétraédrique (éléments ou composés d'éléments des colonnes III, IV et V) [3]. Bien que la dureté d'un matériau soit influencée par la présence de défauts (lacunes, dislocations, inclusions,...), la valeur du module de compressibilité volumique  $B$  est une des meilleures grandeurs pour évaluer cette propriété.

Dans le cas du modèle de l'électron libre, l'expression du module  $B$  (GPa) est :

$$B = 2/3 n E_f \quad (1),$$

où  $n$  est la concentration électronique et  $E_f$  l'énergie du niveau de Fermi.

A partir du modèle de PHILLIPS et VAN VECHTEN [4] dans lequel la liaison est représentée par un cylindre de longueur  $d$  (Å) avec pour rayon celui de Bohr, l'extension aux semi-conducteurs de l'expression de  $B$  est donnée par la relation suivante :

$$B = 45,6 E_h d^{-1} \quad (2),$$

où  $E_h$  (eV) est, en toute rigueur, la contribution homopolaire du gap optique  $E_g$  ( $E_g^2 = E_h^2 + E_{\text{ionique}}^2$ ).

Toutefois  $E_h$  peut être assimilée à l'énergie de liaison qui est proportionnelle à  $d^{-2,5}$ . La relation devient alors :

$$B = 1761 d^{-3,5} \quad (3).$$



L'introduction du paramètre de ionicité  $\lambda$  permet de tenir compte du caractère ionique de la liaison :

$$\mathbf{B} = (1971 - 220\lambda) d^{-3,5} \quad (4).$$

L'équation 4 donne avec une bonne précision la valeur de B pour le diamant et les semi-conducteurs de structure blende. Par exemple, la valeur obtenue pour le nitrure de bore cubique :  $B_{\text{théo}} = 367\text{GPa}$  [5] ( $\lambda=1$ ,  $d=1,56\text{\AA}$ ) est proche de la valeur expérimentale :  $B_{\text{exp}} = 369\text{GPa}$ . Cette relation montre que le module de compressibilité volumique B (et par voie de dépendance, la dureté) est d'autant plus élevé que d et  $\lambda$  sont petits. Les matériaux les plus durs sont donc ceux pour lesquelles l'ionicité et la longueur des liaisons sont les plus faibles. Le diamant, qui est le matériau le plus dur connu à ce jour, répond à ces critères ( $\lambda=0$  et  $d=1,54\text{\AA}$ ). La valeur de  $B_{\text{diamant}}$  obtenue à partir de l'équation 4 (435GPa), qui est proche de la valeur expérimentale communément retenue (442GPa) [3], représente donc la valeur limite maximale.

Afin de prendre en compte le nombre de coordination qui peut être différent de 4 (site tétraédrique), COHEN introduisit la variable Nc représentant le nombre de coordination moyen. L'équation finale est alors :

$$\mathbf{B} = \frac{Nc}{4} (1971 - 220\lambda) d^{-3,5} \quad (5).$$

Le carbone ayant quatre électrons de valence, peut former une liaison covalente avec quatre atomes d'azote voisins. L'azote qui possède cinq électrons de valence ne peut former une liaison covalente qu'avec trois atomes de carbone. La formule possible d'un carbonitride ne comportant que de simples liaisons C-N ne peut être que  $C_3N_4$ . La valeur du nombre de coordination moyen (Nc) de ce composé est donc de 24/7 ce qui est inférieur à celui du diamant. Compte tenu de la faible différence d'électronégativité entre le carbone et l'azote, la liaison C-N est légèrement ionique ( $\lambda=1/2$ ). La valeur des rayons covalents (en symétrie tétraédrique) de C ( $r_C=0,77\text{\AA}$ ) et de N ( $r_N=0,70\text{\AA}$ ) selon KITTEL [6] conduit à une longueur de la liaison C-N faible ( $d_{CN}=1,47\text{\AA}$ ) inférieure à la liaison C-C dans le diamant ( $d_{CC}=1,54\text{\AA}$ ). L'importance de ce terme (d) est prépondérante vis à vis de  $\lambda$  et de Nc dans l'équation 5 ce qui explique que la valeur attendue pour B ( $B_{C_3N_4} = 414\text{GPa}$ ) soit de l'ordre de celle du diamant.

Ces conclusions suggèrent l'existence de carbonitrides de formule  $C_3N_4$  dont la dureté serait comparable à celle du diamant. L'intérêt de ces matériaux est donc indéniable. Les calculs précédents, mise à part la coordinence, ne conduisent à aucune donnée structurale. D'autres investigations furent alors menées afin de proposer différentes structures pour  $C_3N_4$ .

## III.2. LES DIFFERENTES STRUCTURES DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### III.2.1. LA VARIETE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β

La première étape de cette étude consistait à chercher une structure type pouvant servir de modèle. LIU et COHEN en 1989 proposèrent celle du nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β [5]. Pour mener à bien cette approche théorique, LIU et COHEN choisirent d'affiner les paramètres structuraux de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β par calculs *ab initio* basés sur la fonctionnelle de la densité électronique [7] dans le cadre de l'approximation des pseudopotentielles et de la densité locale (LDA) [8]. Le champ de validité de ces méthodes se limite à l'étude des solides dans leur état stable. A partir du numéro atomique et de la masse des atomes d'une structure cristalline, cette approche permet de déterminer avec précision les propriétés structurales (à l'état d'équilibre) comme les paramètres de la maille et d'en déduire le module de compressibilité volumique, ....

Afin de vérifier la validité de leur démarche, LIU et COHEN commencèrent par étudier Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β. Les paramètres cristallins de ce composé furent affinés en calculant l'énergie totale cristalline en fonction du volume de la maille. La valeur minimale de cette énergie conduit aux paramètres optimisés qui permettent de déterminer les propriétés structurales et électroniques à l'équilibre. Dans le cas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, la valeur de B alors calculée (265GPa) [9] est proche de la valeur expérimentale avancée par BORGES et SEIP (256GPa) [10]. Ce bon accord entre paramètres théoriques et expérimentaux pour Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β renforce donc la crédibilité de ces calculs.

Dans le cas de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, la longueur de la liaison C-N à l'équilibre obtenue est 1,47Å. Cette valeur est égale à la somme des rayons covalents C(sp<sup>3</sup>) et N(sp<sup>3</sup>) selon KITTEL [6]. La structure résultante de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β est représentée à la figure 3-1, les paramètres cristallins calculés sont donnés au tableau 3-1. La structure consiste en un réseau de tétraèdres formés par quatre atomes d'azote dont le centre est occupé par un carbone. Ces tétraèdres CN<sub>4</sub> sont liés par les sommets de telle manière que chaque atome d'azote, entouré de trois atomes de carbone, soit dans un site plan. Cet arrangement suggère donc une hybridation sp<sup>3</sup> pour le carbone et sp<sup>2</sup> pour l'azote. Comme on peut le remarquer à la figure 3-1, cette structure est constituée d'un réseau d'anneaux comprenant 3, 4 et 6 tétraèdres liés entre eux. La maille élémentaire est de symétrie hexagonale et contient 2 unités formulaires soit 14 atomes. Elle appartient au groupe d'espace P63/m.

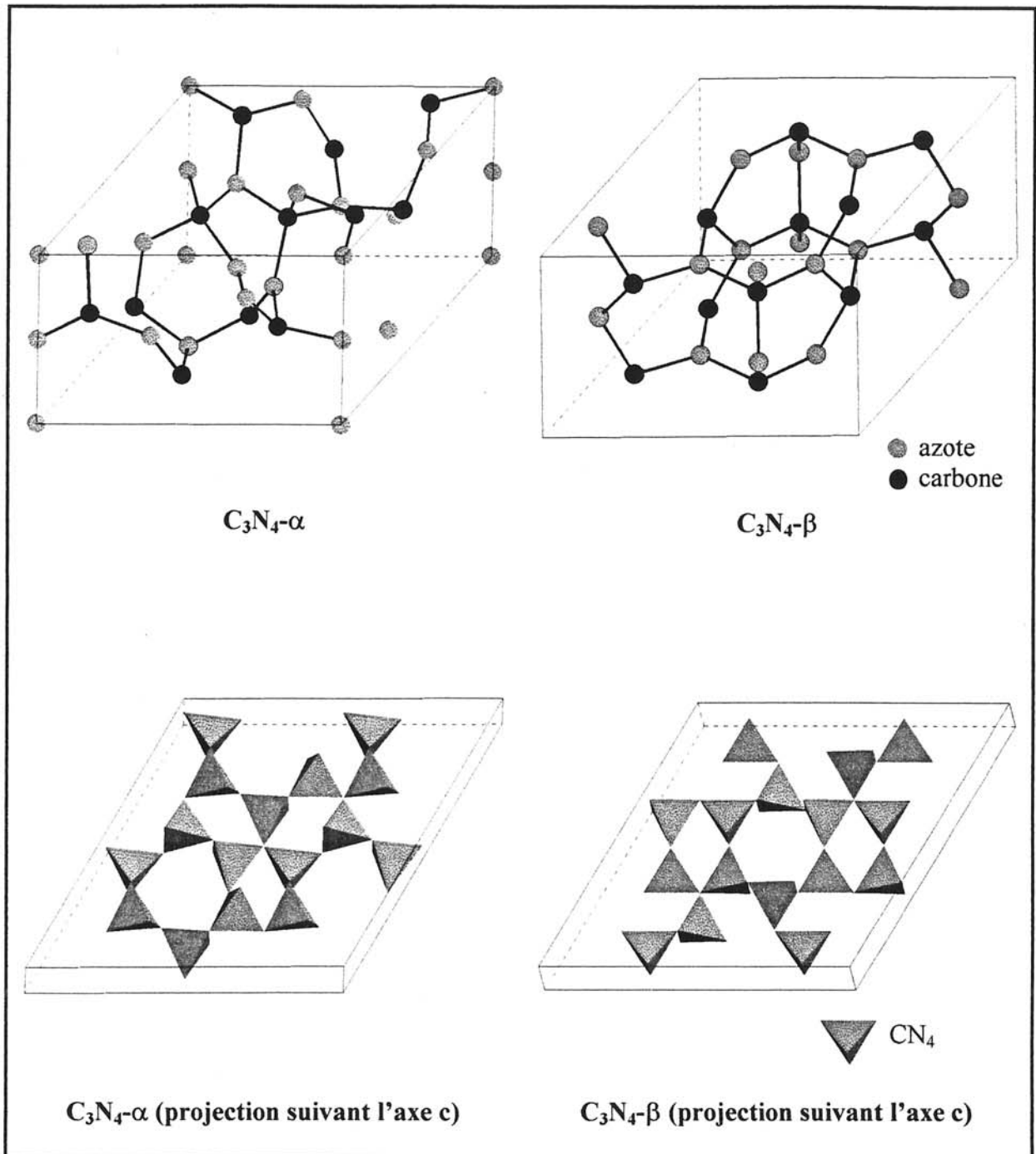


Fig. 3-1 : Structures possibles de  $C_3N_4-\alpha$  et de  $C_3N_4-\beta$  [5,11].

Références	9	15	21	14	12	16 (b)*	16 (a)*	11
Groupe d'espace	P63/m						P3	
a (Å)	6,44	6,37	6,440	6,47	6,41	6,38	6,35	6,4017
c (Å)	2,46	2,40	2,385	2,45	2,40	2,47	2,46	2,4041
c/a	0,382	0,377	0,370	0,379	0,375	0,387	0,387	0,376

**Tableau 3-1 : Données cristallographiques relatives à  $C_3N_4$ - $\beta$ .**

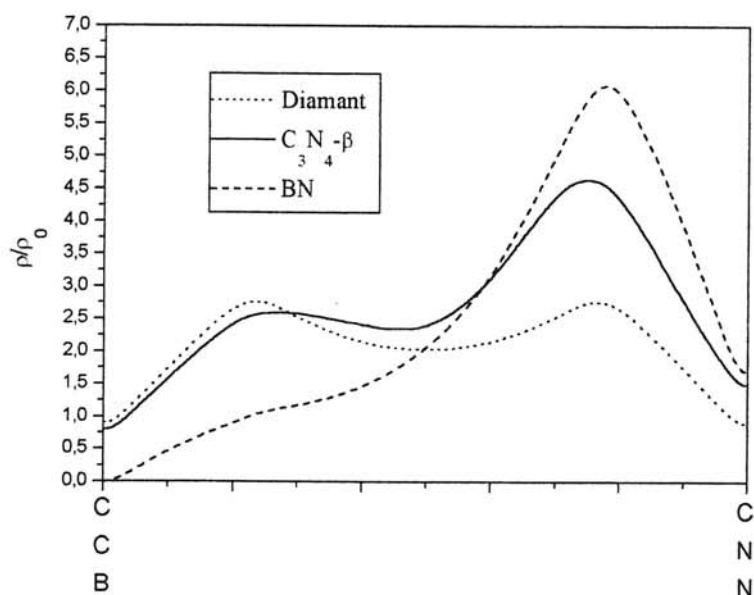
(\* : valeurs données par GUO et GODDARD correspondant soit à la structure optimisée (a) soit à celle où l'azote est dans un site plan (b)).

Références	11	16*(a)	16*(b)
Groupe d'espace	P3 <sub>1</sub> c		
a (Å)	6,4665	6,35	6,59
c (Å)	4,7097	4,64	4,71
c/a	0,728	0,731	0,715

**Tableau 3-2 : Données cristallographiques relatives à  $C_3N_4$ - $\alpha$ .**

(\* : valeurs données par GUO et GODDARD correspondant soit à la structure optimisée (a) soit à celle où l'azote est dans un site plan (b)).

La figure 3-2 donne la densité de charges le long de la liaison C–N et la compare à celle des liaisons B–N et C–C dans BN-c et le diamant [5]. Si dans le cas du diamant, la répartition électronique est symétrique, pour  $C_3N_4$ - $\beta$ , il apparaît un excès de charge négative près de l'azote. Celui-ci est dû à la différence d'électronégativité entre C et N et à la présence du doublet non liant de l'azote. Cette différence est cependant moins marquée que dans le cas de BN-c où la différence d'électronégativité est plus importante.



**Fig. 3-2 : Comparaison de la densité de charge le long des liaisons C–N, C–C et B–N dans  $C_3N_4$ - $\beta$ , le diamant et BN-c [5].**

Depuis les premiers travaux que nous venons d'abordés, les propriétés structurales de  $C_3N_4$ - $\beta$  furent affinées non seulement par COHEN et ses collaborateurs mais également par d'autres auteurs.

LIU et WENTZCOVITCH en 1994 [12], ont optimisé cette structure par des calculs *ab initio* faisant intervenir un algorithme de dynamique moléculaire à géométrie de maille variable (MD-VCS) [13]. Cette démarche est particulièrement adaptée à l'étude de la compressibilité et des transitions structurales sous l'effet de la pression. L'interaction électronique fut toujours traitée dans le cadre de l'approximation de la densité locale à la fonctionnelle de la densité électronique (DFT-LDA). Les paramètres ainsi obtenus, donnés au tableau 3-1 diffèrent peu de ceux avancés quatre ans auparavant par LIU et COHEN.

YAO et CHING, après avoir étudié les propriétés structurales et électroniques de  $C_3N_4$ - $\beta$  suivant la méthode DFT+LDA, cherchèrent à déterminer l'influence de la pression sur

les propriétés optiques. Ils confirmèrent alors les travaux de LIU et COHEN en proposant des valeurs de paramètres légèrement supérieures (Tableau 3-1) [14].

TETER et HEMLEY [11] étudièrent cinq variétés cristallines possibles de  $C_3N_4$  dont la variété  $\beta$  suivant une approche analogue à celle de LIU et COHEN (DFT-LDA, pseudopotentielles) mais en limitant les degrés de liberté des fonctions d'ondes électroniques. Bien qu'ils supposèrent que le site de l'azote ne soit pas plan (la structure proposée appartient au groupe d'espace P3), TETER et HEMLEY ont obtenu des paramètres pour  $C_3N_4-\beta$  proches de ceux de LIU et COHEN [8].

REYES-SERRATO *et al.* ont étudié les propriétés structurales et électroniques de  $C_3N_4-\beta$  et de  $Si_3N_4-\beta$  par des calculs *ab initio* basés sur la méthode « Hartree-Fock » [15]. Les valeurs des paramètres de maille calculés pour  $Si_3N_4-\beta$  concordent avec celles obtenues expérimentalement. De même, les propriétés obtenues pour  $C_3N_4-\beta$  sont en accord avec celles avancées par COHEN, seule l'énergie de cohésion diffère.

GUO et GODDARD optimisèrent la structure de  $C_3N_4-\beta$  par calculs « Hartree-Fock » basés sur la méthode MSFF (Molecular Simulation Force Field) [16], mais ces auteurs envisagèrent la non planéité du site de l'azote. Ce nouveau cas de figure était intéressant car la structure comportant des sites déformés est apparue plus stable que celle où l'azote est dans un site plan. Cette déformation entraîne une diminution de symétrie de la structure qui passe du groupe P63/m au groupe P3.

### III.2.2. LA VARIÉTÉ $C_3N_4-\alpha$

Le nitrure de silicium présente une seconde variété :  $Si_3N_4-\alpha$ . Cette structure a également servi de modèle à TETER et HEMLEY ainsi qu'à GUO et GODDARD pour l'étude d'une nouvelle variété de carbonitrure qu'ils notèrent  $C_3N_4-\alpha$  [11,16].

Cette structure comporte des tétraèdres  $CN_4$  liés par les sommets. Chaque atome d'azote est entouré par trois atomes de carbone formant un site trigonal plan plus ou moins déformé suivant les auteurs (Fig. 3-1).

En nommant A la maille de  $C_3N_4-\beta$  et B « son image dans un miroir », la maille hexagonale de  $C_3N_4-\alpha$  peut être décrite par une succession de type ABAB... suivant l'axe c. Le paramètre c de  $C_3N_4-\alpha$  est donc à peu près le double de celui pour  $C_3N_4-\beta$ . La maille

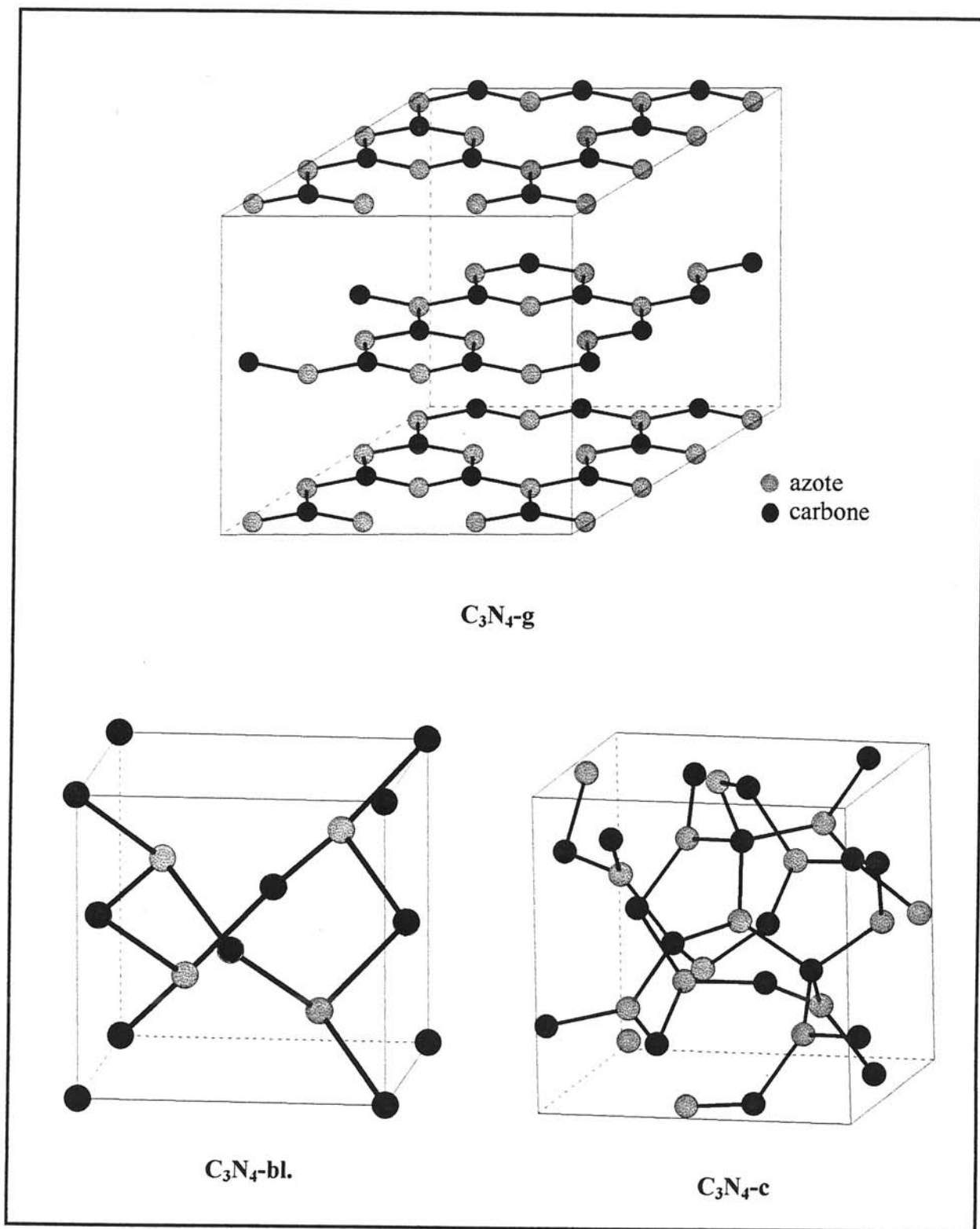


Fig. 3-4 : Structures possibles de  $C_3N_4$ -g,  $C_3N_4$ -bl. et  $C_3N_4$ -c [11].



élémentaire hexagonale comporte 28 atomes et appartient au groupe d'espace  $P3_1c$ . Les différents paramètres cristallins sont donnés au tableau 3-2.

### III.2.3. LA VARIÉTÉ $C_3N_4$ -g

Le carbone et le nitrure de bore présentent tous les deux une structure de type graphitique. Différents auteurs ont envisagé une telle structure pour  $C_3N_4$ . Si l'on se base sur la structure de BN-h, la substitution des atomes de bore par des atomes de carbone implique la formation d'une lacune périodique (pour 3 atomes de carbone substitués) si l'on veut respecter la règle de l'octet.



Cette forme graphitique de  $C_3N_4$  que nous notons  $C_3N_4$ -g se trouve dans la littérature notée  $C_3N_4$ -p [17] ou  $C_3N_4$ -r [12]. Au sein des plans de cette structure où le carbone et l'azote sont hybridés  $sp^2$ , il existe un seul environnement pour le carbone (coordinnence 3) qui appartient aux hétérocycles  $C_3N_3$ . L'azote présente 2 types d'environnements : le site Na au sein des hétérocycles  $C_3N_3$  où il est lié à deux atomes de carbone par des liaisons de type aromatique et le site Nb où il est lié à 3 atomes de carbone par une liaison  $\sigma$ .

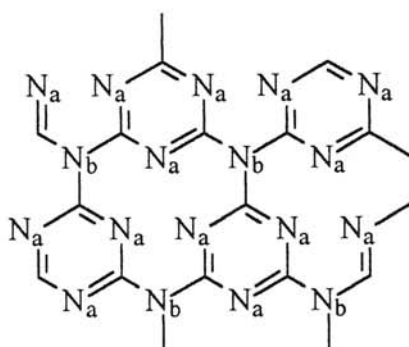


Fig. 3-3 : Représentation d'un feuillet de la variété graphitique de  $C_3N_4$ .

Suivant les auteurs, l'empilement de ces feuillets suivant l'axe c est différent. LIU et WENTZCOVITCH furent les premiers à proposer une structure (Tableau 3-3) [12]. Les plans graphitiques, décalés les uns par rapport aux autres de  $1/3$  suivant a et b, sont empilés selon la séquence ABCABC... conduisant à une structure de symétrie rhomboédrique dont le groupe d'espace est  $R3m$ . La distance interplanaire optimisée est égale à  $3,07\text{\AA}$  soit  $9/10$  de celle observée dans le cas de BN-h. Au sein des plans, les liaisons C-Na dans les hétérocycles sont



Références	12	11	17
Séquence des plans	ABCABC...	ABAB...	AA...
Groupe d'espace	R3m	$P\bar{6}m2$	
a (Å)	4,74	4,7420	4,78
c (Å)	9,19	6,7205	3,45
c/a	1,94	1,417	0,722

Tableau 3-3 : Données cristallographiques relatives à  $C_3N_4$ -g.

	$C_3N_4$ -bl.			$C_3N_4$ -c	
Références	11	12	19	19	11
Groupe d'espace	$P\bar{4}2m$	$P\bar{4}3m$	$P\bar{4}3m$	$I\bar{4}3d$	$I\bar{4}3m$
a (Å)	3,4232	3,43	3,44	5,4	5,3973

Tableau 3-4 : Données cristallographiques relatives à  $C_3N_4$ -bl. et à  $C_3N_4$ -c.

plus courtes que les liaisons C-Nb. Globalement la distance moyenne C-N est égale à 1,36Å, ce qui est proche de la somme des rayons atomiques donnés par SLATER pour C (0,70Å) et N (0,65Å). Cette relation entre la distance interatomique et les rayons atomiques, est également retrouvée pour le graphite, le nitrure de bore BN-h et le carbure BC<sub>3</sub>.

En 1995, ORTEGA et SANKEY étudiant la stabilité de cette phase graphitique par rapport à C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β, en simplifièrent la structure [17]. Leurs calculs entrent également dans le cadre DFT-LDA, cependant quelques différences apparaissent au niveau des fonctions d'ondes électroniques. De plus, toutes les distances C-N au sein des feuillets sont contraintes à une valeur unique. La valeur optimisée de cette distance correspondant à une énergie totale minimale est égale à 1,38Å. Celle-ci est donc comprise entre les valeurs données par PAULING pour C-N : 1,47Å et pour C=N : 1,28Å [18]. En ce qui concerne l'ordre suivant l'axe c, ces auteurs ont choisi d'empiler les feuillets sans déplacement suivant a et/ou b. La distance interplanaire obtenue est de 3,20Å. La maille obtenue comporte sept atomes mais les auteurs ne précisent pas le groupe d'espace de cette nouvelle structure.

Enfin, TETER et HEMLEY étudièrent également la possibilité d'une structure de type graphitique pour C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dont ils optimisèrent les paramètres cristallins en cherchant à minimiser l'énergie cristalline totale [11]. L'arrangement des atomes au sein des plans est identique aux deux précédentes propositions, seul l'empilement de ces plans diffère : celui-ci suit une séquence de type ABAB... suivant l'axe c, chaque feuillet étant décalé de  $a/3 + b/3$  par rapport au précédent. Cette structure dont la maille élémentaire comporte 14 atomes appartient au groupe d'espace  $P\bar{6}m2$ . Elle est représentée à la figure 3-4. La distance optimale entre les plans est 3,36Å ce qui est nettement supérieur aux deux valeurs proposées précédemment. Ces différences sont en partie dues aux approximations inhérentes aux différentes méthodes de calculs et d'affinement de paramètres.

#### **III.2.4. LA VARIÉTÉ C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-bl.**

L'analogie structurale possible entre BN-hexagonal et C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-graphitique peut être étendue à la variété cubique de BN. LIU et WENTZCOVITCH en 1994 [12] puis TETER et HEMLEY [11] ainsi que MARTIN-GIL *et al.* [19] deux ans plus tard, proposèrent une nouvelle variété de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s'inspirant de la structure blende lacunaire. Nous la noterons par la suite C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.bl.

Comme dans le cas de  $C_3N_4$ - $\beta$ , la structure de  $C_3N_4$ -bl. est constituée de tétraèdres  $CN_4$  liés par les sommets. Cependant, ces tétraèdres ne sont pas associés de telle manière à ce que le site de l'azote soit plan : l'angle CNC ( $\theta_{CNC}$ ) est compris entre  $108^\circ$  et  $110^\circ$ . L'azote est donc beaucoup plus proche d'un état d'hybridation  $sp^3$  ( $\theta_{CNC}=109^\circ$ ) que  $sp^2$  ( $\theta_{CNC}=120^\circ$ ). La longueur des liaisons C-N est de  $1,48\text{\AA}$  ce qui est légèrement supérieur à la valeur optimisée pour la structure  $\beta$  qui était de  $1,47\text{\AA}$ . La maille élémentaire de  $C_3N_4$ -bl. de symétrie cubique comporte 7 atomes et appartient au groupe d'espace  $P\bar{4}3m$  selon LIU et WENTZCOVITCH et MARTIN-GIL *et al.*. TETER et HEMLEY proposèrent  $P\bar{4}2m$  comme groupe d'espace (Fig. 3-4, Tableau 3-4).

### III.2.5. LA VARIETE $C_3N_4$ -c

Une autre structure de symétrie cubique, proche de celle de la Willemite II ( $Zn_2SiO_4$ ), a été proposée par TETER et HEMLEY [11] puis reprise par MARTIN-GIL *et al.* [19]. Celle-ci est également composée de tétraèdres  $CN_4$  liés par les sommets. Chaque atome d'azote et les trois atomes de carbone constituant son environnement ne sont pas dans un plan suggérant ainsi un état d'hybridation majoritairement  $sp^3$  pour l'azote. Cette structure appartient au groupe d'espace  $I\bar{4}3m$  [11],  $I\bar{4}3d$  [19] ; sa maille élémentaire dont le paramètre cristallin est  $5,40\text{\AA}$  comporte 28 atomes (Fig. 3-4, Tableau 3-4).

## III.3. PROPRIETES ATTENDUES POUR LES 5 VARIETES DE $C_3N_4$

Depuis les premiers travaux de COHEN (1989), le carbonitride  $C_3N_4$  a suscité l'intérêt d'un grand nombre de centres de recherche. En fait, si cinq variétés cristallines ont été prédites pour ce carbonitride, aucune n'a été synthétisée à l'état massif. Par conséquent, les propriétés que nous présentons dans ce paragraphe sont donc le résultat de calculs réalisés à partir de la structure et de la nature des liaisons chimiques pour chaque variété envisagée.

Les études théoriques ont porté sur trois classes de propriétés. Dans une première partie, les propriétés mécaniques seront abordées plus en détail que précédemment. Il est également possible de prévoir la structure électronique et d'en déduire une valeur du gap : ceci sera traité dans une seconde partie. Enfin, la troisième partie sera consacrée à la stabilité de ces carbonitrides.

### III.3.1. PROPRIETES MECANIQUES

A partir des données structurales précédentes, LIU et COHEN déterminèrent les différents modules de compressibilité à partir de l'équation d'état de MURNAGHAN [20]. Dans le cas de  $C_3N_4-\beta$ , la valeur de B obtenue est  $427 \pm 15$  GPa [5] soit légèrement différente de celle obtenue à partir de l'équation 5 (414 GPa Chap. III.2.1). Ceci s'explique par le fait que l'équation 5 n'est valable que dans le cadre de solides dont la structure est composée exclusivement de tétraèdres ce qui n'est pas le cas de l'azote dans  $C_3N_4-\beta$ . Toutefois, l'étude *ab initio* confirme l'hypothèse selon laquelle le diamant et  $C_3N_4-\beta$  auraient des modules de compressibilité volumiques comparables. La plupart des auteurs cités dans ce paragraphe ont non seulement évalué le module de compressibilité volumique (B), mais aussi le coefficient de compressibilité ( $B'$ ), voire les constantes d'élasticité. Ces différentes propriétés sont regroupées au tableau 3-5.

On note que les valeurs proposées pour le module de compressibilité volumique sont majoritairement comprises entre 421 et 451 GPa, exceptées celles avancées par WIDANY *et al.* qui selon ces mêmes auteurs sont sur-estimées d'environ 30% [21]. Ces résultats confirment l'intérêt de  $C_3N_4-\beta$  déjà évoqué par LIU et COHEN [9], le module du diamant (430 GPa) étant compris dans ce domaine. Seule une des valeurs avancées par GUO et GODDARD ( $B=250$  GPa) est nettement inférieure aux précédentes [16]. Ces auteurs expliquent cette différence par le fait que dans la structure proposée de  $C_3N_4-\beta$ , l'azote n'est pas dans un site plan contrairement à la majorité des autres propositions. Cette remarque est également valable pour  $C_3N_4-\alpha$  ( $B=189$  GPa).

GUO et GODDARD notèrent un autre résultat très intéressant : selon eux, les coefficients de Poisson de  $C_3N_4-\alpha$  sont tous négatifs. Cette propriété est exceptionnelle car seuls quelques composés comme la cristobalite  $SiO_2-\alpha$  possèdent un coefficient de Poisson négatif dans certaines directions cristallographiques.

La variété  $C_3N_4-b1$  suscita l'intérêt de quelques auteurs car cette structure est celle des matériaux les plus durs connus à ce jour (diamant, BN-c) [11,12]. Leurs démarches pour le calcul de B sont similaires. Les valeurs obtenues de B sont toutes comparables à celle du diamant.

La variété cubique proposée par TETER et HEMLEY aurait le module de compressibilité volumique le plus important des cinq variétés : 496 GPa soit 10% supérieur à celui du diamant [11]. Ces calculs furent confirmés par les travaux de MARTIN-GIL *et al.* qui proposent la valeur de 480 GPa [19].

	$C_3N_4\text{-}\alpha$	$C_3N_4\text{-}\beta$	$C_3N_4\text{-bl}$	$C_3N_4\text{-c}$	$C_3N_4\text{-g}$
<b>B (GPa)</b> (Diamant : 443)	189 <sup>a</sup> [16] 351 <sup>b</sup> [16] 425 [11] 567 [21]	250 <sup>a</sup> [16] 357 <sup>b</sup> [16] 451 [11] 557 [21] 437 [12] 483 [5] 427 [9] 450 [15] 421 [14]	430 [19]  448 [11] 556 [21] 425 [12]	480 [19]  496 [11]	51 [12]
<b>B'(GPa)</b>	3,1 [11]	3,3 [11] 3,7 [12] 5,12 [14] 6,71 [15]	3,4 [11,19]	3,4 [11] 3,3 [19]	
<b>Ctes d'élasticité</b>	[16]	[12/16]	[12]	[11]	[12]
$C_{11}$	579	834 / 550,9	840	863	870
$C_{33}$	700,3	1120 / 922,1	840		57
$C_{44}$	279	305 / 263,8	452	348	14
$C_{12}$	-31,3	279 / 196,5	213	313	148
$C_{13}$	-16,8	138 / -38,2	213		-3
$C_{14}$		0 /	0		0
$C_{15}$	-19,8	/ 0			
$C_{66}$	303,6	/ 177			
$C_{46}$	19,8	/ 0			
<b>Coef. Poisson</b>	[16]	[16]			
$\mu_x$	-0,0308	-0,0509			
$\mu_y$	-0,0527	0,3550			
$\mu_z$	-0,0252	-0,0266			

Tableau 3-5 : Les propriétés mécaniques attendues pour les cinq variétés de  $C_3N_4$ .

Enfin, de part sa structure bidimensionnelle, la variété graphitique ne fait pas partie des variétés « dures » de  $C_3N_4$ . Selon LIU et WENTZCOVITCH,  $C_3N_4$ -g posséderait un module de compressibilité volumique faible, égal à 51GPa [12]. Comme on peut le constater à la figure 3-5, la compressibilité de  $C_3N_4$ -g est très nettement supérieure à celle des variétés tridimensionnelles comme  $C_3N_4$ - $\beta$ . Toutefois, comme le graphite ou BN-h, l'intérêt de  $C_3N_4$ -g réside dans la possibilité de glissement des plans les uns par rapport aux autres conférant à cette variété des propriétés mécaniques intéressantes (applications en tant que lubrifiant ou fusible mécanique).

Les constantes élastiques sont également données au tableau 3-5 : un examen de ces valeurs permet de constater que les cinq variétés de  $C_3N_4$  remplissent les conditions stabilité mécanique selon BORN [11,12,16].

### **III.3.2. PROPRIETES ELECTRIQUES**

Le tableau 3-6 regroupe les valeurs des gaps électroniques (directs et indirects) des différentes variétés de  $C_3N_4$ . La plupart de ces études concernent la phase  $\beta$ . On remarque la grande dispersion des valeurs obtenues qui résulte des diverses méthodes de calculs.

Toutes valeurs confondues, la majorité des propositions pour  $C_3N_4$ - $\beta$  se situe entre 2,10eV et 4,18eV. Ces valeurs sont obtenues dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA) qui entraîne une sous estimation du gap pouvant atteindre 50% [9,11,14,17,22].

Seules les valeurs, proposées par CORKILL et COHEN [23] d'une part et celles proposées par REYES-SERRATO *et al.* [15] d'autre part, se distinguent de cet intervalle. CORKILL et COHEN calculèrent la structure de bande électronique de  $C_3N_4$ - $\beta$  dans le cadre de l'approximation GW et de la densité locale (LDA). La valeur du gap (indirect) obtenue est de  $6,4 \pm 0,5$ eV tandis que la valeur minimale du gap direct est de  $6,75 \pm 0,50$ eV. REYES-SERRATO *et al.* proposèrent 14,84eV pour le gap direct et 13,75eV pour le gap indirect, expliquant que cette différence avec les résultats des autres travaux est inhérente à la méthode Hartree-Fock qui sous-estime l'effet de corrélation des électrons [15].

Pour les autres variétés de  $C_3N_4$ , TETER et HEMLEY [11] proposèrent un gap indirect de 3,85eV pour  $C_3N_4$ - $\alpha$  et de 2,90eV pour  $C_3N_4$ -c ; ORTEGA et SANKEY conclurent que  $C_3N_4$ -g est semi-métallique [17].

En conclusion, on note que toutes les variétés denses de  $C_3N_4$  semblent présenter un gap (direct et indirect) au moins égal à 2eV ce qui laisse présager des applications intéressantes en micro-électronique (transistors hautes températures, diodes laser,...).

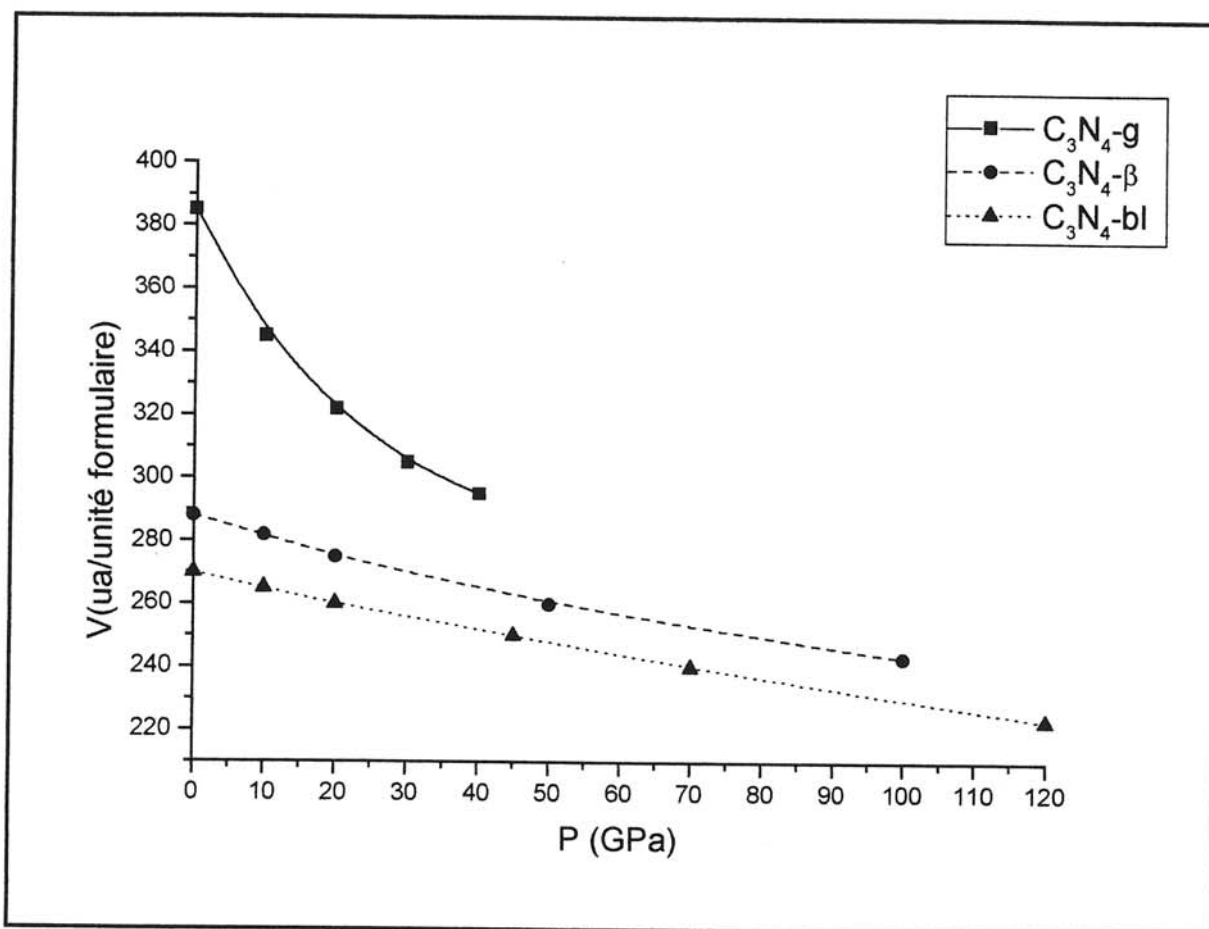


Fig. 3-5 : Influence de la pression sur le volume formulaire de  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-bl}$ . et  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-g}$  [12].



	$C_3N_4-\alpha$	$C_3N_4-\beta$	$C_3N_4-bl.$	$C_3N_4-c$	$C_3N_4-g$
<b>Gap direct (eV)</b>		3,56 [14] 4,18 [21] 6,75 [23] 14,84 [15]			~0 [17]
<b>Gap indirect (eV)</b>	3,85 [11]	2,1 [17] 3,2 [9] 3,25 [11] 3,43 [14] 6,4 [23] 13,75 [15]		2,90 [11]	

Tableau 3-6 : Valeurs des gaps électroniques proposées pour chaque variété de  $C_3N_4$ .

	$C_3N_4-\alpha$	$C_3N_4-\beta$	$C_3N_4-bl.$	$C_3N_4-c$	$C_3N_4-g$
<b>Energie de cohésion (eV/at.)</b>	-9,326 [11] -6,986 [21] $E_{coh\alpha} > E_{coh\beta}$ [16]	-9,288 [11] -6,929 [21] -6,814 [12] -5,8 [5,9] -2,57 [15]	-9,120 [11] -7,086 [21] -6,657 [12]	-9,143 [11]	-9,332 [11] -7,286 [21] -6,843 [12]

Tableau 3-7 : Valeurs des énergies de cohésion des cinq variétés de  $C_3N_4$  à pression atmosphérique.



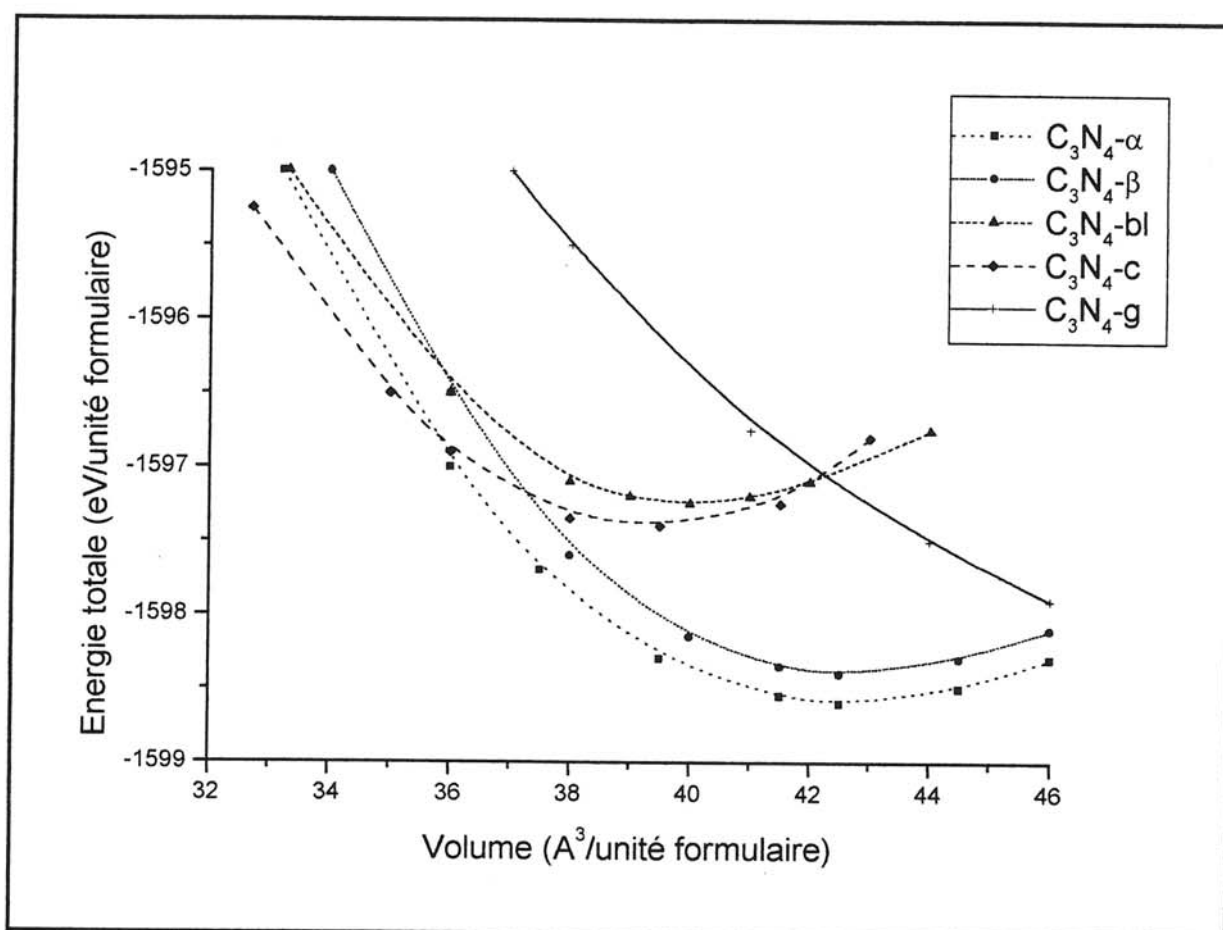


Fig. 3-6 : Variation de l'énergie totale des cinq variétés de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction du volume formulaire selon TETER et HEMLEY [11].

### III.3.3. STABILITE RELATIVE DES DIFFERENTES PHASES DE $C_3N_4$

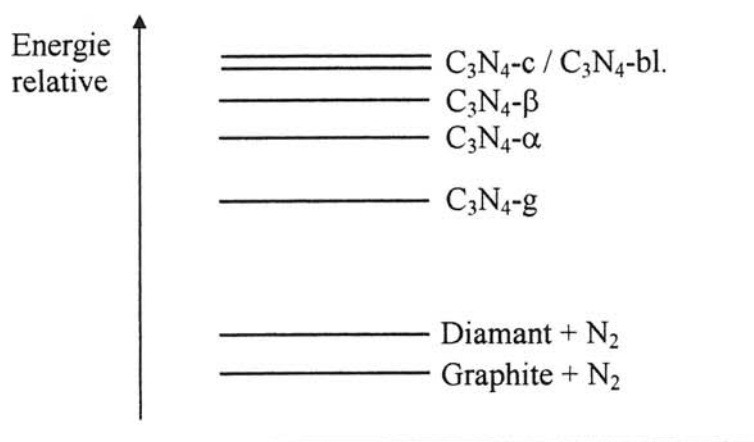
Ce paragraphe traite des études concernant la stabilité relative des différentes variétés de  $C_3N_4$ . Les valeurs avancées pour les énergies de cohésion à pression atmosphérique sont regroupées dans le tableau 3-7.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, seuls TETER et HEMLEY [11] ont réalisé une étude comparative des cinq variétés de  $C_3N_4$ . Pour cela, ils ont déterminé la variation de l'énergie totale cristalline en fonction du volume formulaire suivant l'équation d'état de BIRCH (Fig. 3-6). De la valeur minimale, ils ont déduit l'énergie de cohésion de chaque variété. L'examen de ces valeurs permet de constater que les variétés  $\alpha$  et  $\beta$  sont plus stables que les deux variétés cubiques, leur énergie totale minimale est en effet plus faible. De plus il semblerait que la variété graphitique (la moins dense) soit la plus stable.

Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs comme ORTEGA et SANKEY [17] selon lesquels  $C_3N_4$ -g serait plus stable que  $C_3N_4$ - $\beta$  ou comme GUO et GODDARD où  $C_3N_4$ - $\alpha$  serait plus stable que  $C_3N_4$ - $\beta$  [16].

Selon LIU et WENTZCOVITCH [12], ainsi que WIDANY *et al.* [21],  $C_3N_4$ -g serait légèrement plus stable que  $C_3N_4$ -bl. et  $C_3N_4$ - $\beta$ . Leurs estimations divergent cependant quant à la stabilité relative de  $C_3N_4$ - $\beta$  et de  $C_3N_4$ -bl. Toutefois, selon LIU et WENTZCOVITCH, le système (diamant + diazote  $N_2$ ) reste plus stable que ces trois variétés. Ceci rejoint les propos de LIEBER *et al.* qui ont souligné le fait que le système formé du graphite et de l'azote est plus stable que toutes les phases de  $C_3N_4$  [24].

L'ensemble de ces résultats est schématisé à la figure 3-7.



**Fig. 3-7 : Stabilité relative des cinq variétés de  $C_3N_4$  et d'autres systèmes (à pression atmosphérique).**

Plusieurs auteurs ont cherché à étudier l'influence de la pression sur la stabilité relative de ces différentes phases. La connaissance de l'influence de la pression sur le volume formulaire (Fig. 3-5) ainsi que la variation de l'énergie totale en fonction de ce volume permet cette étude.

Si  $C_3N_4\text{-}\alpha$  apparaît être la variété dense la plus stable à pression ambiante, c'est la variété cubique qui devient stable lorsque le volume formulaire diminue (sous l'effet de la pression). La transition de phase  $C_3N_4\text{-}\alpha \longrightarrow C_3N_4\text{-}c$  est estimée à 68GPa. Ces auteurs estimèrent également que la transition  $C_3N_4\text{-}g \longrightarrow C_3N_4\text{-}c$  s'opère à 12GPa [11].

BADDING et NESTING se sont intéressés à l'influence de la pression sur  $C_3N_4\text{-}\beta$  [25]. Afin de mieux apprécier les énergies de cohésion par les méthodes basées sur l'Approximation Locale de Densité (LDA), ils choisirent donc de les estimer à partir des énergies de liaison C-N de molécules organiques simples (cette méthode ayant conduit à des résultats concluants pour le diamant). De plus, ces auteurs cherchèrent à estimer la destabilisation engendrée par la présence des doublets non-liants de l'azote. A partir des valeurs obtenues, ils confirmèrent que l'enthalpie libre standard de formation de  $C_3N_4$  à partir du diamant et du diazote  $N_2$  est positive. La valeur de cette enthalpie libre diminue considérablement sous l'effet de la pression pour devenir négative à partir de 70GPa. Par conséquent, la technologie actuelle des hautes pressions (notamment les dispositifs à enclumes de diamant) devrait permettre de préparer une des phases denses de  $C_3N_4$ .

### **III.4. ESSAIS DE SYNTHÈSE DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Le caractère exceptionnel des propriétés attendues pour les variétés tridimensionnelles de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> entraîna une forte motivation pour un nombre important de chercheurs. Cet attrait s'est traduit, depuis 1990, par la parution de plus d'une centaine de publications se rapportant aux essais de synthèse de ce carbonitride [26].

Les techniques retenues s'inspirent des méthodes de synthèse mises au point pour le diamant et le nitrure de bore cubique : dépôt physique en phase vapeur (PVD), dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [26,27] et traitement sous hautes pressions (statiques ou dynamiques).

Ces travaux seront classés par techniques mises en oeuvre.

#### **III.4.1. ESSAIS DE SYNTHÈSE PAR PVD**

##### **III.4.1.1. La pulvérisation cathodique (« sputtering »)**

La pulvérisation consiste en l'éjection des atomes superficiels d'une cible sous l'impact d'ions présents au sein d'un gaz, puis à leur transfert sur un substrat. Le plasma, qui est à l'origine des ions, est obtenu par l'application d'une tension électrique soit alternative, soit continue entre la cible et le substrat (Fig. 3-8). Nous distinguerons donc la pulvérisation radiofréquence (rf. sputtering) de la pulvérisation à courant continu (dc. sputtering).

Tous les travaux de pulvérisation abordés par la suite font intervenir une cible en graphite. Seuls le gaz plasmagène, les conditions opératoires et éventuellement la présence d'une activation complémentaire les distinguent.

Le tableau 3-8 regroupe les différentes études réalisées dans le cadre de la pulvérisation cathodique. On note que les travaux mettant en oeuvre un plasma radiofréquence sont les plus nombreux. Cette technique est en effet adaptée aux dépôts de couches isolantes.

Les dispositifs de pulvérisation radiofréquence ont conduit dans certains cas, à la formation de microcristallites de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β souvent au sein d'un matériau amorphe.

Il semble difficile de relier la formation de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β aux conditions expérimentales (puissance du plasma, température du substrat,...). Certains auteurs [29-31] notent cependant que le maintien du substrat à température proche de l'ambiante (T ≤ 75°C) limite la perte d'azote résultante de la formation de diazote lors de la croissance du dépôt. La formation de

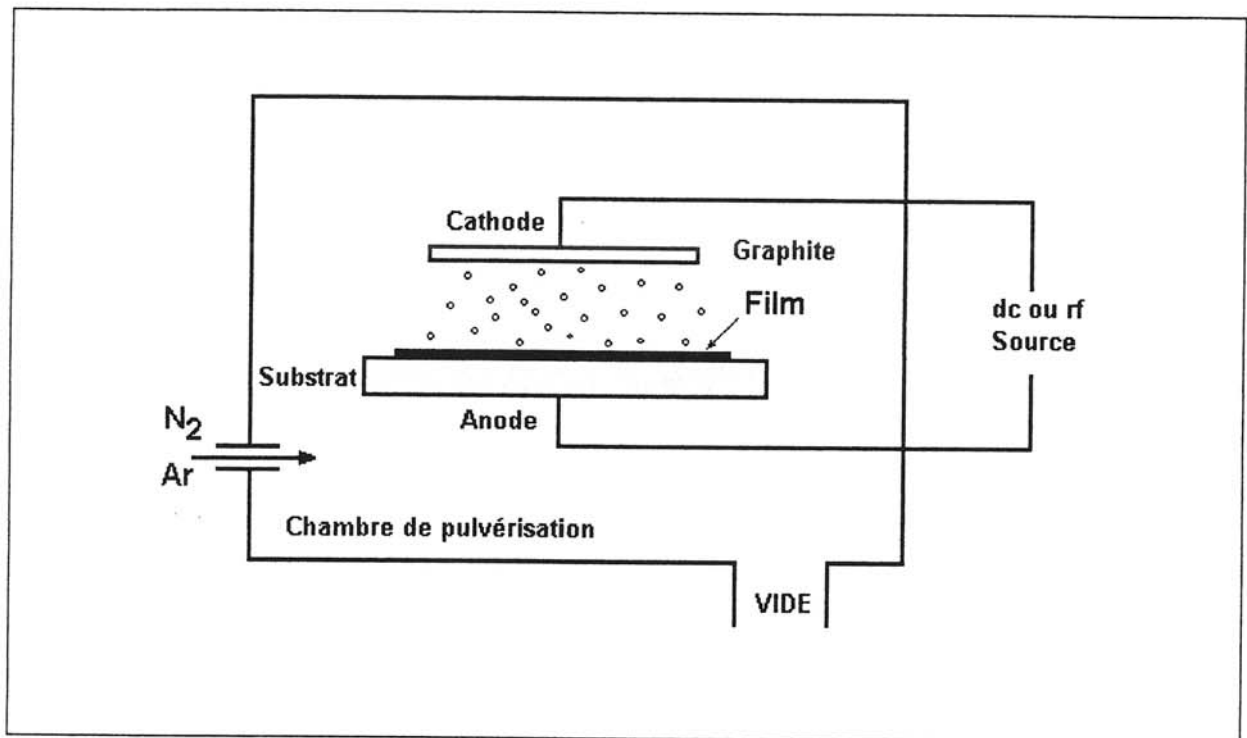


Fig. 3-8 : Schéma de principe de la synthèse de couches minces par pulvérisation cathodique.

Techniques	Produits de Départ	Puissance (W)	Substrat (°C)	Nature et caractéristiques des films obtenus	[Références]
Pulvérisation rf	Graphite / N <sub>2</sub>	230-250	Si(< 70)	N/C=0,75, XRD : C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -β	29,30
Pulvérisation rf	Graphite / N <sub>2</sub>	300	Si(400-600)	N/C=1,33 ; TED : C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -β	32
Pulvérisation rf	Graphite / N <sub>2</sub>	30	Verre(75)	N/C=1 ; XRD : structure type graphitique	31
Pulvérisation rf	Graphite / N <sub>2</sub> -Ar	500	Disque(150)	XPS : C et N hybridés sp <sup>3</sup> ; film dur amorphe	34,35
Pulvérisation rf	Graphite / N <sub>2</sub> -Ar-H <sub>2</sub>	*	Si(285)	H <sub>2</sub> semble inhiber la formation de C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -β	33
Pulvérisation rf ou dc + Filament	Graphite / CH <sub>4</sub> -NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub>	70	Si(800)	0,16≤N/C≤0,36 ; XRD : C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -β	36
Pulvérisation rf + Filament + magnétique	Graphite / N <sub>2</sub>	6 (W/cm <sup>2</sup> )	Si(950)	N/C=0,21 ; XRD+Raman : C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -β	37
Pulvérisation « rf magnétron »	Graphite / N <sub>2</sub> -Ar	0-300	Si(*)	amorphe ; N/C=0,3-0,4	38
Pulvérisation « rf magnétron »	Graphite / N <sub>2</sub>	50-1000	Si(100)	0,4≤N/C≤0,9 ; IR : liaisons C≡N	39
Pulvérisation « dc magnétron »	Graphite/ N <sub>2</sub>	250-2000	Si,Zr(< 70)	TED : amorphe ; 0,4≤N/C≤0,8	40,41
Pulvérisation « dc magnétron »	Graphite/ N <sub>2</sub>	500	Si(150-600)	TED : turbostratique ; dur ; 0,15≤N/C≤0,4	42,43

Tableau 3-8 : Conditions et résultats des essais de synthèses par pulvérisation cathodique.

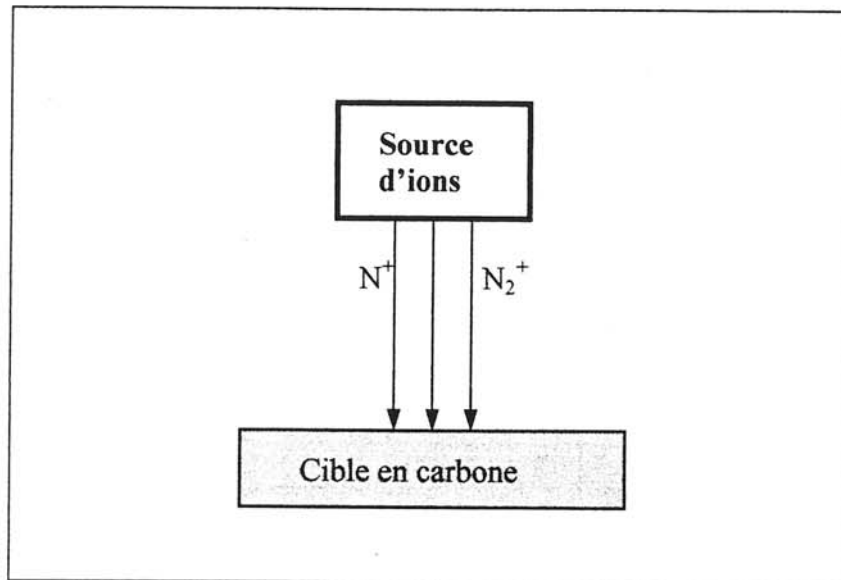


Fig. 3-9 : Schéma de principe de la synthèse de couches minces par implantation ionique.

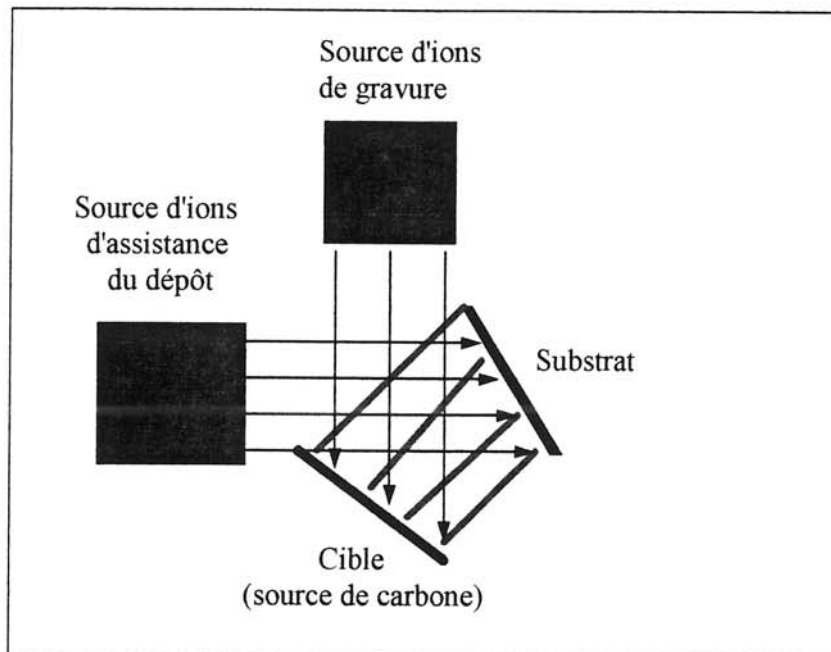


Fig. 3-10 : Schéma de principe de la synthèse de couches minces par PVD assistée par faisceaux d'ions.

$C_3N_4$ - $\beta$  n'est possible qu'à partir d'une certaine puissance (230W [29,30], 300W [32]) si le dispositif ne comporte pas de moyen d'activation supplémentaire. Pour certains auteurs, la présence d'hydrogène inhiberait la formation de liaison C-N interdisant toute croissance d'une phase cristallisée de  $C_3N_4$  [33], ce que WOO *et al.* ne vérifient pas [36].

Bien qu'étant amorphes, les films obtenus par cette technique se révèlent très intéressants pour certaines applications. C'est le cas des dépôts obtenus par YEH *et al.* [34] ainsi que ceux de ZOU *et al.* [35] où le carbone et l'azote sont hybridés  $sp^3$ , la structure de type « diamond-like » confère à ces couches une dureté suffisante pour envisager leur utilisation comme revêtements protecteurs. Ces films ont été déposés sur des disques d'enregistrement magnétique afin de limiter la dégradation de leur surface au contact de la tête de lecture. La durée de vie des disques a été ainsi multipliée par cinq.

Afin d'augmenter le nombre des espèces arrivant au niveau du substrat, certains auteurs ont choisi d'adjoindre une activation supplémentaire (filament chaud [36,37], confinement magnétique [38-43]... pour augmenter les impacts sur la cible). Seule l'utilisation du filament chaud a conduit à ce jour à la formation de quelques cristallites de  $C_3N_4$ - $\beta$ .

SJOSTROM *et al.* synthétisèrent [42,43], à l'aide d'un dispositif de pulvérisation à courant continu comportant une cathode magnétron, des films de carbonitrides aux propriétés mécaniques intéressantes. En effet, bien qu'amorphes, ces films sont durs et élastiques (40-60GPa). Les structures proposées par les auteurs consistent en un réseau  $CN_x$  bidimensionnel où le carbone et l'azote sont hybridés  $sp^2$ , les feuillets sont toutefois liés entre eux par des liaisons entre atomes hybridés  $sp^3$ .

#### **III.4.1.2. La déposition assistée par faisceaux d'ions**

Ce paragraphe regroupe les essais de synthèse faisant intervenir des faisceaux d'ions dirigés vers le dépôt (substrat) et/ou vers une cible afin de générer des espèces actives.

Les conditions opératoires ainsi que les caractéristiques des films obtenus sont données au tableau 3-9.

Nous distinguerons, d'une part l'implantation ionique (Fig. 3-9), où des ions azote  $N^+/N_2^+$  bombardent une cible en carbone, d'autre part la déposition assistée par faisceaux d'ions (I.B.A.D., I.V.D.,...), où le film carbonitruré est obtenu par combinaison d'ions azote provenant d'une source ionique et d'ions carbone issus de la gravure d'une cible en graphite (Fig. 3-10).

Par implantation ionique, YAMAMOTO *et al.* [44] ont mis en évidence la présence de cristallites de  $C_3N_4$ -bl. de 50nm de diamètre. Pour cela, la cible en graphite était maintenue à



Techniques	Source de Carbone	Source d'Azote ( $E_{ion}$ eV)	Substrat (T °C)	Nature et caractéristiques des films obtenus	Références
<b>Implantation</b>					
<b>Ionique</b>					
	Graphite	$N_2^+$ (3000)	Graphite (25)	Polyphasé ; $N/C \approx 0,1$ ; TED : $C_3N_4$ -bl.	44
	Graphite	$N_2^+$ (500)	Graphite (25-500)	XPS : caractère covalent C-N augmente si $T_{substrat} \uparrow$	45
	Graphite / $Ar^+$	$N^{2+} / N^+$ (200 <sup>b</sup> , 600 <sup>a</sup> )	$Cu^a, Be^a, Si^b, NaCl^b$ (250 <sup>b</sup> , 400 <sup>a</sup> )	Polyphasé ; $0,9 \leq N/C \leq 1,5^a$ ; TED : $C_3N_4$ - $\beta$	46 <sup>a</sup> , 47 <sup>b</sup>
	Graphite / $Ar^+$	ions $NH_3$ (200-800)	Si, NaCl (25)	Polyphasé ; TED : $C_3N_4$ - $\beta$	48
<b>Déposition</b>					
	Graphite / $Ar^+$ ou $N^+$	$N^{2+} / N^+$ (100-800)	Saphir, Si (100-400)	IR : amorphe ; $N/C \approx 0,5$	50
<b>Assistée par</b>					
	$C^+$	$N^+$	*	$N/C \approx 0,7$ ; XPS : 2 phases $C_5N-C_2N + C_3N_4$	54
<b>Faisceau d'Ions</b>					
	Graphite / $e^-$	$N^+$ (100-40000)	Silice <sup>b</sup> , $Si^{ab}$ , $WC^a$ (100)	amorphe dur ; $0,1 \leq N/C \leq 5$	51 <sup>a</sup> , 52 <sup>b</sup>
	$C^+$	$N^{2+} / N^+$	Si (30-1000)	Raman : amorphe ; $0,1 < N/C < 0,5$	53
<b>RICB</b>					
	Polyéthylène	ions $NH_3$ (400-2000)	Si, NaCl (300)	Polyphasé ; $N/C \approx 0,7$ ; TED : $C_3N_4$ - $\beta$	49

Tableau 3-9 : Conditions et résultats des essais de synthèse par PVD assistée par faisceau d'ions.

température ambiante et l'énergie des ions azote était élevée (3keV). En revanche, HOFFMAN *et al.* [45] qui privilégient la température du substrat par rapport à l'énergie des ions azote pour augmenter l'activation, n'obtinrent pas de cristallites.

Dans le cas de couches minces obtenues par déposition assistée par faisceau d'ions, la cible de carbone est gravée par des ions  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{N}^+$  ou par des électrons. L'azote ionique provient le plus souvent d'une source de type Kaufman.

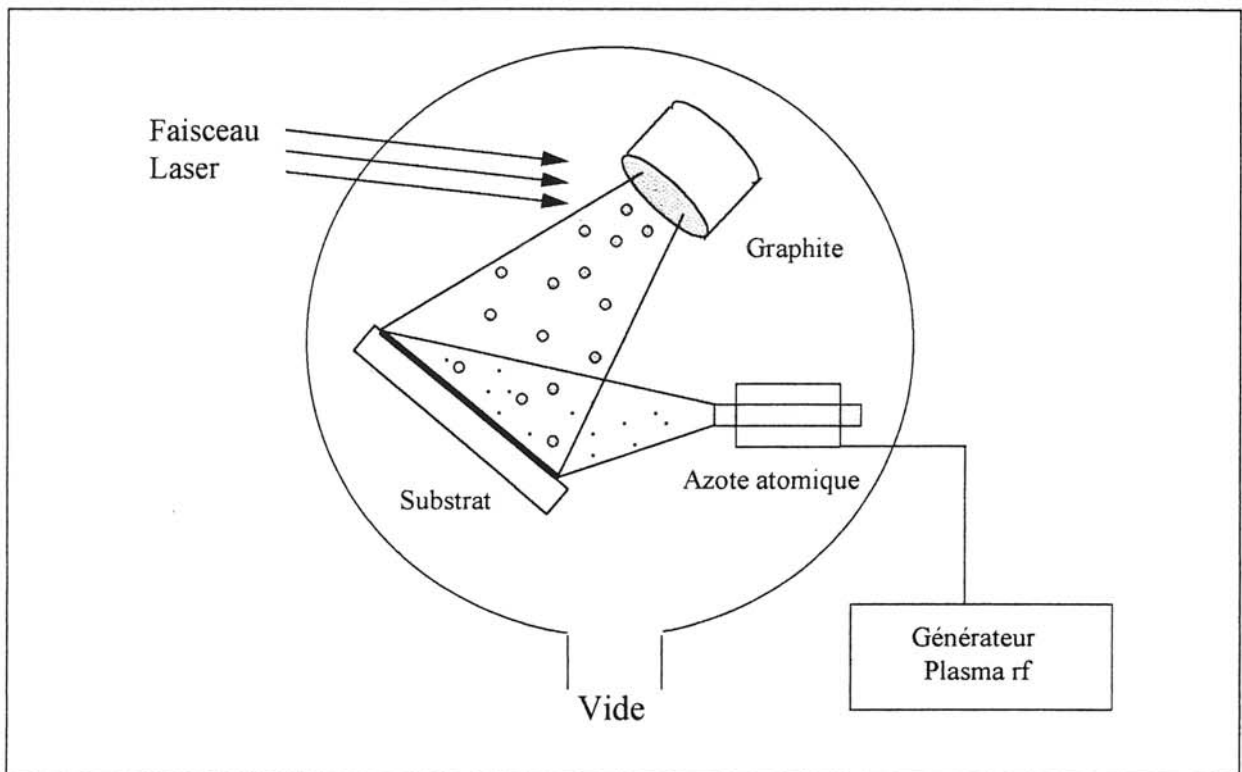
Au travers de ces différents résultats, il est difficile de comprendre l'influence des divers paramètres expérimentaux sur l'obtention de phases cristallisées de  $\text{C}_3\text{N}_4$ . Ainsi RIVIERE *et al.* [46] ont préparé un film dense comportant 57% at. d'azote en utilisant un appareillage composé de deux sources ioniques de type Kaufman : l'une pour la pulvérisation de la cible en graphite par des ions  $\text{Ar}^+$  (1,2keV), l'autre pour bombarder le film en cours de croissance par des ions azote  $\text{N}_2^+/\text{N}^+$  (600eV). Le film résultant est composé d'une phase de type graphitique et de cristallites de 50-100nm de diamètre dont le spectre de diffraction des électrons (TED) correspond à celui attendu pour  $\text{C}_3\text{N}_4$ - $\beta$ . Ce résultat a été confirmé par SU *et al.* à partir de la même technique [47] et par SONG *et al.* qui utilisèrent des espèces ionisées issues de l'ammoniac [48]. FENG *et al.* obtinrent également des films polyphasés composés d'une phase graphitique de type  $\text{CN}_x$  et de cristallites de  $\text{C}_3\text{N}_4$ - $\beta$  par une technique différente (Reactive Ion Cluster Beam R.I.C.B.) où des vapeurs de polyéthylène mélangées à de l'ammoniac sont activées par un faisceau d'électrons [49]. En revanche, HAMMER *et al.* [50], FUJIMOTO *et al.* [51] et CHUBACI *et al.* [52] observèrent uniquement la formation de films amorphes durs, bien qu'utilisant des techniques et des conditions opératoires proches de celles retenues par les auteurs précédents.

#### **III.4.1.3. La déposition assistée par ablation laser**

Dans ce cas, les espèces carbonées sont activées par ablation laser d'une cible en graphite (Fig. 3-11). Les résultats obtenus sont regroupés au tableau 3-10.

Les précurseurs d'azote sont sous trois formes différentes : ionisée  $\text{N}_2^+/\text{N}^+$ , atomique N et moléculaire  $\text{N}_2$ . L'azote moléculaire n'est pas un bon précurseur pour la formation de phase cristallisée de  $\text{C}_3\text{N}_4$  [55], ceci devant être en partie attribué à la grande stabilité de la molécule  $\text{N}_2$ .

Hormis les travaux de JOHNSON *et al.* [56] qui aboutirent à la formation de dépôts de composition  $\text{CNSi}_x$  sur un substrat de silicium, ceux de ZHAO *et al.* [55] d'une part et de ZHANG *et al.* [59] d'autre part, menèrent à des films de structure graphitique comportant des liaisons  $\text{C}\equiv\text{N}$  ainsi que des cristallites de la phase  $\text{C}_3\text{N}_4$ - $\beta$ .



**Fig. 3-11 : Schéma de principe de la synthèse de couches minces par ablation laser.**

Techniques	Source de Carbone	Source d'Azote	Substrat (T °C)	Nature et caractéristiques des films obtenus	Références
Déposition	Graphite / Laser (193, 532nm)	N (atomique)	Si (100-600)	$0,3 \leq N/C \leq 0,9$ ; TED : $C_3N_4-\beta$	57,58
	Graphite / Laser (248, 532nm)	N (atomique)	Si (200)	$0,4 \leq N/C \leq 1$ ; IR : $C \equiv N$	59
assistée par	Graphite / Laser (532nm)	$N_2^+ / N^+$	Si (25-300)	polyphasé ; $0,3 \leq N/C \leq 0,5^a$ ; XRD : $C_3N_4-\beta$	60 <sup>a</sup> ,61
	Graphite / Laser (248nm)	$N_2^+ / N^+$	Si (250-500)	polyphasé ; $0 \leq N/C \leq 0,7$ ; TED : $C_3N_4-\beta$	62
Ablation Laser	Graphite / Laser (193, 308nm)	$N_2^+ / N^+$	Si (400-700)	$N/C \approx 1,1$	56
	Graphite / Laser (532nm)	$N_2$	Si, Verre <sub>x</sub>	$N/C \approx 0,5$ (max) ; IR : structure graphitique + $C \equiv N$	55

Tableau 3-10 : Conditions expérimentales et résultats des essais de synthèse par ablation laser.

Techniques	Précurseurs	Substrat (T°C)	Nature et caractéristiques des films obtenus	Références
CVD	CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub>	Si (40)	N/C ≤ 0,7 <sup>a</sup> et N/C ≈ 0,2 <sup>b</sup> ; IR : a-CNx:H (+ C≡N)	66 <sup>a</sup> , 67 <sup>b</sup>
	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> <sup>a</sup> ou (CH <sub>4</sub> + N <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	Si*	N/C ≤ 0,1 ; a-CNx:H; Raman : structure graphitique	68 <sup>a</sup> , 69-71 <sup>b</sup>
Plasma rf	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> CL <sub>3</sub>	Silice, Zr (800)	polyphasé, XRD : C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -c	72
CVD assistée Laser	CCl <sub>4</sub> + NH <sub>3</sub>	* (50-500)	amorphe ; 0,7 ≤ N/C ≤ 1,1	73
CVD-plasma dc	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + N <sub>2</sub>	Si (200)	N/C = 0,1 ; IR : a-CNx:H	65
CVD-HF	N <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub> -(H <sub>2</sub> )	Ni <sub>3</sub> Si (850-900)	N/C ≈ 1,3 ; XRD : film polycristallin C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -α et C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -β	56, 74-76
CVD-plasma µonde	NH <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	Si (1000-1200)	monophasé polycristallin, TED+Auger : C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>0,3</sub> -α	77
	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> X <sub>3</sub> N(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> X=Cl, F	Si (450-500)	Film de structure graphitique proche de C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -g	78
CVD	Acetonitrile, C <sub>5</sub> NH <sub>5</sub> / N <sub>2</sub>	Ni, Co (800-1200)	XRD : structure graphitique ; C <sub>14-60</sub> N	79
	C <sub>5</sub> NH <sub>5</sub> + HCl	Silice (800)	XRD : structure graphitique ; C <sub>5</sub> N	80

Tableau 3-11 : Conditions expérimentales et résultats des essais de synthèse par CVD.

LIEBER et ses collaborateurs [57,58] synthétisèrent des films carbonitrurés polyphasés comportant des nanocristallites de  $C_3N_4-\beta$  au sein d'une phase amorphe. La composition locale en azote de ces films peut atteindre 50%at. Pour cela, ils combinèrent à la source de carbone un faisceau d'azote atomique obtenu par plasma radiofréquence. Il apparaît que l'utilisation d'azote atomique n'est pas suffisante, la formation de  $C_3N_4-\beta$  implique également que la température du substrat soit supérieure à 200°C [59].

L'utilisation d'azote ionique semble aussi conduire à la formation de la phase  $C_3N_4-\beta$  [60-62]. Cependant, REN *et al.* [60,61] émirent certaines réserves quant à la nature de la phase obtenue. En effet, bien que les distances réticulaires correspondant aux sept raies observées sur le spectre de diffraction des électrons soient compatibles avec  $C_3N_4-\beta$ , ces auteurs suggèrent que ce seul fait expérimental n'était pas suffisant pour confirmer la présence de cette phase.

#### **III.4.1.4. Autres techniques PVD**

Quelques essais impliquèrent la création d'un plasma par décharge à courant continu soit entre deux électrodes planes, soit au sein d'une torche [63-64]. YEN *et al.* élaborèrent ainsi un film polycristallin dont l'analyse par diffraction des électrons a révélé la présence de cristallites  $C_3N_4-\beta$  [63]. Par ailleurs, les raies du spectre Raman peuvent être attribuées à  $C_3N_4-\beta$  par analogie avec le spectre de  $Si_3N_4-\beta$ .

#### **III.4.2. ESSAIS DE SYNTHÈSE PAR CVD**

Les techniques de dépôt par CVD ont été largement mises en oeuvre pour l'obtention d'une des variétés de  $C_3N_4$ . Ces voies de synthèse, qui consistent à faire réagir les précurseurs à l'état gazeux, peuvent être réparties en deux groupes selon que l'activation est uniquement thermique ou qu'à celle-ci vient s'ajouter une activation supplémentaire (Tableau 3-11).

##### **III.4.2.1. Essais par CVD activée**

Une grande partie de ces travaux consiste à activer, par un plasma radiofréquence (rf.) peu puissant ( $P_{max}=100W$ ), un mélange gazeux composé de méthane et de diazote (voire de méthylamine et d'acétylène) afin de déposer sur un substrat polarisé négativement (0-500V) une couche mince de carbonitruure [66-71]. Celle-ci est en général amorphe et comporte de l'hydrogène. La teneur en azote peut atteindre un pourcentage atomique de 40% [66].

TRINQUECOSTE *et al.* [72] ont étudié la réactivité de différents précurseurs dont la pyridine ( $C_5NH_5$ ) et le chlorure de cyanuryle ( $C_3N_3Cl_3$ ). Dans le cas du chlorure de cyanuryle, ils obtinrent un film comportant une phase amorphe et des cristallites dont la structure serait celle de  $C_3N_4$ -cubique.

D'autres modes d'activation furent envisagés. La CVD assistée par laser [73] ou par décharge à courant continu [65] n'aboutirent qu'à l'obtention de films amorphes. En revanche, l'activation par filament chaud (CVD-HF) [56,74-76] et par plasma micro-onde (CVD-MW) [77] a permis le dépôt de films polycristallins. Ainsi, CHEN *et al.* ont obtenu un film polycristallin composé de  $C_3N_4$ - $\alpha$  et  $C_3N_4$ - $\beta$  grâce à l'utilisation d'un dispositif de CVD assistée par filament chaud [74,75]. Ces auteurs suggèrent que la formation préférentielle d'une des deux phases serait possible suivant la quantité d'hydrogène ajoutée au mélange gazeux [76].

Des résultats intéressants ont été également obtenus par BHUSARI *et al.* qui élaborèrent un film monophasé polycristallin de composition  $C_3N_4Si_1$  et de structure correspondante à  $C_3N_4$ - $\alpha$  [77]. Ces cristaux ont été obtenus à l'aide d'un plasma micro-onde pour activer un mélange gazeux composé de  $NH_3$ - $CH_4$ - $H_2$ . Durant la déposition, le substrat de silicium orienté était porté à  $1000^\circ C$ . La présence de silicium dans les cristaux synthésés stabilise probablement la structure  $\alpha$ .

### III.4.2.2. Essais par CVD thermique

Quelques essais ont été réalisés par CVD thermique. Nous n'exposerons ici que ceux ayant abouti à la synthèse de variétés proches de  $C_3N_4$ .

KOUVETAKIS *et al.* ont obtenu la phase  $C_3N_4$ -g par décomposition sous pression réduite du précurseur organo-métallique  $C_3N_3X_2N(SiMe_3)_2$  avec  $X=Cl, F$  à  $450^\circ C$  [78]. L'analyse élémentaire correspond à la composition attendue pour  $C_3N_4$  et la diffraction des électrons met en évidence un matériau mal cristallisé de structure graphitique ( $d = 3,6\text{\AA}$ ).

D'autres travaux basés sur la pyrolyse de composés organiques (pyridine-acétonitrile) ont abouti à des composés de structure graphitique dont la composition se situe entre  $C_5N$  et  $C_{60}N$  [79,80].

### III.4.3. ESSAIS DE SYNTHÈSE PAR VOIE HAUTE PRESSION

Ces essais ont consisté à soumettre différents composés organiques comportant de l'azote et du carbone à un traitement alliant pression et température.



Ces différents auteurs ont utilisé la pression afin d'une part de palier la formation d'espèces volatiles issues de la décomposition des précurseurs, et d'autre part de faciliter la synthèse d'une forme dense par analogie avec les méthodes de synthèse du diamant et du nitrure de bore cubique. Ces travaux recouvrent un domaine de pression allant de 200MPa jusqu'à 50GPa ce qui implique le recours à différentes techniques que l'on peut regrouper suivant le type de pression générée : haute pression statique ou dynamique.

#### **III.4.3.1. La voie haute pression statique**

Le tableau 3-12 rassemble les conditions expérimentales et les résultats des différents essais de synthèse.

MAYA *et al.* ont étudié la pyrolyse en système clos sous moyenne pression (700°C, 225MPa) de composés organiques comportant du carbone et de l'azote tels que la mélamine ( $C_3N_6H_6$ ), le tétracyanoéthylène ( $C_6N_4$ ), la dicyandiamide ( $C_2N_4H_4$ ),... [81]. Les produits obtenus comportent du carbone et de l'azote dans un rapport atomique N/C au plus égal à 0,75 bien que ce rapport soit initialement supérieur à un pour certains précurseurs. Ce sont ces derniers qui conduisent aux produits de réaction les plus riches en azote. Dans tous les cas, il s'agit de solides amorphes à tendance graphitique.

Les études réalisées entre 3 et 15GPa relèvent de la technologie de type « Belt » que nous avons abordé précédemment (§ II.2.1) et de la technologie de type piston-cylindre.

SEKINE *et al.* ont étudié à l'aide d'un dispositif de type « Belt », l'effet d'un traitement alliant haute pression et haute température (5GPa, 1400°C) sur deux types de molécules organiques : le tétracyanoéthylène ( $C_6N_4$ ) et la triazine ( $C_3N_3H_3$ ) [82]. Dans le cas de la triazine, ils ont obtenu du graphite, alors que dans celui du tétracyanoéthylène, ils observèrent un carbonitrure de structure graphitique correspondant à la composition  $C_5N$ . Le traitement de ce carbonitrure à 1400°C mais à plus faible pression (27MPa) que celle de la synthèse l'appauvrit en azote jusqu'à la composition  $C_{57}N$ .

Dès 1965, WENTORF a soumis plusieurs molécules organiques, dont l'hexaméthylène-tétramine, à des conditions opératoires plus sévères que les précédentes (15GPa, 2000°C) [83]. Dans tous les cas, seule la formation de graphite a été observée.

STEVENS *et al.* soumièrent le paracyanogène ( $C_2N_2$ ) à des pressions s'élevant jusqu'à 20GPa et des températures comprises entre 400°C et 2000°C grâce à un dispositif de type piston-cylindre [84]. Ces auteurs observèrent également la décomposition irréversible du paracyanogène en graphite et diazote  $N_2$  dans le domaine de température de 550-750°C suivant la pression appliquée.



Dispositifs	Précurseurs	Pression	Température (°C)	Nature et caractéristiques du produit obtenu	Références
Enceinte réactionnelle	$C_3N_6H_6$ , $C_6N_4$	225MPa	700	XRD : amorphe, RMN : $C\ sp^2$ , $0,28 \leq N/C \leq 0,69$	81
Belt	$C_3N_3H_3$ , $C_6N_4$	5GPa	1400	XRD+EELS : structure graphitique, $C_5N$	82
Belt	$C_6N_4H_{12}$	15GPa	2000	XRD : graphite	83
Piston-cylindre	$C_2N_2$	0-20GPa	400-2000	pour $P=2GPa$ si $T > 500^\circ C$ pour $P=10GPa$ si $T > 700^\circ C$ : graphite + diazote	84
Enclumes diamant	$C_6N_4$	1,5-30GPa	2000	XRD : structure graphitique, $C_6N_3$ , XPS+EELS : $sp^2$	85,86

Tableau 3-12 : Conditions expérimentales et résultats des essais de synthèse impliquant des hautes pressions statiques.

Le dispositif de presse à enclumes de diamant présente deux avantages : d'une part celui d'atteindre des pressions plus élevées que les techniques précédentes, d'autre part de pouvoir réaliser *in situ*, différentes caractérisations telles que la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge...

BADDING *et al.* ont cherché à polymériser le tétracyanoéthylène, précurseur contenant uniquement du carbone et de l'azote, par traitement sous haute pression à l'aide de cette technique [85,86]. Pour une température sensiblement constante proche de 2000°C, ces auteurs remarquèrent que le produit final, de structure graphitique, est d'autant plus riche en azote que la pression est élevée ( $P = 18\text{GPa}$ ,  $N/C=0,33$  ;  $P = 42\text{GPa}$ ,  $N/C=0,61$ ). Par ailleurs, ces auteurs estimèrent que la pression minimale de synthèse des formes cristallisées de  $C_3N_4$  devait être comprise entre 50 et 150 GPa.

La mise en oeuvre des techniques haute pression-haute température n'a pas permis d'aboutir à la synthèse d'une des variétés cristallines de  $C_3N_4$ . Les carbonitrures obtenus de structure graphitique, sont toujours plus riches en carbone qu'en azote, la teneur en azote dépendant non seulement de celle du précurseur organique mais aussi de la pression appliquée pour une température donnée.

#### **III.4.3.2. La voie haute pression dynamique**

Peu de travaux ont été effectués suivant cette technique que nous avons déjà évoqué au chapitre I.

WIXON appliquant à des précurseurs organiques riches en azote des ondes de choc, observa la formation de diamant dont la cristallinité semblait être accrue par la présence d'azote dans le composé de départ [87]. Par ailleurs GUSEVA *et al.* obtinrent, par application d'une pression dynamique de 14GPa à un film comportant du carbone et de l'azote hybridés  $sp^1$  préalablement obtenu par CVD, un solide polycristallin de symétrie hexagonale où l'azote est hybridé  $sp^2$  et le carbone  $sp^3$  [88].

#### **III.4.4. AUTRES METHODES MISES EN OEUVRE**

Des essais, n'impliquant ni l'utilisation de hautes pressions, ni la mise en oeuvre de techniques de déposition, ont conduit plusieurs groupes de chercheurs à annoncer la synthèse de variétés cristallines de  $C_3N_4$ .

MARTIN-GIL *et al.* ont observé l'existence de cristallites de  $C_3N_4$  de type blende au sein d'un produit amorphe de composition globale  $CN_{0,2-0,5}$  résultant de la pyrolyse à  $800^\circ C$  du précurseur : N,N diéthyl 1,4 phénylène-sulfate-diammonium (DPDS) en présence d'oxyde de sélénium auquel est attribué le rôle de catalyseur [19].

SHARMA *et al.* ont mis au point un dispositif permettant d'appliquer des impulsions laser à l'interface solide-liquide d'une solution saturée d'hexaméthylènetétramine dans l'ammoniac liquide [89]. La formation de cristaux dont la structure s'apparenterait à celle de  $C_3N_4$ - $\alpha$  et  $\beta$  a été observée.

KAWAGUCHI a préparé un polymère de formule  $[(C_3N_3)_2(NH)_3]_n$  en faisant réagir le chlorure de cyanuryle  $C_3N_3Cl_3$  avec l'ammoniac (à  $400^\circ C$ ) ou la mélamine (à  $500^\circ$ ) sous flux d'azote à pression atmosphérique [90].

**BIBLIOGRAPHIE**

**CHAPITRE III**

- 
- [1] J. MADDOX  
*Nature* **335** (1988) 201
- [2] M.L. COHEN  
*Nature* **338** (1989) 291
- [3] M.L. COHEN  
*Phys. Rev. B* **32** (1985) 7988
- [4] J.C. PHILIPPS  
*Rev. Mod. Phys.* **42** (1970) 317
- [5] A.Y. LIU, M.L. COHEN  
*Science* **245** (1989) 841
- [6] C. KITTEL « Introduction to Solid State Physics »  
*Ed. 6<sup>th</sup> WILEY N. Y.* (1986) 76
- [7] M.L. COHEN  
*Phys. Scr.* **T1** (1982) 5
- [8] W. KOHN, L.J. SHAM  
*Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133
- [9] A.Y. LIU, M.L. COHEN  
*Phys. Rev. B* **41** (1990) 10727
- [10] O. BORGÉN, H.M. SEIP  
*Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 1789
- [11] D.M. TETER, R.J. HEMLEY  
*Science* **271** (1996) 53
- [12] A.Y. LIU, R.M. WENTZCOVITCH  
*Phys. Rev. B* **50** (1994) 10362
- [13] R.M. WENTZCOVITCH  
*Phys. Rev. B* **44** (1991) 2358
- [14] H. YAO, W.Y. CHING  
*Phys. Rev. B* **50** (1994) 11231
- [15] A. REYES-SERRATO, D.H. GALVAN, I.L. GARZON  
*Phys. Rev. B* **52** (1995) 6293
- [16] Y. GUO, W.A. GODDARD  
*Chem. Phys. Lett.* **237** (1995) 72
- [17] J. ORTEGA, O.F. SANKEY  
*Phys. Rev. B* **51** (1995) 2624

- [18] L. PAULING « The Nature of the Chemical Bond »  
*Cornell Univ. Press ITHACA* (1960)
- [19] J. MARTIN-GIL, F.J. MARTIN-GIL, M. SARIKAYA, M. QIAN, M.J. YACAMAN A. RUBIO  
*Appl. Phys.* **81** (1997) 2555
- [20] F.D. MURNAGHAN  
*Proc. Nat. Acad. Sc. USA* **30** (1944) 244
- [21] J. WIDANY, F. WEICH, T. KOHLER, D. POREZAG, T. FRAUENHEIM  
*Diam. Rel. Mater.* **5** (1996) 1031
- [22] Y. DUAN, K. ZHANG, Y. XIE  
*Phys. Stat. Sol.* **200** (1997) 499
- [23] J.L. CORKILL, M.L. COHEN  
*Phys. Rev. B* **48** (1993) 17622
- [24] C.M. LIEBER, Z.J. ZHANG  
*Chem. & Ind.* (1995) 922
- [25] J.V. BADDING, D.C. NESTING  
*Chem. Mater.* **8** (1996) 535
- [26] R.C. DeVRIES  
*Mater. Res. Innovat.* (1998) in press
- [27] A. RICHARDT, A.M. DURAND  
*LE VIDE, Les couches minces - Les couches dures* Edition IN FINE (1994)
- [28] D. MICHAU  
*Thèse de docteur en Science des Matériaux, Université BORDEAUX I, n° 1198* (1995)
- [29] Y.A. LI, Z.B. ZHANG, S.S. XIE, G.Z. YANG  
*Chem. Phys. Lett.* **247** (1995) 253
- [30] Z.B. ZHANG, Y.A. LI, S.S. XIE, G.Z. YANG  
*J.Mater. Sc. Lett.* **14** (1995) 1742
- [31] S. KUMAR, T.L. TANSLEY, L.S. WIELUNSKI  
*J. Phys. D : Appl. Phys.* **28** (1995) 2335
- [32] K.M. YU, M.L. COHEN, E.E. HALLER, W.L. HANSEN, A.Y. LIU, L.C. WU  
*Phys. Rev. B* **49** (1994) 5034
- [33] S. SOUTO, F. ALVAREZ  
*Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1539
- [34] T.A. YEH, C.L. LIN, J.M. SIVERSTEN, J.H. JUDY  
*IEEE, Trans. Mag.* **27** (1991) 5163

- [35] P. ZOU, M. SCHERGE, D.N. LAMBETH  
*IEEE Trans. on Mater.* **31** (1995) 2985
- [36] H.K. WOO, Y. ZHANG, S.T. LEE, C.S. LEE, Y.W. LAM, K.W. WONG  
*Diam. Rel. Mater.* **6** (1997) 635
- [37] J. PENG, P. ZHANG, Y. GUO, G.H. CHEN  
*Mater. Lett.* **29** (1996) 191
- [38] D. LI, S. LOPEZ, Y.W. CHUNG, M.S. WONG, W.D. SPROUL  
*J. Vac. Sc. Technol.* **13** (1995) 1063
- [39] R. KALTOFEN, T. SEBALD, G. WEISE  
*Thin Solid Films* **290** (1996) 112
- [40] Y.N. CHUNG, D. LI, X.W. LIN, V.P. DRAVID, M.Y. CHEN, M.S. WONG,  
W.D. SPROUL  
*Proc. 9<sup>th</sup> Int. Coll. Plasm.* **266** (1993) 102
- [41] M.Y. CHEN, D. LI, X.W. LIN, V.P. DRAVID, Y.W. CHUNG, M.S. WONG,  
W.D. SPROUL  
*J. Vac. Sc. Technol.* **11** (1993) 521
- [42] H. SJOSTROM, L. HULTMAN, J.E. SUNDEREN, S.V. HAINSWORTH, T.F. PAGE,  
G.S.A.M. THEUNISSEN  
*J. Vac. Sc. Technol.* **14** (1996) 56
- [43] H. SJOSTROM, S. STAFSTROM, M. BOMAN, J.E. SUNDEREN  
*Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 1336
- [44] Z. YAMAMOTO, Y. KOGA, K. YASE, S. FUJIWARA, M. KUBOTA  
*Jpn J. Appl. Phys.* **36** (1997) L230
- [45] A. HOFFMAN, I. GOUZMAN, R. BRENER  
*Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 845
- [46] J.P. RIVIERE, D. TEXIER, J. DELAFOND, M. JAOUEN, E.L. MATHE,  
J. CHAUMONT  
*Mater. Lett.* **22** (1995) 115
- [47] X.W. SU, H.W. SONG, F.Z. CUI, W.Z. LI  
*J. Phys. : Condens. Mater.* **7** (1995) L517
- [48] H.W. SONG, F.Z. CUI, X.M. HE, W.Z. LI, H.D. LI  
*J. Phys. : Condens Mater.* **6** (1994) 6125
- [49] J. FENG, Y. ZHENG, J. XIE  
*Mater. Lett.* **27** (1996) 219
- [50] P. HAMMER, M.A. BAKER, C. LENARDI, W. GISSLER  
*Thin Solid Films* **290-1** (1996) 107

- [51] F. FUJIMOTO, K. OGATA  
*Jpn J. Appl. Phys.* **32** (1993) L-420
- [52] J.F.D. CHUBACI, T. SAKAI, T. YAMAMOTO, K. OGATA, A. EBE, F. FUJIMOTO  
*Nuclear Inst. Meth. Phys. Res. B* **80** (1993) 463
- [53] C. SPAETH, M. KUHN, U. KREISSIG, F. RICHTER  
*Diam. Rel. Mater.* **6** (1997) 626
- [54] D. MARTON, K.J. BOYD, A.H. AL-BAYATI, S.S. TODOROV, J.W. RABALAIS  
*Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 118
- [55] X.A. ZHAO, C.W. ONG, Y.C. TSANG, Y.W. WONG, P.W. CHAN, C.L. CHOY  
*Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2652
- [56] D.J. JOHNSON, Y. CHEN, Y. HE, R.H. PRINCE  
*Diam.* (1996)
- [57] C.M. LIEBER, Z.J. ZHANG  
*Adv. Mater.* **6** (1994) 497
- [58] C. NIU, Y.Z. LU, C.M. LIEBER  
*Sc.* **261** (1993) 334
- [59] Z.J. ZHANG, S. FAN, C.M. LIEBER  
*Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3582
- [60] Z. REN, X. XIONG, Y. DU, J. WU, Z. YING, Y. QIU, F. LI  
*Chin. Phys. Lett.* **11** (1994) 461
- [61] Z.M. REN, Y.C. DU, Z.F. YING, Y.X. QIU, X.X. XIONG, J.D. WU, F.M. LI  
*Appl. Phys. Lett.* **65** (1997) 1361
- [62] J. NARAYAN, J. REDDY, N. BIUNNO, S.M. KANETKA, R.P. TIWARI, N. PARIKH  
*Mater. Sc. Eng. B* **26** (1994) 49
- [63] T.Y. YEN, C.P. CHOU  
*Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2801
- [64] J. PENG, Y. ZHANG, S. YANG, G. CHEN  
*Mater. Lett.* **27** (1995) 125
- [65] O. AMIR, R. KALISH  
*J. Appl. Phys.* **70** (1991) 4958
- [66] H.Y. HAN, B.J. FELDMAN  
*Sol. State Commun.* **65** (1988) 921
- [67] J.H. KIM, Y.H. KIM, D.J. CHOI, H.K. BAIK  
*Thin Solid Films* **289** (1996) 79



- [68] M.M. LACERDA, D.F. FRANCESCHINI, F.L. FREIRE Jr, G. MARIOTTO  
*Diam. Rel. Mater.* **6** (1997) 631
- [69] G. MARIOTTO, F.L. FREIRE Jr, C.A. ACHETE  
*Thin Solid Films* **241** (1994) 255
- [70] D.F. FRANCESCHINI, C.A. ACHETE, F.L. FREIRE  
*Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 3229
- [71] D.F. FRANCESCHINI, F.L. FREIRE, S.R.P. SILLA  
*Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 2645
- [72] M. TRINQUECOSTE, E. DAGUERRE, L. COUZIN, J. AMIELL, A. DERRE,  
P. DELHAES, L. ION, B. HELD  
*à paraître*
- [73] F. FALK, J. MEINSCHIEN, G. MOLLEKOPF, K. SCHUSTER, M. STAFAST  
*Mater. Sc. Eng. B* **46** (1997) 89
- [74] Y. CHEN, L. GUO, F. CHEN, E.G. WANG  
*J. Phys. : Condens. Mater.* **8** (1996) L685
- [75] Y. CHEN, L. GUO, E.G. WANG  
*Phil. Magn. Lett.* **75** (1997) 155
- [76] Y. CHEN, L. GUO, E.G. WANG  
*J. Mater. Sc. Lett.* **16** (1997) 594
- [77] D.M. BHUSARI, C.K. CHEN, K.H. CHEN, T.J. CHUANG, L.C. CHEN, M.C. LIN  
*J. Mater. Res.* **12** (1997) 322
- [78] J. KOUVETAKIS, A. BANDARI, M. TODD, B. WILKENS, N. CAVE  
*Chem. Mater.* **6** (1994) 811
- [79] T. NAKAJIMA, M. KOH  
*Carbon* **35** (1997) 203
- [80] J. KOUVETAKIS, R.B. KANER, M.L. SATTTLER, N. BARTLETT  
*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1986) 1758
- [81] L. MAYA, D.R. COLE, E.W. HAGAMAN  
*J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 1686
- [82] T. SEKINE, H. KANDA, Y. BANDO, M. YOKOYAMA, K. HOJOU  
*J. Mater. Sc. Lett.* **9** (1990) 1376
- [83] R.H. WENTORF  
*J. Phys. Chem.* **69** (1965) 3063
- [84] A.J. STEVENS, T. KOGA, C.B. AGEE, M.J. AZIZ, C.M. LIEBER  
*J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 10900

### Chapitre III

---

- [85] J. V. BADDING, L.J. PARKER, D.C. NESTING  
*J. Sol. Stat. Chem.* **117** (1995) 229
- [86] D.C. NESTING, J.V. BADDING  
*Chem. Mater.* **8** (1996) 1535
- [87] M.R. WIXON  
*J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1973
- [88] M.B. GUSEVA, V.G. BABAEV, V.M. BABINA, V.V. KHVOSTOV, A.Z. ZHUK,  
A.A. LASH, I.A. FEDORININ  
*Diam. Rel. Mater.* **6** (1997) 640
- [89] T. SHARMA, R. AYYUD, R. MULTANI  
*Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3489
- [90] M. KAWAGUCHI  
*Adv. Mater.* **9** (1997) 615

**CHAPITRE IV**

**ESSAIS DE SYNTHÈSE DE DIVERSES VARIÉTÉS  
DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PAR LA VOIE HAUTE PRESSION**

## IV.1. NOS OBJECTIFS

Etant donné l'intérêt des différentes variétés de  $C_3N_4$ , tant sur le plan fondamental que sur celui des applications industrielles, il apparaît évident que la synthèse de tels matériaux représente un véritable défi pour la Chimie du Solide.

Alors que, comme nous l'avons vu précédemment, les travaux réalisés en CVD et PVD semblent suggérer l'existence de tels matériaux, les microcristallites obtenus au sein de matériaux amorphes ne permettent pas de vérifier les prédictions concernant leurs propriétés mécaniques ou électriques.

Dans le cadre des études menées à l'ICMCB sur les matériaux covalents à base d'éléments légers [1,2], l'obtention de diverses variétés de  $C_3N_4$  à l'état massif est l'un des objectifs. La première partie de notre travail a porté sur la synthèse de  $C_3N_4$ -graphitique pour diverses raisons. Tout d'abord, selon plusieurs auteurs, cette variété est la plus stable thermodynamiquement ; par conséquent les conditions opératoires requises pour sa synthèse doivent être les moins sévères. En outre, le volume formulaire de  $C_3N_4$ -graphitique étant annoncé supérieur à celui des autres variétés, cette phase peut alors servir de précurseur pour être convertie en l'une des quatre formes denses par un traitement haute pression analogue à ceux utilisés pour la synthèse du diamant ou de BN-c.

Dans une seconde étape, par analogie avec la synthèse de BN-c, nous avons cherché à préparer l'une des variétés tridimensionnelles de  $C_3N_4$  par conversion de la variété graphitique. Cet objectif a également conduit à la mise en oeuvre de précurseurs comportant du carbone et de l'azote.

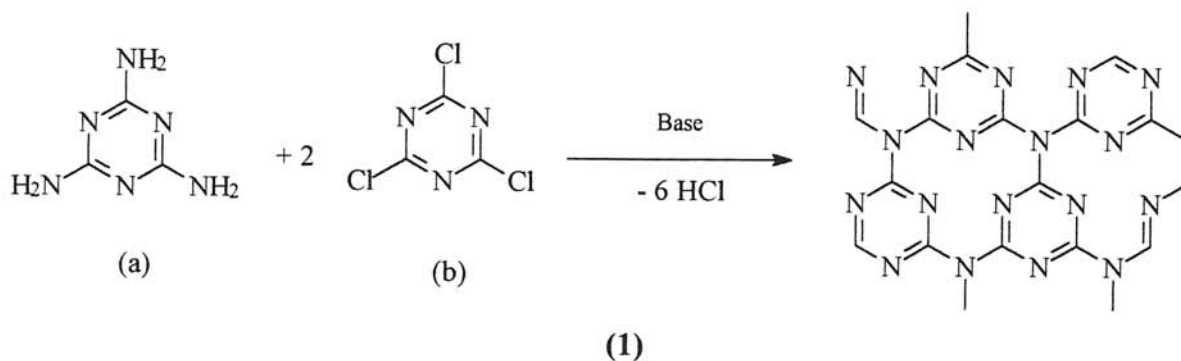
## IV.2. ESSAIS DE SYNTHÈSE SOUS « MOYENNES PRESSIONS »

### IV.2.1. CHOIX DES PRODUITS DE DÉPART

L'analyse des travaux antérieurs (cf. Chap. III) révèle que l'utilisation de températures trop importantes entraîne la formation de diazote ( $N_2$ ), molécule très stable, et de ce fait conduit à l'obtention d'un matériau appauvri en azote de composition générale  $C_3N_x$  ( $x < 4$ ). Il faut cependant souligner que l'énergie thermique doit être suffisante pour fournir l'activation nécessaire à toute réaction chimique et favoriser la diffusion des espèces. La mise en oeuvre du paramètre pression pouvait alors permettre d'élever la température de travail en évitant le départ d'azote. Par ailleurs, le choix de réaliser la réaction en milieu fluide proche de l'état supercritique devait permettre d'accroître la diffusion des espèces chimiques donc la réactivité.

Il nous est alors apparu judicieux de sélectionner des réactifs organiques contenant du carbone et de l'azote car ils sont susceptibles de réagir à des températures relativement peu élevées.

Compte tenu de la structure attendue pour  $C_3N_4$ -graphitique (voir le schéma ci-dessous), nous avons choisi dans un premier temps de mettre en oeuvre des molécules comportant des hétérocycles aromatiques «  $C_3N_3$  ». La réaction envisagée consiste alors en une condensation de ces hétérocycles menant à la formation de plans composant la structure de  $C_3N_4$ -graphitique. Nous nous sommes donc orientés vers les composés commerciaux de type 1,3,5 triazine trisubstituée comme la mélamine (triamino 2,4,6 triazine 1,3,5) et le chlorure de cyanuryle (trichloro 2,4,6 triazine 1,3,5). La formation des feuillets graphitiques de  $C_3N_4$  peut être alors assimilée à une condensation schématisée sur le dessin ci-dessous dans la mesure où le chlorure d'hydrogène HCl formé peut être éliminé.

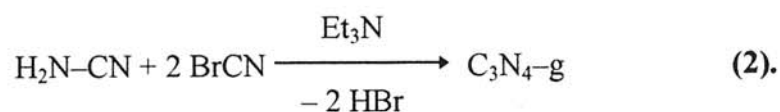


Cette réaction peut être obtenue en présence d'une base pouvant jouer également le rôle de solvant.

Nous avons choisi d'utiliser des bases peu nucléophiles afin d'éviter toutes réactions parasites entre la base et le chlorure de cyanuryle. Les bases peu nucléophiles sont des amines tertiaires plus ou moins encombrées. Les substituants masquent le doublet de l'azote qui ne peut réagir qu'avec un hydrogène. Notre choix s'est porté sur la triéthylamine  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) et l'éthyldi-isopropylamine  $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{NC}_2\text{H}_5$  ( $\text{iPr}_2\text{EtN}$ ). L'expérience nous a montré que ces deux bases sont aussi efficaces l'une que l'autre et ne diffèrent que par la solubilité de leur sel dans l'eau.  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}:\text{HCl}$  plus soluble que  $((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{N}:\text{HCl}$  pouvait donc être plus facilement éliminé par lavage.

Dans une seconde étape, nous avons retenu les nitriles substitués de type  $\text{X-CN}$  qui sont les précurseurs des 1,3,5 triazines trisubstituées de formule brute  $\text{C}_3\text{N}_3\text{X}_3$ . En effet, la cyanamide  $\text{H}_2\text{N-CN}$  peut former la mélamine  $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ , tout comme le chlorure de cyanogène  $\text{ClCN}$  qui peut conduire dans certaines conditions au chlorure de cyanuryle  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ . L'intérêt de ce choix réside dans le fait que ces molécules étant plus petites, leur diffusion doit donc être accrue. Elles pourraient ainsi mener à une meilleure organisation du réseau cristallin de  $\text{C}_3\text{N}_4$ -g. Une autre voie de synthèse en partant de ces précurseurs plus mobiles mais ne préfigurant pas la structure hexagonale, a donc été envisagée. Nous avons sélectionné la cyanamide ( $\text{H}_2\text{N-CN}$ ) et le bromure de cyanogène ( $\text{BrCN}$ ) qui contrairement au chlorure est un produit commercial et solide à température ambiante ( $\text{ClCN}$  est liquide à  $20^\circ\text{C}$ ).

La réaction entre ces deux composés, basée sur le même principe que précédemment, peut s'écrire :



#### IV.2.2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Si l'on se reporte aux schémas des réactions envisagées (1) et (2), il faut une mole de base par mole de  $\text{HCl}$  ou de  $\text{HBr}$  formé. Comme nous souhaitons que la base puisse éventuellement servir de solvant, celle-ci devait donc être introduite en excès. La proportion choisie a été au moins deux moles de base pour une mole de chlorure ou de bromure d'hydrogène.

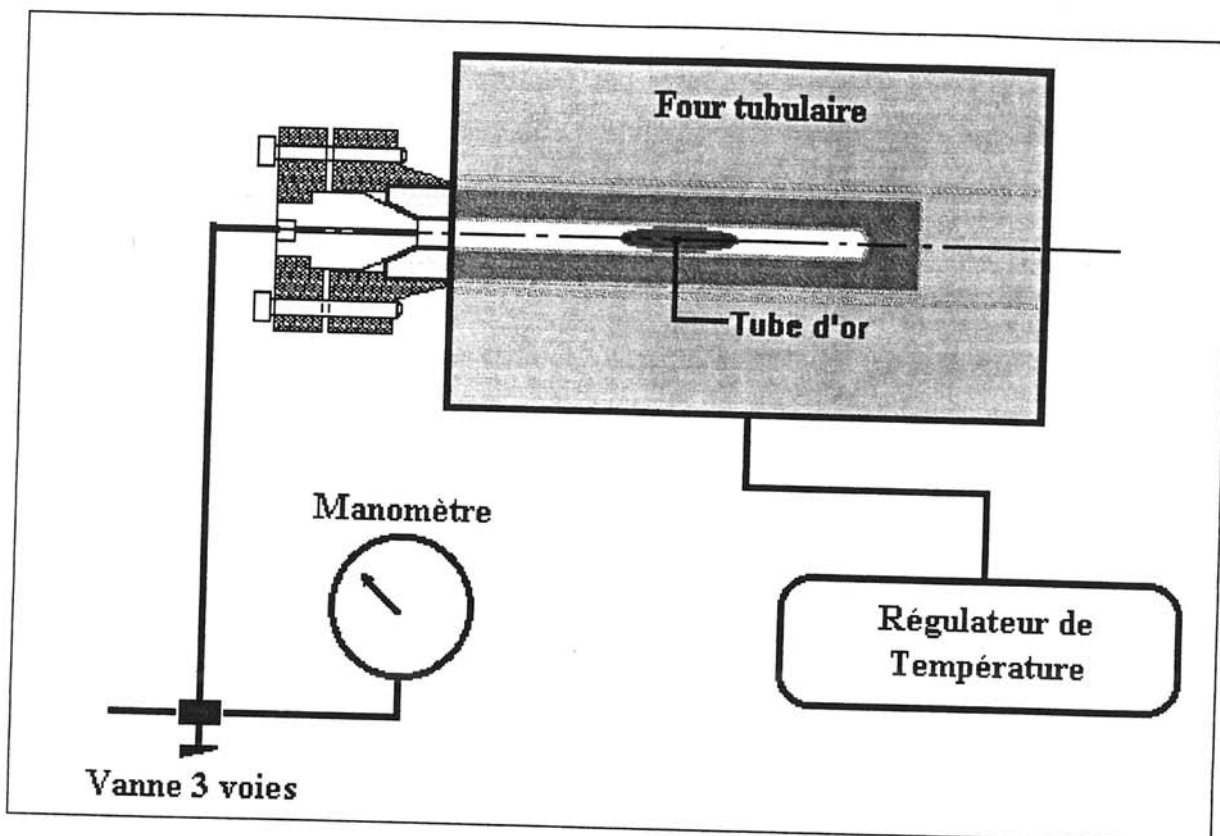


Fig. 4-1 : Schéma d'ensemble du dispositif utilisé.

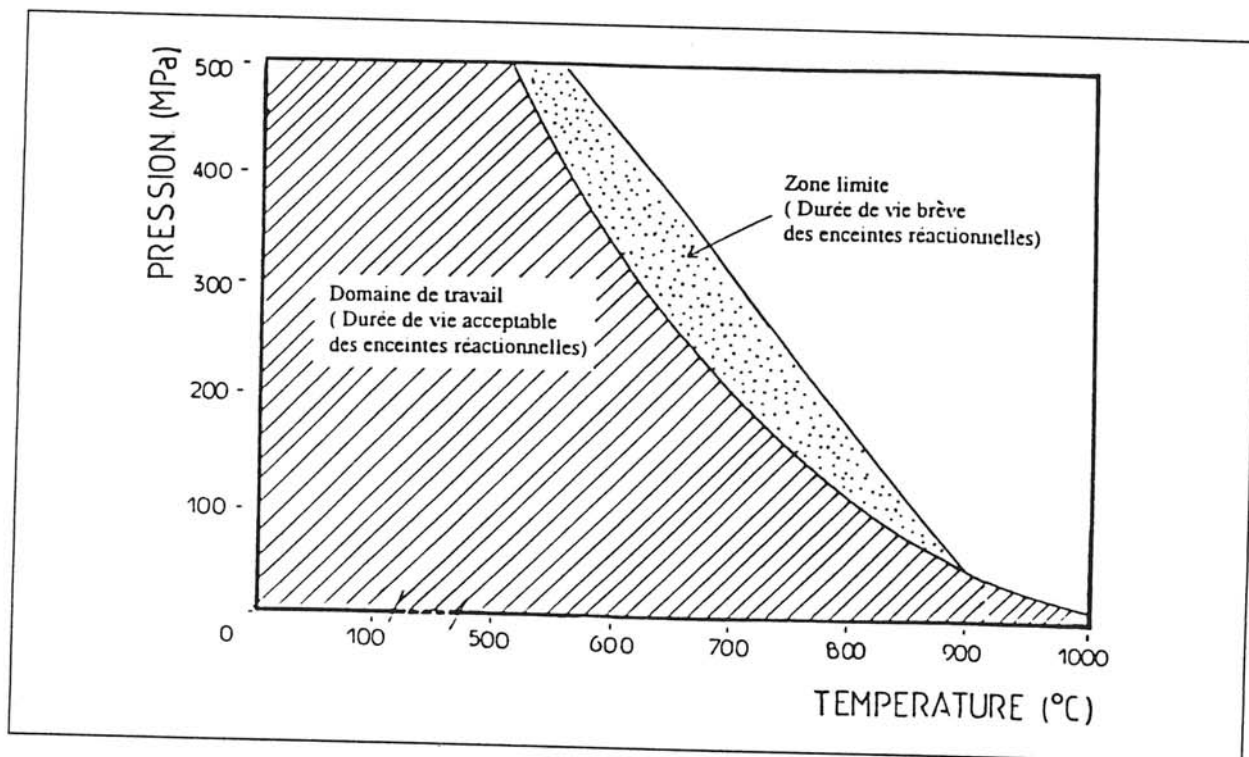


Fig. 4-2 : Diagramme P,T d'utilisation des enceintes réactionnelles.

Par ailleurs, ces bases devaient être proches de l'état supercritique. Par conséquent, les conditions opératoires devaient être compatibles d'une part avec les coordonnées critiques des bases soit  $P_c = 3\text{MPa}$ ,  $T_c = 259^\circ\text{C}$  pour la triéthylamine et  $P_c < 5\text{MPa}$ ,  $T_c = 250\text{-}300^\circ\text{C}$  pour l'éthyldi-isopropylamine, et d'autre part avec les températures caractéristiques des différents produits de départ données au tableau 4-1.

	$\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$	$\text{CN}_2\text{H}_2$	$\text{BrCN}$
$T_{\text{fusion}} (^\circ\text{C})$	*	154	45	50
$T_{\text{ébullition}} (^\circ\text{C})$	350 (décomposition)	190	140	62

**Tableau 4-1 : Températures caractéristiques des différents produits de départ à la pression atmosphérique [3].**

Les synthèses ainsi proposées ont été réalisées à l'intérieur d'un tube scellé déformable afin de transmettre la pression au contenant à la température choisie. La pression sur celui-ci est générée par un liquide (en l'occurrence l'eau) confiné dans une enceinte réactionnelle de volume constant, dont on élève la température. La pression dite autogène est directement liée à l'expansion thermique. Si pour un taux de remplissage de 100% la température n'est pas suffisante pour atteindre la pression souhaitée, il est possible de générer une pression initiale à l'aide d'une pompe à membrane. Dans le cas contraire, un moindre remplissage de l'enceinte permet de limiter et de moduler la valeur de la pression.

L'équipement disponible au laboratoire est schématisé à la figure 4-1. Il est constitué d'une enceinte réactionnelle cylindrique en alliage réfractaire à base de nickel, de cobalt et de chrome de type PER 41. La nature de cet alliage a été sélectionnée en raison du maintien d'une résistance mécanique suffisante à hautes températures permettant d'atteindre un domaine de pression assez large. La température maximale de travail est variable suivant la pression, le domaine P,T de travail est donné à la figure 4-2 pour de telles enceintes réactionnelles [4].

Le mode opératoire mis en oeuvre pour les deux voies de synthèse est identique. Les produits de départ (mélamine/chlorure de cyanuryle ou cyanamide/bromure de cyanogène) sont mélangés sous atmosphère contrôlée d'argon dans les proportions stoechiométriques puis introduits avec la base dans un tube en or. Ce métal a été retenu pour sa plasticité (permettant de transmettre la pression de l'eau à la base et aux précurseurs) et son inertie chimique. Ce



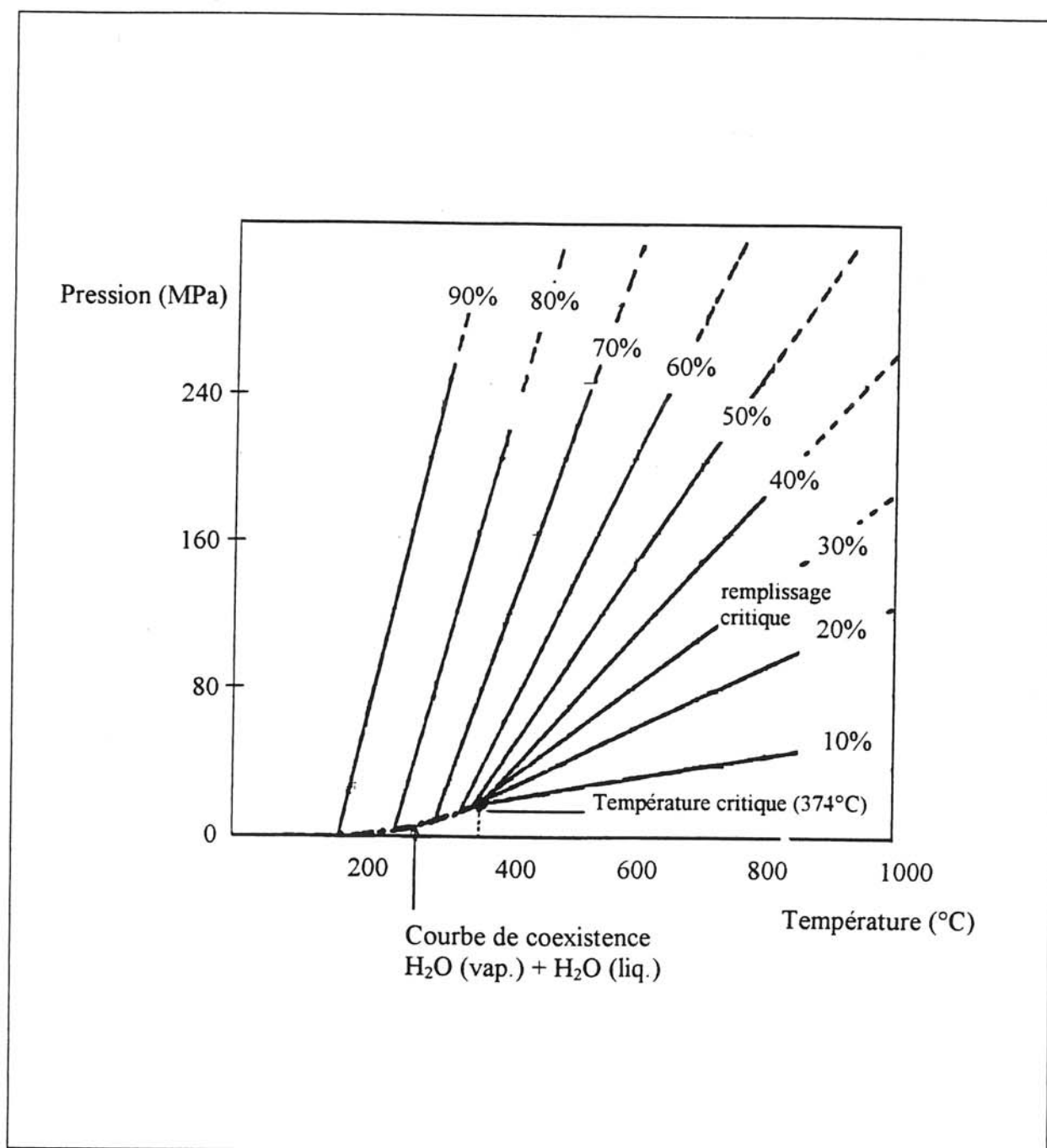


Fig. 4-3 : Evolution pour l'eau de la pression en fonction de la température et du taux de remplissage de l'enceinte [5].

tube est alors scellé afin d'assurer une parfaite isolation de son contenu vis à vis de l'eau, puis placé dans l'enceinte réactionnelle. L'eau, servant de milieu transmetteur de pression, est introduite dans l'enceinte qui est ensuite fermée par un système d'obturation cône sur cône (la différence de conicité entre cône mâle et cône femelle de l'ordre de  $1^\circ$  et la différence de résistance mécanique entre ces deux pièces assurant, au travers d'une déformation plastique, l'étanchéité).

KENNEDY [5] a défini pour l'eau pure la valeur de la pression autogène en fonction de la température pour divers taux de remplissage (Fig. 4-3). Compte tenu du fait que le domaine P,T exploré se situe entre 0-300MPa et 100–500°C, ce diagramme montre qu'il est nécessaire, pour certaines conditions opératoires (basses températures – hautes pressions) d'appliquer une pression initiale.

L'enceinte est alors placée dans un four tubulaire puis chauffée pendant plusieurs heures. L'intérieur de celle-ci est relié via l'obturateur et une vanne trois voies, à un manomètre de type Bourdon (10 à 400MPa) mesurant la pression interne et à une sortie pouvant servir à purger le circuit ou à évacuer le milieu transmetteur de pression en cas d'incident.

Après réaction, l'enceinte est refroidie par trempe à l'air puis ouverte une fois l'intérieur ramené à la pression atmosphérique par ouverture de la purge. L'étanchéité du tube d'or est contrôlée par pesée avant que celui-ci soit ouvert.

Avant toutes caractérisations, le solide obtenu est lavé à la potasse de façon à éliminer la mélamine n'ayant pas réagi, à l'eau distillée afin de dissoudre le sel de base formé, puis traité à 250°C pendant trois heures sous pression réduite d'azote afin d'éliminer l'eau et les précurseurs n'ayant pas réagi.

### **IV.2.3. OPTIMISATIONS DES CONDITIONS OPERATOIRES**

Dans un premier temps, nous avons cherché à déterminer les conditions optimales en pression et température menant à la synthèse d'un produit le plus proche de  $C_3N_4$ -g. Pour cela, nous avons effectué une série d'essais pour chacun des deux types de réaction, dans un domaine de pression compris entre 120 et 270MPa, et un domaine de température compris entre 100 et 500°C. Ces conditions ont été maintenues durant 18 heures. Tous les produits obtenus après lavage ont été analysés par diffraction des rayons X et microsonde électronique (Annexes I, VI).

Echantillon	Solvant	T (°C)	P (MPa)	t (h)	Diffraction des rayons X		Dosage (%at.) C:% N:% O:%
					d (Å)	LMH (°)	
(1)-1	Et <sub>3</sub> N	100	145	18	3,26	2,5	C:38 N:60 O:2
(1)-2	Et <sub>3</sub> N	150	145	18	3,28	4,0	C:39 N:57 O:4
(1)-3	Et <sub>3</sub> N	250	140	18	3,29	3,0	C:44 N:52 O:4
(1)-4	Et <sub>3</sub> N	300	145	18	3,61	8,0	C:43 N:55 O:2
(1)-5	Et <sub>3</sub> N	350	145	18	3,35	2,0	C:50 N:48 O:2
(1)-6	Et <sub>3</sub> N	500	140	18	3,33	1,0	C:68 N:29 O:3
(1)-7	Et <sub>3</sub> N	250	120	18	3,30	2,5	C:44 N:51 O:5
(1)-8	Et <sub>3</sub> N	300	270	18	3,30	1,5	C:48 N:50 O:2
(1)-9	iPr <sub>2</sub> EtN	150	130	18	3,35	1,0	C:35 N:60 O:5
(1)-10	iPr <sub>2</sub> EtN	250	150	18	3,26	3,0	C:40 N:59 O:1
(1)-11	iPr <sub>2</sub> EtN	350	150	18	3,27	1,5	C:51 N:48 O:1
(1)-12	iPr <sub>2</sub> EtN	250	240	18	3,30	4,0	C:36 N:63 O:1
(1)-13	iPr <sub>2</sub> EtN	500	270	18	3,29	2,0	C:63 N:35 O:2

Tableau 4-2 : Conditions opératoires et résultats des essais de synthèse de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g à partir de C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>.

Echantillon	Solvant	T (°C)	P (MPa)	t (h)	Diffraction des rayons X		Dosage (%at.) C:% N:% O:%
					d (Å)	LMH (°)	
(2)-1	Et <sub>3</sub> N	150	130	18	3,28	3,0	C:35 N:60 O:5
(2)-2	Et <sub>3</sub> N	200	145	18	3,30	2,5	C:41 N:55 O:4
(2)-3	Et <sub>3</sub> N	250	130	18	3,27	1,0	C:41 N:56 O:3

Tableau 4-3 : Conditions opératoires et résultats des essais de synthèse de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g à partir de CN<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et BrCN.

### **IV.2.3.1. Voie de synthèse impliquant la mélamine et le chlorure de cyanuryle**

Les conditions de pression et de température ainsi que les résultats issus des deux types d'analyses précitées sont rassemblés au tableau 4-2.

Dans tous les cas, l'analyse par diffraction des rayons X montre la présence d'une seule raie de largeur à mi-hauteur (LMH) comprise entre  $1^\circ$  et  $8^\circ$  correspondant à une distance réticulaire moyenne de  $3,30\text{\AA}$ . Ceci révèle donc la formation d'une phase de structure bidimensionnelle mal cristallisée.

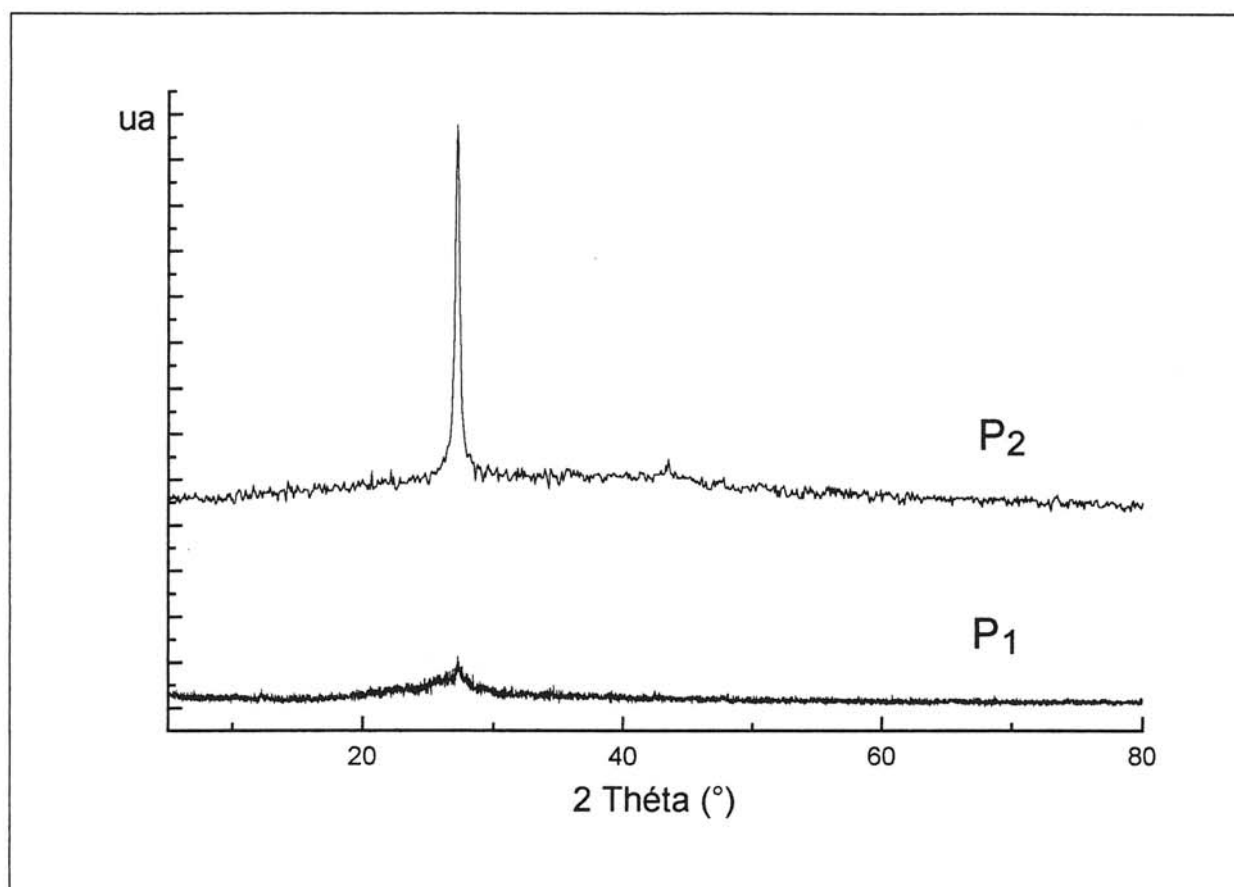
L'analyse par microsonde électronique nous a permis de doser les éléments éventuellement présents comme C, N, O, Br et Cl mais non l'hydrogène qui est beaucoup trop léger. Nous n'avons trouvé le chlore et le brome qu'à l'état de traces (% at. < 1). En revanche, suivant les conditions retenues, le rapport C/N varie dans d'assez larges proportions : 0,68 - 1,80. L'oxygène est toujours observé mais dans des proportions atomiques au maximum égales à 5%. Sa présence peut s'expliquer par les différents lavages (KOH, H<sub>2</sub>O) induisant une absorption à la surface des échantillons très divisés. Nous avons en effet observé par microsonde électronique que la teneur atomique en oxygène pouvait atteindre 30% pour des échantillons laissés à l'air pendant plusieurs jours.

Comme on peut le noter au tableau 4-2, pour une pression fixée à  $140 \pm 5\text{MPa}$ , l'augmentation de la température de  $100$  à  $500^\circ\text{C}$  entraîne une diminution notable de la teneur en azote. Le rapport C/N est proche de 0,75 pour une température comprise entre  $250$  et  $300^\circ\text{C}$ . Pour ces températures, la composition en carbone et azote est peu sensible à une variation de la pression entre  $120$  et  $270\text{MPa}$ . Le produit, présentant le rapport C/N le plus proche de 0,75 (correspondant à C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ainsi que le diffractogramme le mieux défini (Fig. 4-4), a été préparé à  $P = 140\text{MPa}$  et  $T = 250^\circ\text{C}$ . Nous avons donc retenu ces conditions expérimentales.

Les résultats obtenus avec l'éthyldi-isopropylamine conduisent aux mêmes conclusions (Tableau 4-2). Cependant, le sel de la triéthylamine formé au cours de la condensation étant le plus soluble, nous avons par la suite utilisé cette base.

### **IV.2.3.2. Voie de synthèse impliquant la cyanamide et le bromure de cyanogène**

Dans ce cas, sous  $130\text{MPa}$  et  $250^\circ\text{C}$ , nous avons observé un produit mieux cristallisé que dans le cas précédent dont la distance réticulaire correspondant au pic de diffraction est



**Fig. 4-4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons :**  
**P1 (mélamine + chlorure de cyanuryle, P=140MPa, T=250°C),**  
**P2 (cyanamide + bromure de cyanogène, P=130MPa, T=250°C).**

3,27Å (Fig. 4-4) et qui présente un rapport C/N égal à 0,73 très proche de celui attendu pour C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Tableau 4-3).

Dans ce qui suit, nous noterons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> les deux échantillons obtenus à partir des deux réactions suivantes :



#### IV.2.4. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

##### IV.2.4.1. Analyses élémentaires

Ces analyses, réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison, ont pour but, d'une part de vérifier les résultats obtenus par microsonde électronique, et d'autre part de déterminer la quantité d'hydrogène éventuellement présent. Les résultats sont rassemblés au tableau 4-4.

Echantillon	C (%at.)	N (%at.)	H (%at.)	O (%at.)	Autres(%at.)
P <sub>1</sub>	27,0±0,3	32,9±0,3	37,5±5,0	2,1±0,3	Cl : 0,4
P <sub>2</sub>	33,6±0,3	35,9±0,3	27,8±5,0	1,9±0,3	Br : 0,5

**Tableau 4-4 : Dosage chimique des deux échantillons sélectionnés.**

Les valeurs du rapport de la concentration en carbone sur celle en azote sont proches de celles résultant de l'analyse par microsonde électronique, on notera cependant que l'échantillon P<sub>2</sub> est plus riche en carbone. Le faible pourcentage des éléments comme le chlore ou le brome atteste de l'efficacité des lavages après réaction.

On observe que l'hydrogène est présent en assez grande quantité. La mélamine ayant été éliminée par lavage, l'hydrogène mis en évidence ne peut qu'appartenir qu'au(x) produit(s) de réaction ou éventuellement à l'eau adsorbée en surface des microcristallites. Les analyses physico-chimiques qui suivent ont pour objectifs de mieux caractériser P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>.

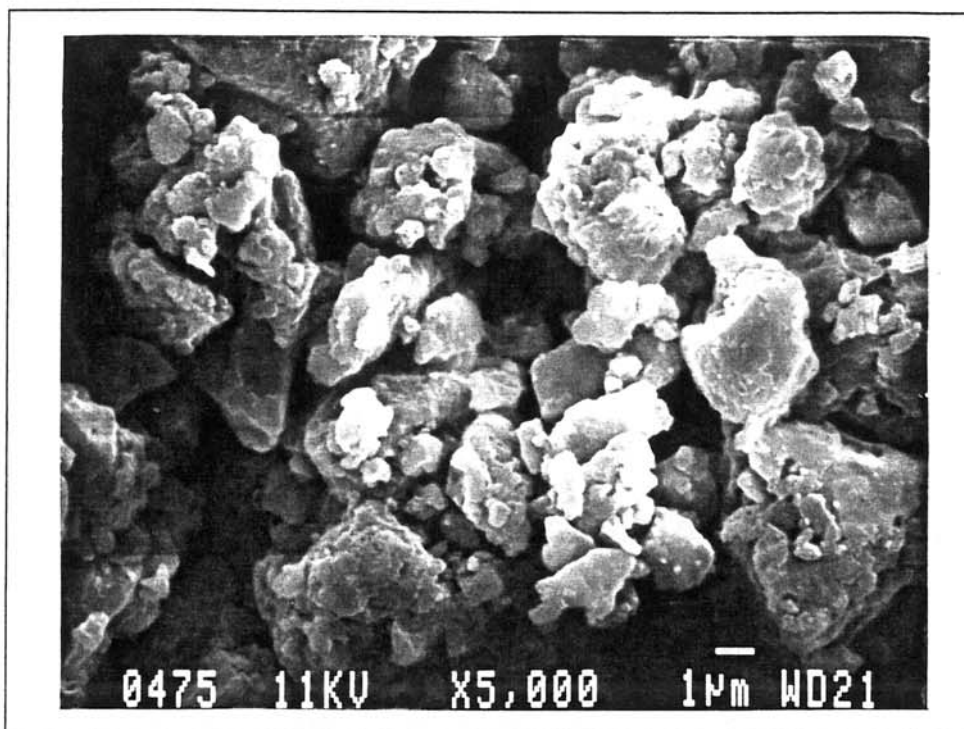


Fig. 4-5 a : Cliché MEB de l'échantillon P1.

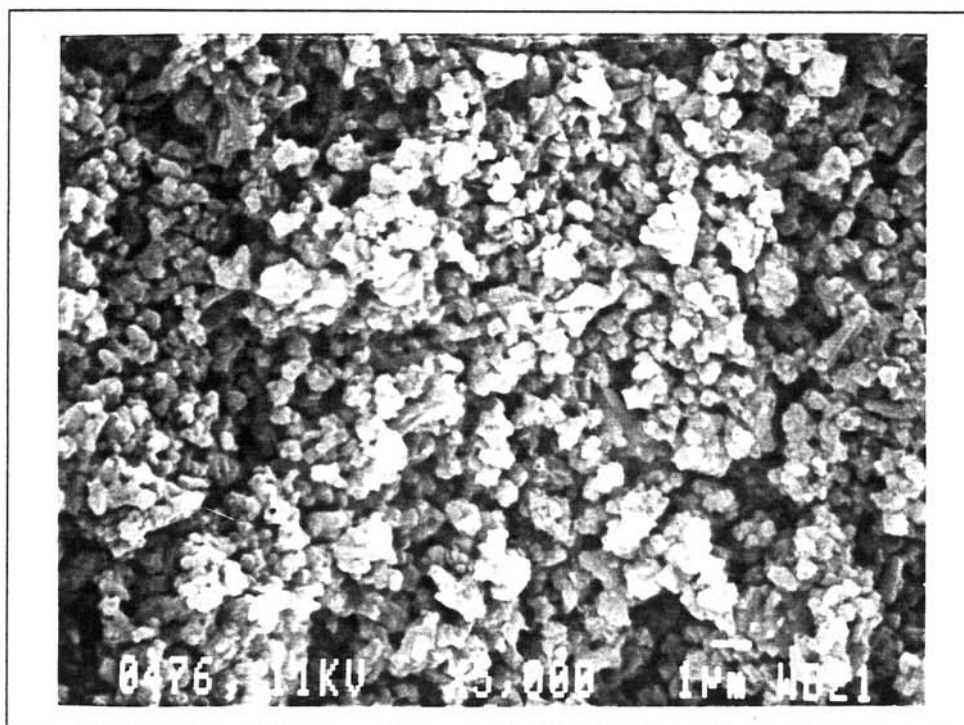


Fig. 4-5 b : Cliché MEB de l'échantillon P2.



### **IV.2.4.2. La microscopie électronique**

#### **IV.2.4.2.1. La microscopie électronique à balayage**

Les clichés obtenus en microscopie électronique à balayage (Annexe IV) des échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> sont respectivement présentés aux figures 4-5 a et 4-5 b.

Les grains de l'échantillon P<sub>1</sub> sont assez inhomogènes en taille et en morphologie. La dimension de ceux-ci est comprise entre 5 et 0,5µm. Les plus petits sont de forme arrondie alors que les plus gros présentent des plaquettes caractéristiques d'une structure bidimensionnelle.

L'échantillon P<sub>2</sub> est composé essentiellement de grains de petites tailles (< 1µm) de forme homogène.

Dans les deux cas, il est difficile de déterminer si les produits obtenus comportent une seule phase cristallisée de type graphitique ou si elle est accompagnée de phase(s) amorphe(s). Il est cependant intéressant de souligner qu'étant donné la faible taille des grains, la surface spécifique importante qui en découle est susceptible de favoriser l'adsorption d'eau.

#### **IV.2.4.2.2. La microscopie électronique en transmission**

Pour cette étude, seul l'échantillon P<sub>2</sub> a été retenu (Annexe V). Il s'est cependant avéré impossible de l'étudier, le produit s'amorphisant presque instantanément sous l'impact du faisceau d'électrons.

### **IV.2.4.3. La spectroscopie infrarouge**

Cette technique d'analyse (Annexe II) est susceptible d'identifier certaines des liaisons présentes au sein de l'échantillon étudié. Pour cette étude, 1mg de P<sub>1</sub> et de P<sub>2</sub> ont été chacun mélangé à 200mg de KBr sec afin de réaliser une pastille. Les spectres infrarouge des deux échantillons sont présentés à la figure 4-6.

Ces spectres sont proches dans la mesure où ils présentent deux bandes principales assez larges : l'une entre 3100 et 3400cm<sup>-1</sup>, l'autre entre 1300 et 1650cm<sup>-1</sup> comportant trois minima.

La première bande est caractéristique des liaisons N-H [6]. Le fait que cette bande pour l'échantillon P<sub>1</sub> soit plus intense que pour l'échantillon P<sub>2</sub> suggère que la quantité d'hydrogène lié à l'azote est plus importante pour P<sub>1</sub>. La bande d'absorption à 1450cm<sup>-1</sup> confirme la présence de liaisons N-H mais peut également être caractéristique de liaisons C-H.



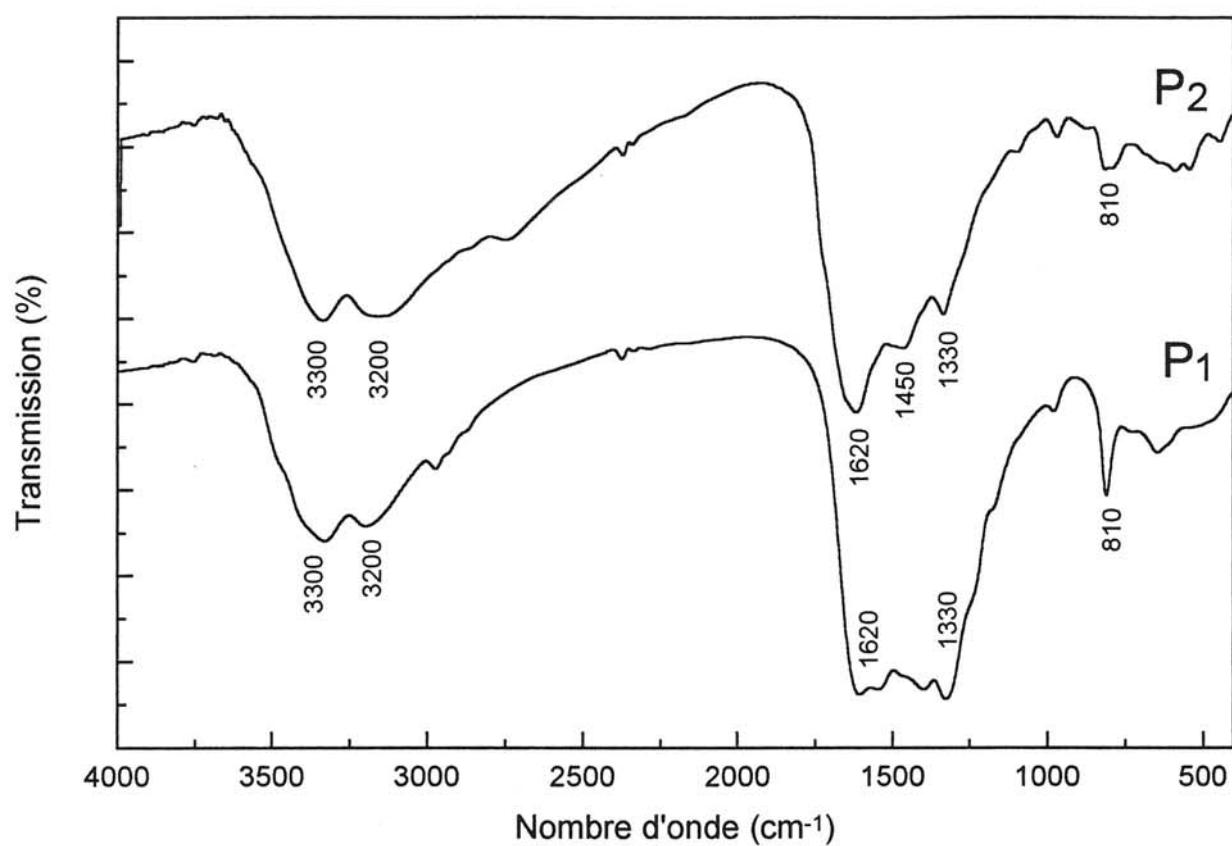


Fig. 4-6 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons P1 et P2.

L'autre bande d'absorption ( $1300\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ ) comporte deux principaux minima situés à  $1620\text{cm}^{-1}$  et  $1330\text{cm}^{-1}$ . Ces fréquences correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons entre un carbone hybridé  $sp^2$  et un élément de nature différente dans une structure de type graphite [7]. En effet, seules les vibrations impliquant une variation du moment dipolaire sont actives en infrarouge. C'est ainsi que dans le cas du graphite uniquement constitué de carbone, ces bandes sont interdites alors que le spectre d'absorption infrarouge d'un composé bi-élémentaire de structure graphitique comme BN-h présente plusieurs bandes d'absorption dont l'une à  $1367\text{cm}^{-1}$  et l'autre à  $1610\text{cm}^{-1}$  relatives au mode d'élongation  $E_{1u}$ . Ces deux absorptions sont également observées dans le cas du chlorure de cyanuryle ( $1500\text{cm}^{-1}$ ,  $1270\text{cm}^{-1}$ ) formé d'un hétérocycle  $C_3N_3$ . Compte tenu de la force des liaisons, la bande située à  $1620\text{cm}^{-1}$  est attribuable aux liaisons  $C=N$  tandis que celle à  $1330\text{cm}^{-1}$  l'est aux liaisons  $C-N$ . La présence d'hétérocycles aromatiques semble en outre être confirmée par la présence dans les deux cas d'un pic à  $810\text{cm}^{-1}$ .

Ces bandes sont donc dues à la présence de liaisons carbone-azote au sein d'un réseau de type graphitique. Le fait qu'elles soient mieux définies dans le cas de  $P_2$  traduit une meilleure organisation du réseau graphitique. Ce résultat est en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X.

L'absence de bande d'absorption à  $2200\text{cm}^{-1}$  montre que les deux échantillons ne comportent pas de liaisons  $C\equiv N$  [8].

#### **IV.2.4.4. Analyse thermogravimétrique**

La stabilité thermique des échantillons  $P_1$  et  $P_2$  a été étudiée par analyse thermogravimétrique (Annexe X) jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  à raison d'une variation thermique de  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous une pression d'une atmosphère d'argon de qualité N56.

Les thermogrammes obtenus sont présentés à la figure 4-7. Ceux-ci sont analogues, ils comportent deux principaux points d'inflexion : le premier à  $380^\circ\text{C}$  pour  $P_1$  ou  $350^\circ\text{C}$  pour  $P_2$  et le second à  $610^\circ\text{C}$  dans les deux cas.

L'analyse par microsonde électronique et diffraction des rayons X du résidu de décomposition montre dans les deux cas qu'il s'agit de carbone graphitique mal cristallisé. On note que la perte de masse plus élevée pour  $P_1$  que pour  $P_2$  révèle la formation plus importante d'espèces carbonées volatiles pour le premier échantillon.

Conjointement à l'analyse thermogravimétrique, nous avons effectué un suivi qualitatif des espèces partantes par spectrométrie de masse dans le cas de l'échantillon  $P_2$ . Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 4-8.

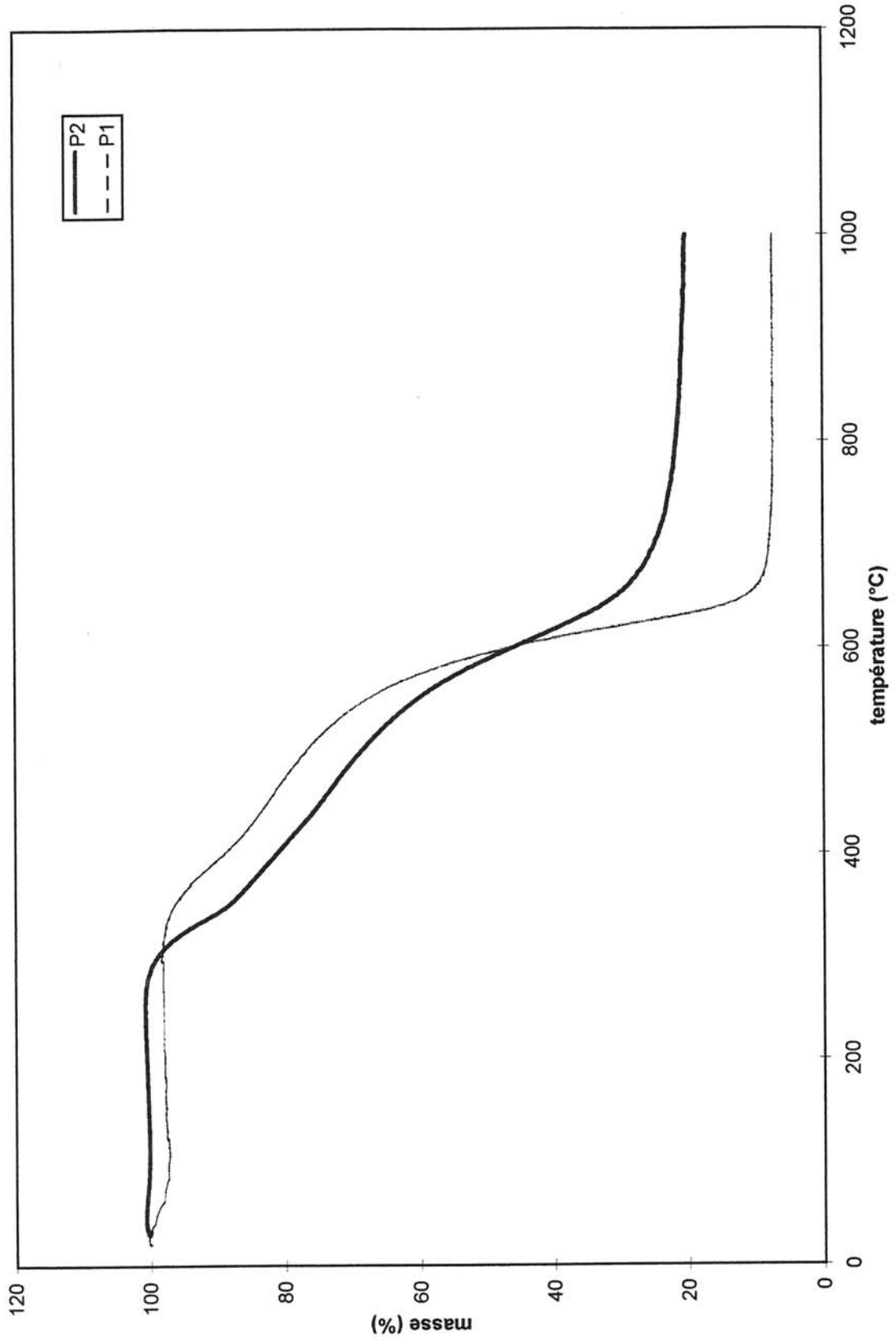


Fig. 4-7 : Thermogrammes de P<sub>1</sub> et de P<sub>2</sub> ainsi que les diagrammes de diffraction des rayons X pour P<sub>2</sub> à différentes températures.

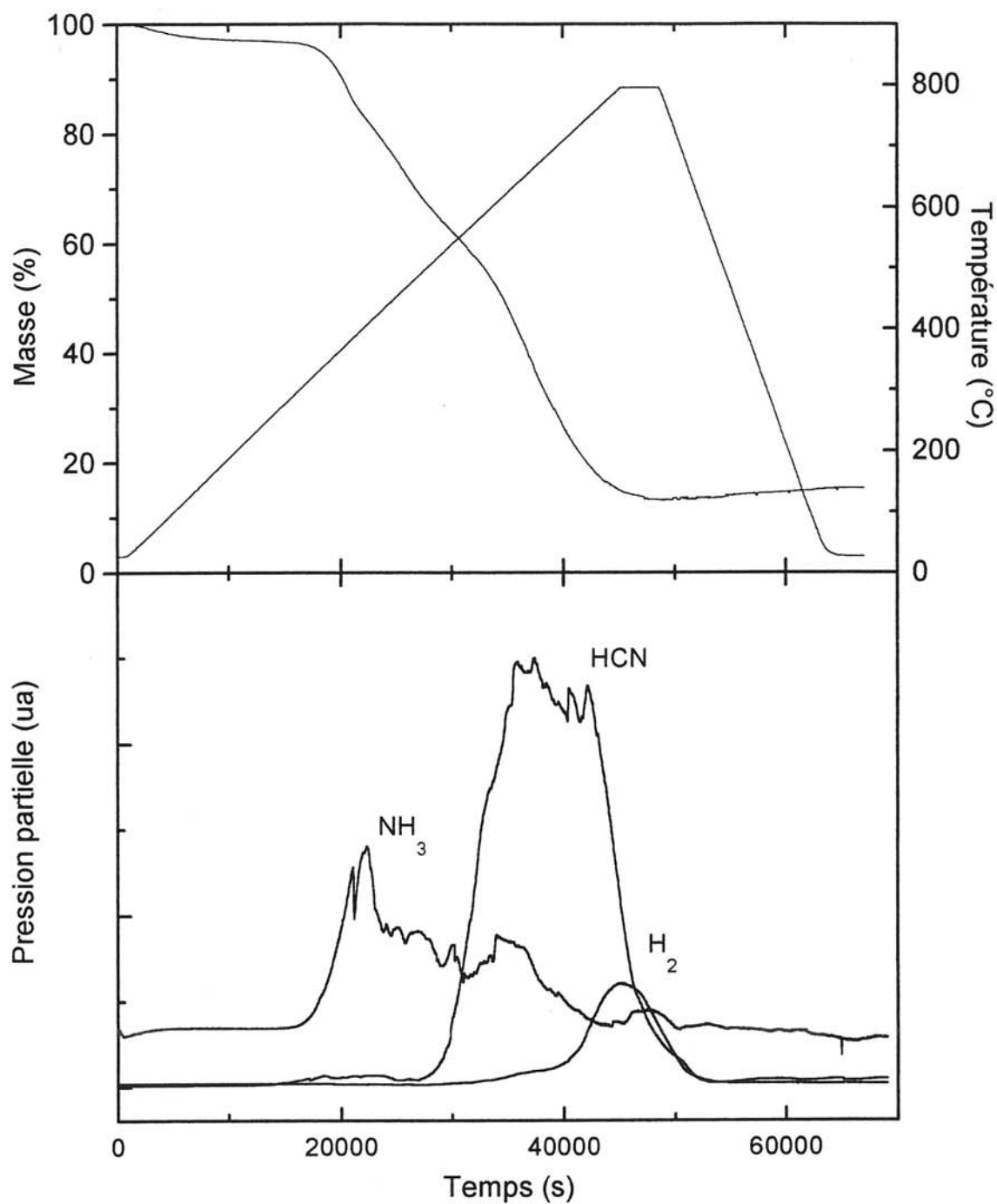


Fig. 4-8 : Thermogramme de l'échantillon P2 et résultats de l'analyse par spectrométrie de masse des espèces partantes.

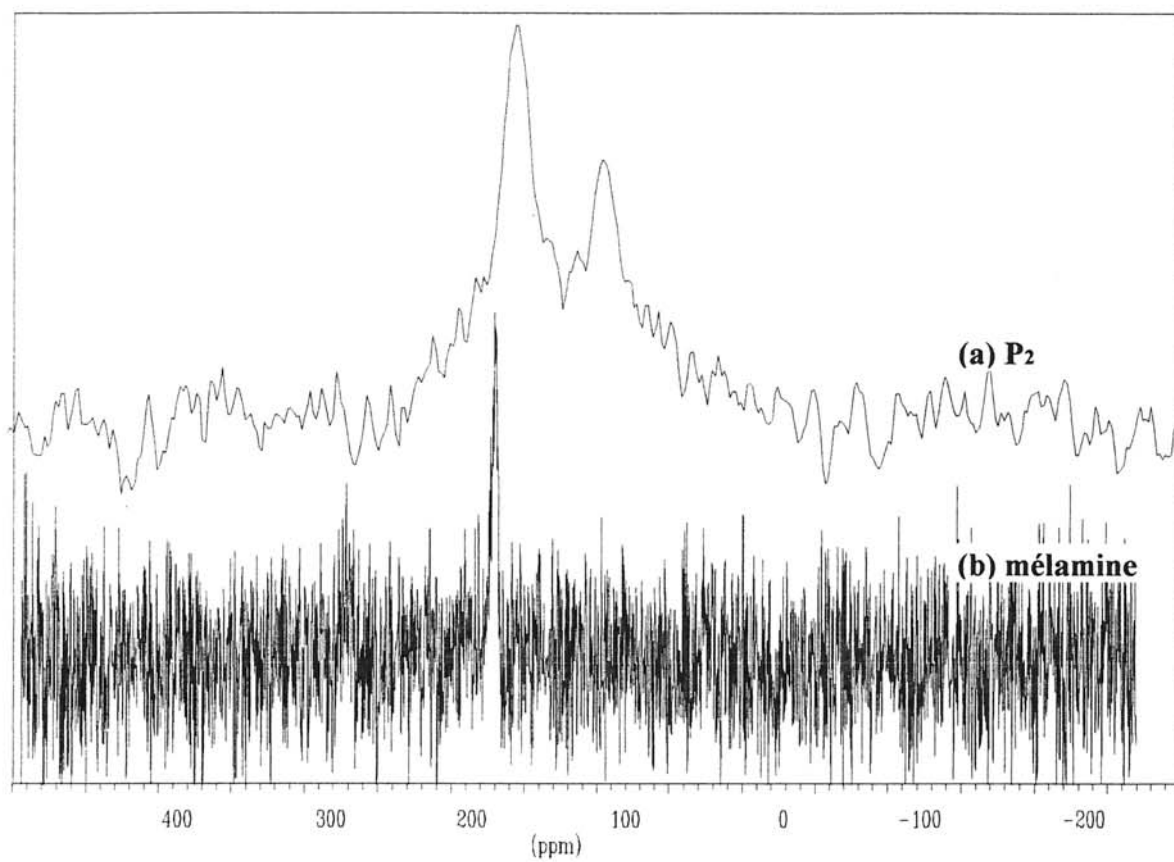


Fig. 4-9 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de (a) l'échantillon P2 et de (b) la mélamine.

L'ammoniac apparaît entre 300°C et 700°C. On note l'existence de deux maxima, le premier à 350°C correspondant au premier point d'inflexion du thermogramme, le second moins intense se situe à 650°C. Ces deux départs d'ammoniac doivent avoir des origines différentes. La même étude réalisée pour la mélamine révèle un seul départ d'ammoniac à la même température (350°C). On est donc conduit à penser que le premier point d'inflexion correspondrait, comme pour la mélamine, à la décomposition de groupements  $\text{NH}_2$ .

Deux analyses par diffraction des rayons X réalisées à 300°C et 400°C (Fig. 4-7) montrent une diminution de l'état de cristallinité de  $\text{P}_2$  tendant à prouver ainsi que la phase graphitique comporte des groupements  $\text{NH}_2$ .

L'analyse par spectrométrie de masse révèle la formation de cyanure d'hydrogène à partir de 530°C. Ce départ, qui correspond au second point d'inflexion, engendre une perte de masse relativement importante proche de 50%. On note également le départ d'hydrogène à partir de 750°C difficile à expliquer à ce niveau de notre étude.

#### **IV.2.4.5. La Résonance Magnétique Nucléaire du $^{13}\text{C}$**

Cette technique non destructrice apporte des informations sur l'environnement atomique du carbone. Cette analyse est cependant délicate car l'abondance naturelle du carbone  $^{13}\text{C}$  est faible (1,11%) et les noyaux  $^{13}\text{C}$  ont un temps de relaxation très long.

L'acquisition des spectres a été réalisée dans les conditions citées à l'annexe VII. Seul l'échantillon  $\text{P}_2$  dont le spectre est représenté à la figure 4-9 a été étudié. Le spectre de la mélamine a également été reporté sur cette figure pour comparaison, d'une part car la mélamine est un des produits de départ, mais surtout pour confirmer le déplacement chimique correspondant aux atomes de carbone de type aromatique liés à des atomes d'azote.

Le spectre de la mélamine comporte un pic très fin dont le déplacement chimique, égal à 180ppm correspond, selon la littérature [9], à un déplacement caractéristique des atomes de carbone de type aromatique. Le spectre de  $\text{P}_2$  présente un pic plus large que le précédent à 170ppm prouvant ainsi la présence d'atomes de carbone de type aromatique.

On observe également un second pic d'intensité plus faible à 100ppm ; ce déplacement chimique correspond aux atomes de carbone de type aliphatique.

L'échantillon  $\text{P}_2$  comporte donc deux types de carbone, l'un majoritaire de type aromatique, l'autre de type aliphatique.

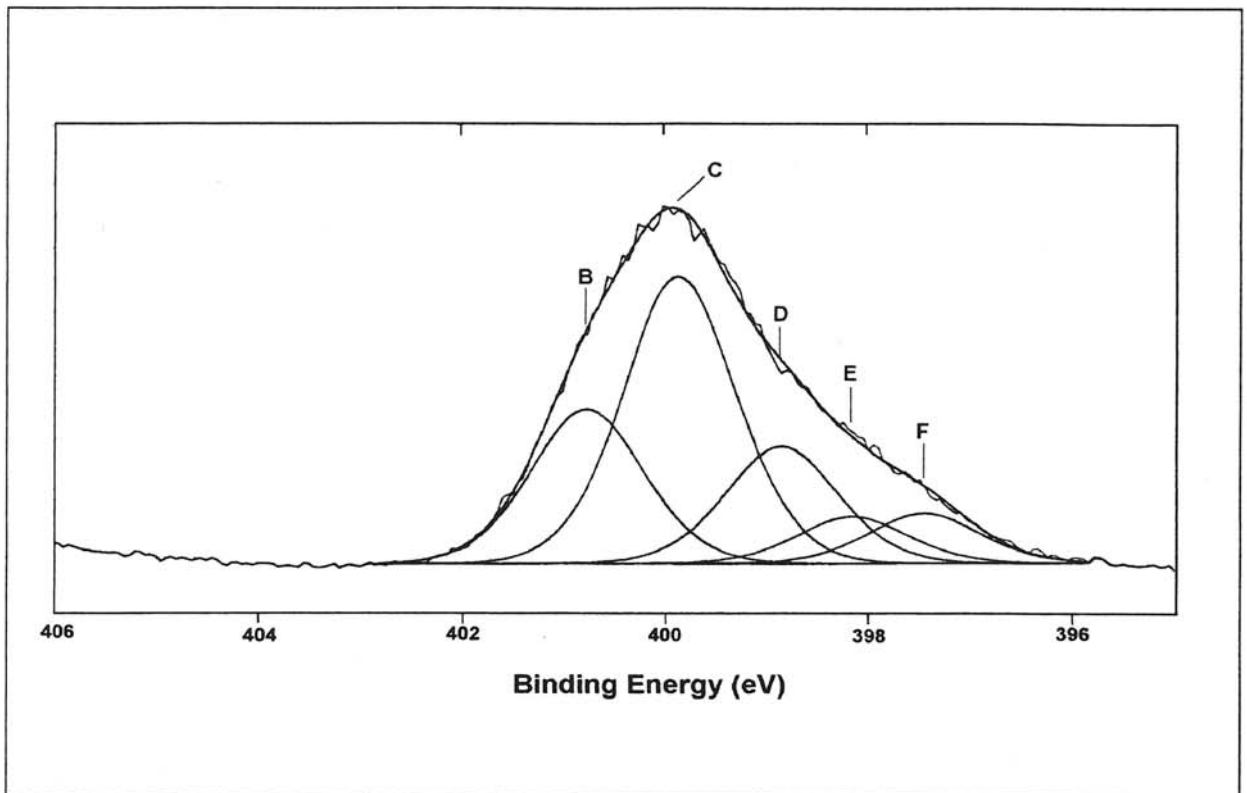


Fig. 4-10 a : Spectre N1s de la mélamine.

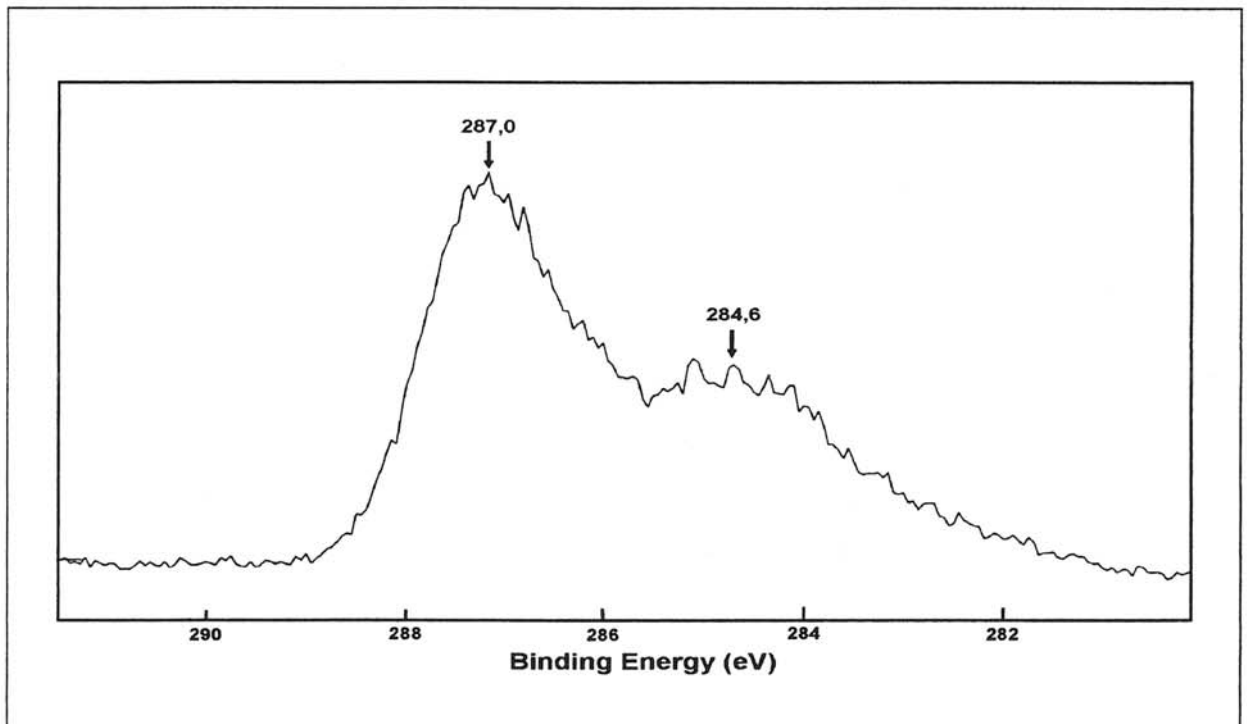


Fig. 4-10 b : Spectre C1s de la mélamine.

#### **IV.2.4.6. La spectrométrie de photoélectrons X**

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) permet de déterminer entre autre la nature des liaisons chimiques au sein d'un composé. Toutefois, comme nous l'avons souligné à l'annexe VIII, cette technique ne prend en compte que la région proche de la surface. L'épaisseur de la zone analysée faisant au maximum 5nm, les signaux correspondants aux espèces adsorbées sont alors exaltés. C'est le cas pour le carbone de pollution, systématiquement présent en surface dont le signal est localisé à 284,6eV [10].

Dans le cas des composés carbonitrurés, l'analyse des attributions faites par différents auteurs lors de l'étude de couches minces, révèle une grande diversité dans les attributions des signaux. Ceci est dû en partie à la sensibilité de cette technique, à la résistivité et à la stabilité des échantillons sous irradiation.

Nous avons donc été amenés à analyser un composé de référence : la mélamine. Les spectres des photoélectrons N1s de l'azote et C1s du carbone sont donnés aux figures 4-10 a et 4-10 b. Afin d'obtenir une détermination précise des énergies ainsi que la contribution de chaque type d'environnement, le signal a été dessommé.

Le spectre C1s révèle un pic à  $E = 287,0\text{eV}$  attribuable aux atomes de carbone des hétérocycles en plus du signal à 284,6eV caractéristique du carbone de pollution adsorbé.

Le spectre N1s présente cinq bandes différentes. Celle à 401,2eV (B) correspond à un environnement de l'azote comportant de l'oxygène [11] ou à du diazote ( $\text{N}_2$ ) adsorbé. La bande la plus importante (C) se situe à 400,3eV. Selon certains auteurs, cette énergie correspond à l'environnement de l'azote dans la pyridine c'est à dire au sein d'un cycle aromatique ( $E = 399,8\text{eV}$  [12], d'autres évaluent le signal N1s caractéristique de la pyridine à 398,7eV en soulignant que cette valeur augmente lorsque l'azote se trouve au sein des plans de graphène [13]. Nous attribuerons donc cette bande aux trois atomes d'azote équivalents des hétérocycles. Les trois dernières bandes (D, E, F) correspondent aux atomes d'azote de type amine. Les liaisons N-H étant mal définies du fait des interactions entre molécules, l'environnement de l'azote l'est également par voie de conséquence. Dès lors, ayant imposé la largeur à mi-hauteur des produits de dessommation à 1,45eV, trois bandes sont nécessaires pour rendre compte du signal de l'azote dans ce type d'environnement.

Du fait de l'importance du signal de pollution pour le carbone, nous ne retiendrons que le spectre N1s de l'azote pour l'étude des échantillons.

Les spectres N1s obtenus pour les échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> sont présentés à la figure 4-11. On note l'affinement du signal obtenu pour P<sub>2</sub> par rapport à celui de P<sub>1</sub>. Ceci traduit une meilleure définition déjà observée lors des précédentes analyses (diffraction des rayons X).



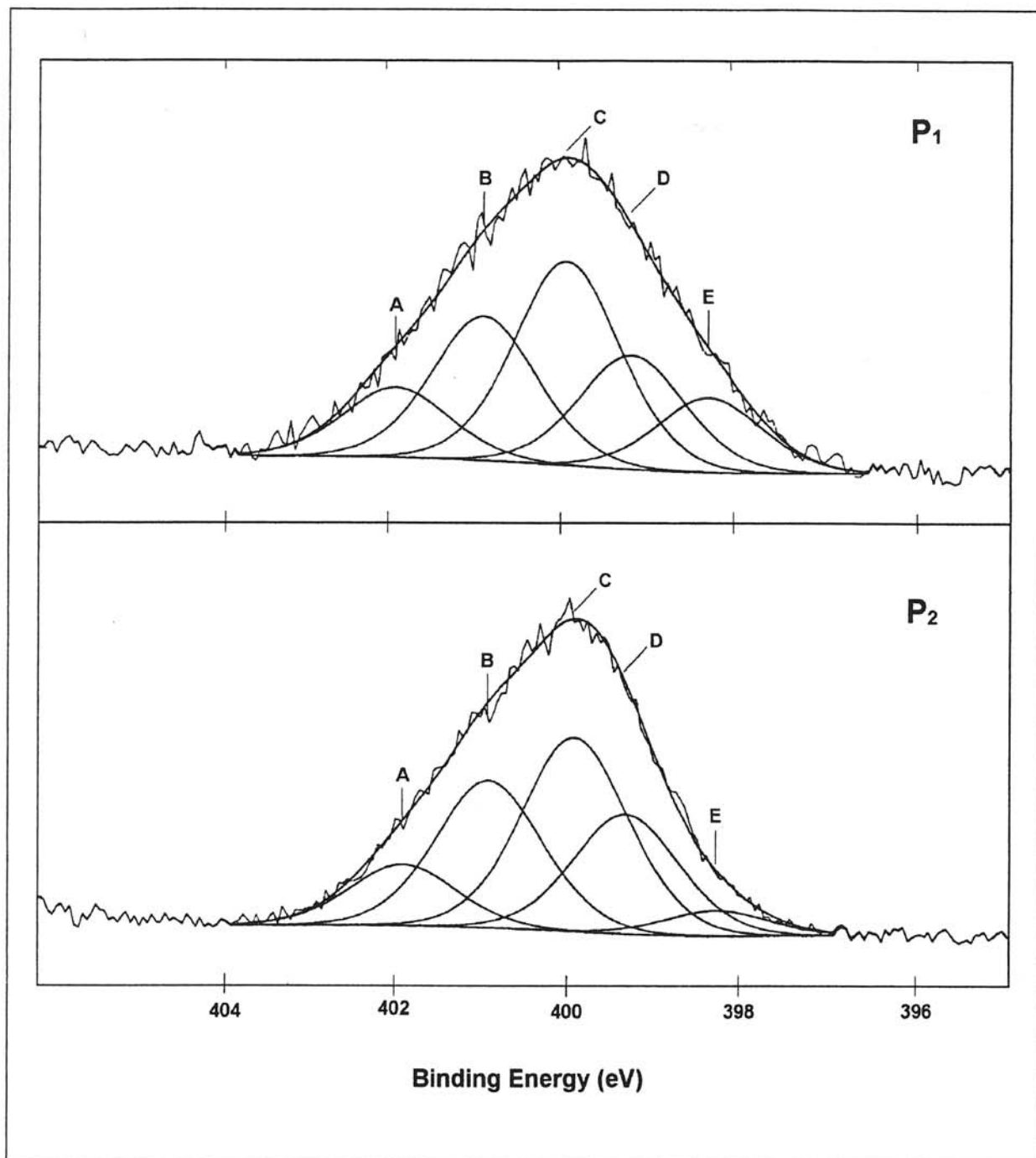


Fig. 4-11 : Spectres N1s des échantillons  $P_1$  et  $P_2$ .

Pour rendre compte des liaisons azote-oxygène, il a fallu introduire deux pics distincts A et B dont les énergies, respectivement 401,9eV et 400,8eV sont identiques dans les deux spectres. La présence d'oxygène plus importante ici que dans le cas de la mélamine peut trouver son origine dans les différents lavages (KOH, H<sub>2</sub>O) qu'ont subi P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>.

Par analogie avec la mélamine, le pic C situé à 399,9eV est attribué à l'azote au sein d'hétérocycles, tandis que les pics D et E (399,2eV et 398,3eV) correspondent aux atomes azote de type amine R<sub>3</sub>N, R<sub>2</sub>NH et RNH<sub>2</sub>. Selon la littérature [14], l'énergie des électrons N1s de l'azote dans ces trois environnements est proche. Cependant, le radical R étant dans notre cas des hétérocycles aromatiques, la charge formelle de l'azote dans R<sub>3</sub>N est plus positive que celle dans R<sub>2</sub>NH et à fortiori dans RNH<sub>2</sub>. Par conséquent, la contribution de l'azote de type R<sub>3</sub>N pour le pic D (environnement attendu pour C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g) doit être majoritaire. Cette attribution est confortée par le fait que le pic E plutôt attribué à chaque azote lié à un ou deux atomes d'hydrogène est moins intense pour P<sub>2</sub> que pour P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> comportant moins d'hydrogène selon le dosage chimique.

La spectrométrie des photoélectrons X met en évidence deux types d'environnements de l'azote : un de type « aromatique » et un de type « amine » pouvant comporter de l'hydrogène ; cette technique confirme donc la présence d'hydrogène lié à l'azote.

#### IV.2.4.7. Conclusions

Les analyses par diffraction des rayons X des deux échantillons obtenus par synthèse solvothermale à partir des mélanges mélamine-chlorure de cyanuryle (P<sub>1</sub>) et cyanamide-bromure de cyanogène (P<sub>2</sub>) ont permis de mettre en évidence la formation d'une phase bidimensionnelle de structure graphitique dont la distance interplanaire est environ  $3,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . L'échantillon P<sub>2</sub> étant mieux défini, son étude a été plus approfondie ; la discussion portera donc essentiellement sur cet échantillon.

Les analyses élémentaires (microsonde électronique, dosage chimique) aboutissent à la formule brute : «  $C_{0,34}N_{0,36}H_{0,28}O_{0,02}Br_{0,005}$  ».

Les échantillons ayant été lavés à la potasse puis séchés à 250°C sous pression réduite, la présence de produits de départ (mélamine,...) est exclue.

La spectrométrie d'absorption infrarouge révèle la présence d'entités NH et/ou NH<sub>2</sub>. Cette étude montre par ailleurs, la présence de liaisons C-N et C=N au sein de cycles aromatiques.

La spectrométrie des photoélectrons X confirme la présence de liaisons carbone-azote et azote-hydrogène. De plus, il apparaît nettement que le nombre de liaisons azote-hydrogène est plus faible pour P<sub>2</sub> que pour P<sub>1</sub> et la mélamine.

Par ailleurs, le spectre RMN <sup>13</sup>C montre que P<sub>2</sub> comporte des atomes de carbone de type aromatique ainsi que des atomes de carbone de type aliphatique.

La figure 4-12 propose deux possibilités d'arrangements des groupements de types NH<sub>x</sub> au sein d'une structure graphitique carbonitrurée.

Compte tenu des précédentes analyses et si l'on exclut la présence d'oxygène et de brome, deux cas extrêmes peuvent être envisagés :

- ♦ l'un ne comportant que des groupements NH : «  $C_{0,34}N_{0,08}(NH)_{0,28}$  »,
- ♦ l'autre ne comportant que des groupements NH<sub>2</sub> : «  $C_{0,34}N_{0,22}(NH_2)_{0,14}$  ».

La première hypothèse est à exclure car elle impliquerait la présence en grande quantité d'une phase amorphe riche en carbone (0,26 C si l'on considère que les nombres d'atomes de carbone et d'azote de type aromatique sont identiques). De plus, la quantité d'atomes (carbone et azote) de type aromatique est trop faible comparée aux entités NH pour pouvoir développer une structure bidimensionnelle.

La seconde implique la présence d'une phase riche en carbone mais en plus faible quantité. Toutefois la formation exclusive d'entités NH<sub>2</sub> est incompatible avec la condensation d'hétérocycles « C<sub>3</sub>N<sub>3</sub> ». Cette hypothèse extrême est donc également à exclure.

On est donc conduit à admettre que l'arrangement de type graphitique comporte en plus des hétérocycles «  $C_3N_3$  », préférentiellement des groupements NH ainsi que des groupements  $NH_2$  en plus faible proportion. Dans tous les cas, cet arrangement est accompagné d'une phase amorphe riche en carbone comme semble l'indiquer l'analyse RMN  $^{13}C$ .

L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse montre la formation d'ammoniac qui par analogie avec la même étude réalisée pour la mélamine semble indiquer la présence de groupements  $NH_2$ . Cette étude montre également la formation de HCN qui pourrait résulter de la décomposition des groupements NH.

Les méthodes de synthèse retenues ne permettent qu'un début de condensation des produits de départ conduisant à un arrangement de type graphitique mal cristallisé.

Afin d'améliorer les produits obtenus, nous les avons retraités en présence soit de chlorure de cyanuryle fondu, soit de triéthylamine à l'état supercritique. Ces tentatives se sont avérées infructueuses. Nous avons donc recherché une autre méthode de synthèse de  $C_3N_4$ -g dans un domaine de pression supérieur permettant d'atteindre des températures plus élevées devant conduire, dans le produit final, à l'absence de liaisons N-H.

### IV.3. ESSAIS DE SYNTHÈSES SOUS HAUTES PRESSIONS

#### IV.3.1. PRINCIPE ET MODE OPERATOIRE

Il nous est donc apparu judicieux de travailler à plus haute pression afin de pouvoir appliquer des températures permettant une meilleure diffusion des espèces et fournissant une énergie d'activation thermique accrue. Toutefois, si l'on examine le domaine de travail pression-température des enceintes réactionnelles (Fig. 4-2), les conditions opératoires maximales pouvant être atteintes ne peuvent pas être beaucoup plus sévères que celles déjà appliquées. L'équipement disponible au laboratoire permettant de travailler à plus haute pression et température est un dispositif de type « Belt » déjà décrit au chapitre II.

Le but recherché étant d'étudier les mêmes réactions que celles développées précédemment en présence ou non d'un solvant à l'état supercritique, l'architecture de la cellule de réaction est la même que celle mise au point pour la synthèse de BN-cubique (cf. Fig. 2-4). Afin d'obtenir une quantité de produit suffisante pour réaliser plusieurs caractérisations, nous avons choisi d'utiliser le dispositif comportant le volume réactionnel maximal (dispositif de type « Belt » de Ø20mm), le domaine de travail de ce dispositif 1,0-3,5GPa, 25-1000°C étant à priori suffisant. Le remplissage de la gélule de cuivre (produits de départ + solvant) se fait sous atmosphère contrôlée d'argon afin de limiter toute contamination par l'oxygène ou la vapeur d'eau. La gélule de cuivre est ensuite introduite dans la cellule haute pression qui est alors mise en place au sein de l'enceinte annulaire, afin de subir le traitement haute pression - haute température.

#### Mise en jeu de la réaction entre la cyanamide et le bromure de cyanogène

Comme nous venons de le voir précédemment la réaction (B) :



a conduit à un solide hydrogéné de type graphitique assez éloigné de  $\text{C}_3\text{N}_4$ -g.

Nous avons donc cherché à réaliser cette réaction dans des conditions plus sévères. Les conditions retenues couvrent un domaine de pression compris entre 1,5GPa et 3,5GPa et un domaine de température compris entre 100°C et 900°C. Celles-ci étaient appliquées aux produits de départ durant environ quatre minutes. Ces essais ne nous ont pas permis de mettre en évidence la formation de phase carbonitrurée de type graphitique. En effet, le résultat de la

Echantillon	T (°C)	P (GPa)	t (min)	Diffraction des rayons X		Dosage (%at.) C:% N:% O:%
				d (Å)	LMH (°)	
(3)-1	500	1,5	15	M	-	M
(3)-2	620	1,5	2	M	-	M
(3)-3	710	1,7	2	M	-	M
(3)-4	500	2,7	15	M	-	M
(3)-5	650	2,7	15	M	-	M
(3)-6	800	2,5	15	3,278	0,5	C:41 N:58 O:1
(3)-7	840	2,5	3	3,276	0,4	C:42 N:56 O:2
(3)-8	920	2,5	3	3,279	0,7	C:50 N:48 O:2

**Tableau 4-5 : Conditions opératoires et résultats des essais de synthèse à partir de la mélamine et de l'hydrazine (M : mélamine).**

réaction est amorphe et comporte majoritairement du carbone comme le montrent les analyses par microsonde électronique (C:65 N:33 O:2).

#### Utilisation de la mélamine seule

Du fait de la structure même de la mélamine, on pouvait penser obtenir la forme graphitique de  $C_3N_4$  au travers de la réaction :



Les conditions de pression et de température étaient identiques à celles précédemment retenues. Pour une pression de 3GPa, la mélamine est stable jusqu'à 800°C. Pour une température supérieure à 900°C l'analyse par diffraction des rayons X révèle la formation d'un solide de structure graphitique mal cristallisé. L'analyse par microsonde électronique donne un rapport C/N supérieure à 1,2.

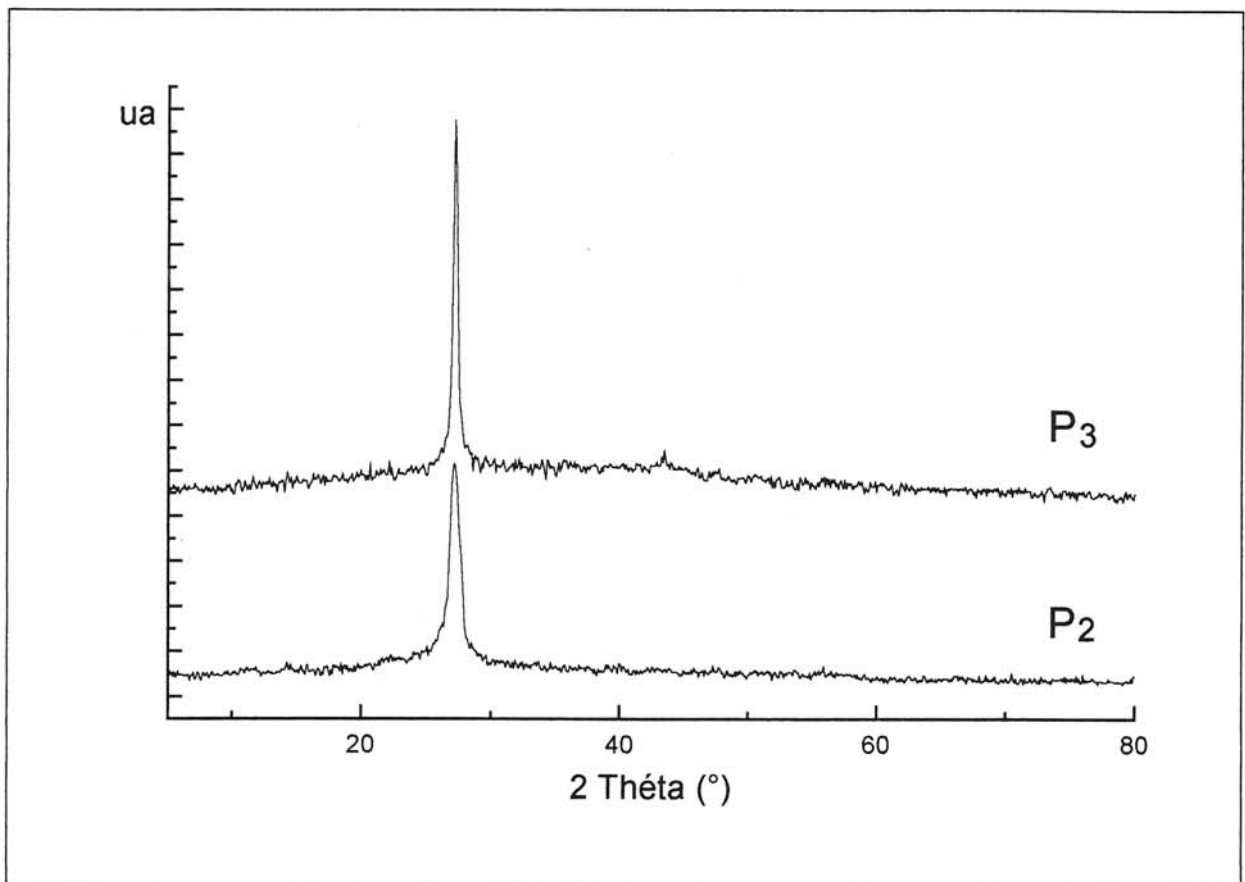
L'utilisation de la cyanamide ( $CN_2H_2$ ), précurseur de la mélamine, ne nous a pas permis d'améliorer ces résultats.

#### Mise en jeu de la mélamine en présence d'hydrazine

Les phases graphitiques obtenues précédemment étant pauvres en azote, il apparaissait intéressant de réaliser les mêmes essais mais en présence d'un solvant plus nitrurant que la triéthylamine : l'hydrazine. Par ailleurs, le fait que celle-ci se trouve à l'état supercritique dans les conditions opératoires retenues ( $NH_2NH_2$  :  $P_c=14,7MPa$   $T_c=380^\circ C$ ), ne pouvait qu'améliorer la réaction envisagée du fait de l'accroissement de la diffusion des espèces chimiques. La cyanamide réagissant avec l'hydrazine, seule la mélamine a été étudiée, le but recherché étant toujours la synthèse d'un carbonitride bien défini de structure graphitique proche de  $C_3N_4$ -g.

### IV.3.2. LA VOIE MELAMINE + HYDRAZINE : RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES

La série d'essais relatifs à la mélamine en présence d'hydrazine a été réalisée pour des pressions comprises entre 1,5 et 3,0GPa et des températures comprises entre 500 et 950°C. De façon à déterminer les meilleures conditions de réaction, le produit obtenu est caractérisé par diffraction des rayons X et microsonde électronique (Annexes I, VI). Les conditions opératoires ainsi que les résultats des caractérisations sont rassemblés au tableau 4-5.



**Fig. 4-13 : Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub>.**



L'utilisation de gélule de cuivre contenant l'hydrazine à l'état supercritique limite la température maximale de travail pour une pression donnée. En effet, pour une valeur définie de la pression, on observe à partir d'une certaine température une extrusion du cuivre et de la pyrophyllite constituant la cellule haute pression entraînant alors la rupture du joint en téflon. Le cylindre de graphite sectionné ne permet plus de chauffer.

A  $1,5 \pm 0,2$  GPa, cette température limite se situe vers  $700^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la mélamine est stable.

A  $2,5 \pm 0,2$  GPa, nous avons pu atteindre  $920^\circ\text{C}$ . Alors que jusqu'à  $700^\circ\text{C}$  la mélamine ne réagit pas, on observe, en revanche de  $800^\circ\text{C}$  à  $920^\circ\text{C}$  la formation d'une phase graphitique bien cristallisée dont la distance interfeuillets est égale à  $3,27\text{\AA}$ . Comme on peut le constater à la figure 4-13, cet échantillon référencé  $P_3$  est en effet mieux cristallisé que  $P_2$ . Toutefois, le rapport C/N n'est proche de 0,75 ( $\text{C}_3\text{N}_4$ ) que dans le domaine étroit  $800\text{-}850^\circ\text{C}$  ; pour des températures supérieures ce rapport augmente. Une mesure de densité par pycnomètre à hélium a révélé une densité supérieure pour  $P_3$  (2,29) que pour  $P_2$  et  $P_1$  ( $\sim 1,70$ ).

Nous retiendrons donc pour les caractérisations physico-chimiques, ce produit obtenu à 2,5 GPa et  $800\text{-}850^\circ\text{C}$  qui sera noté  $P_3$  par la suite. Afin d'éliminer toutes traces de mélamine éventuellement présentes, celui-ci est lavé à la potasse sous ultrasons pendant 15 min, rincé à l'eau déminéralisée puis séché sous pression réduite à  $250^\circ\text{C}$ . De même, une telle hydrolyse n'a pas été observée en présence d'une solution d'acide chlorhydrique (33% en masse de HCl). L'acide nitrique (66% en masse de  $\text{HNO}_3$ ) n'oxyde pas le carbonitride à température ambiante.

### **IV.3.3. CARACTERISATIONS DE L'ECHANTILLON $P_3$**

L'échantillon  $P_3$  a été caractérisé par les mêmes techniques déjà utilisées pour ceux référencés  $P_1$  et  $P_2$ .

#### **IV.3.3.1. Analyse élémentaire**

Une analyse par microsonde électronique (Annexe VI) portant sur une série de 8 échantillons de type  $P_3$ , tous synthétisés dans les mêmes conditions opératoires, a été réalisée (Tableau 4-6). Un dosage chimique, effectué par le centre d'analyses du CNRS à Vernaison, a permis d'une part de déterminer la quantité d'hydrogène présent et d'autre part de vérifier les valeurs obtenues par microsonde électronique.

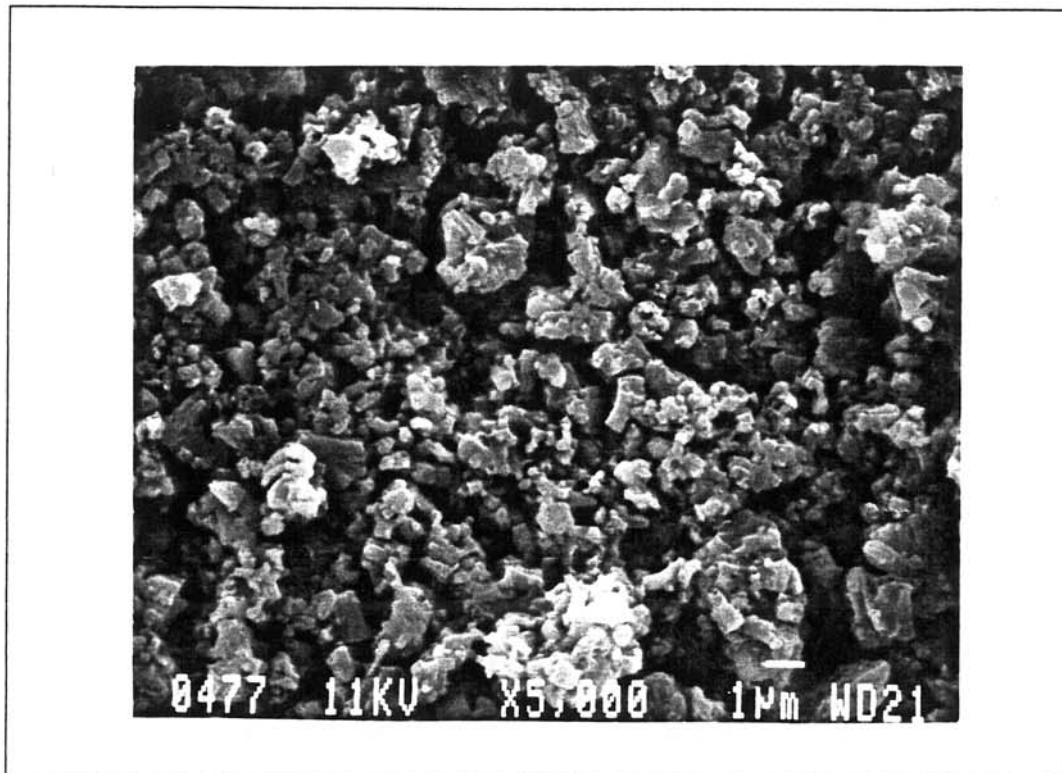


Fig. 4-14 : Cliché MEB de l'échantillon P3.

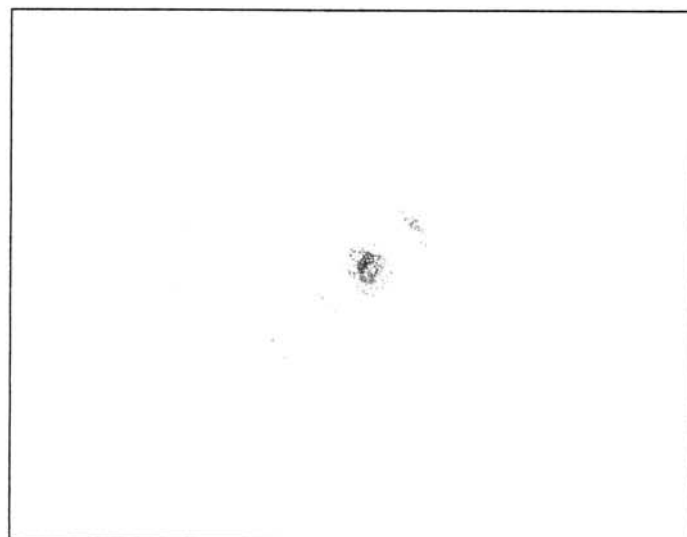


Fig. 4-15 : Cliché de diffraction des électrons obtenu pour l'échantillon P3.

	C (%at)	N (%at)	O (%at)	H (%at)	C/N
<b>Microsonde électronique</b>	45,6±4,3	52,2±4,0	2,2±1,0	-	0,87
<b>Dosage chimique</b>	38,1±0,3	41,5±0,3	1,2±0,3	19,3±5,0	0,92

**Tableau 4-6 : Analyses élémentaires par microsonde électronique et par dosage chimique de l'échantillon P<sub>3</sub>.**

La quantité d'hydrogène est nettement inférieure à celles relevées pour les échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> (Tableau 4-4). On peut remarquer que le rapport atomique C/N est supérieur à celui correspondant à C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (0,75).

#### **IV.3.3.2. La diffraction des rayons X**

Les diffractogrammes que nous avons réalisés jusqu'à présent, étaient obtenus par comptage continu en routine. Afin d'obtenir un diffractogramme mieux résolu, nous avons réalisé une acquisition en mode continu à défilement lent ainsi qu'un spectre sur film par la technique de DEBYE-SCHERRER où le temps d'exposition était environ trois heures (Annexe I).

Dans les deux cas, seule la présence d'une phase cristallisée de structure graphitique a pu être mise en évidence. Le premier diffractogramme a permis de déterminer avec plus de précision, la distance réticulaire ( $d=3,276\text{Å}$ ) ainsi que la largeur à mi-hauteur (LMH=0,4°) du pic correspondant à la diffraction des plans (001). On observe sur le spectre, la raie de diffraction du second ordre ( $d=1,636\text{Å}$ ) mais aucune autre raie issue de la diffraction des plans des familles (hk0) n'a pu être observée. L'analyse par diffraction des rayons X confirme donc la structure à feuillets mais ne met pas en évidence d'ordre au sein des plans.

#### **IV.3.3.3. La microscopie électronique**

##### **IV.3.3.3.1. La microscopie électronique à balayage**

La figure 4-14 présente un cliché MEB de l'échantillon P<sub>3</sub> (Annexe IV). La dimension des grains est assez homogène et inférieure au micron. On remarque toutefois la présence de quelques grains de plus grande taille qui pourraient être de nature différente de la précédente.

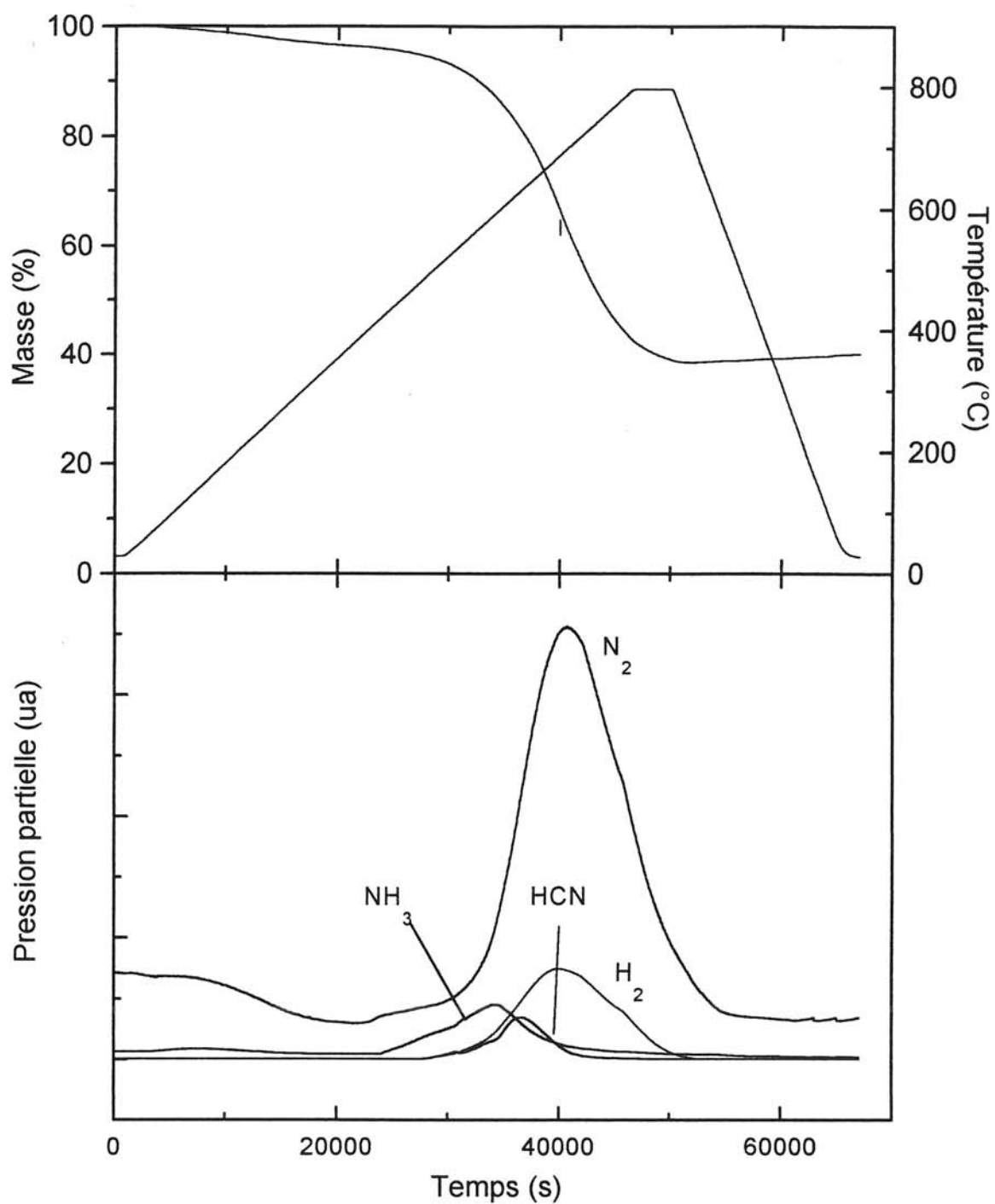


Fig. 4-16 : Thermogramme de l'échantillon P3 et résultat de l'analyse par spectrométrie de masse des espèces partantes.

#### **IV.3.3.3.2. La microscopie électronique à transmission**

A la différence des produits issus des deux premières voies de synthèse (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>), P<sub>3</sub> est suffisamment stable sous un faisceau d'électrons pour être étudié par microscopie électronique à transmission (Annexe V).

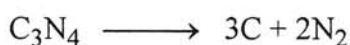
Cette analyse révèle la présence majoritaire d'une phase cristallisée dont on a pu réaliser des clichés de diffraction électronique (Fig. 4-15). Ceux-ci sont bien caractéristiques d'une structure graphitique turbostratique.

*On constate toutefois une lente dégradation des cristaux sous l'impact des électrons ce qui confirme qu'il ne s'agit pas du graphite qui lui est stable dans ces conditions.* Une telle instabilité a également été observé par CHEN *et al.* sur un dépôt comportant des micro-cristallites [15].

#### **IV.3.3.4. Analyse thermogravimétrique**

Une analyse thermogravimétrique ATG (Annexe X) de 15mg de l'échantillon P<sub>3</sub> avec suivi des espèces partantes par spectrométrie de masse a été réalisée sous flux d'argon N56. Les conditions opératoires (vitesse de montée en température) sont identiques à celles appliquées lors de l'analyse de l'échantillon P<sub>2</sub> (cf. IV.2.4.4). Le thermogramme obtenu ainsi que l'analyse des espèces volatiles sont donnés à la figure 4-16.

A la différence du résultat obtenu pour P<sub>2</sub>, la courbe de perte de masse en fonction de la température présente pour P<sub>3</sub> un seul point d'inflexion à 680°C. La perte de masse totale observée pour l'échantillon P<sub>3</sub> est de 58%. Dans le cas de la décomposition de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suivant la réaction :



celle-ci serait de 61%.

Au cours de la décomposition, on observe la formation d'ammoniac en faible quantité entre 450°C et 700°C (maximum à 610°C) et de cyanure d'hydrogène entre 570°C et 720°C (maximum à 640°C).

L'espèce majoritaire mise en évidence est le diazote (N<sub>2</sub>) qui apparaît entre 570°C et 800°C avec un maximum à 700°C correspondant à 20°C près, au point d'inflexion.

De l'hydrogène se forme également dans ce domaine de température mais dans des proportions nettement inférieures que celles du diazote (N<sub>2</sub>).

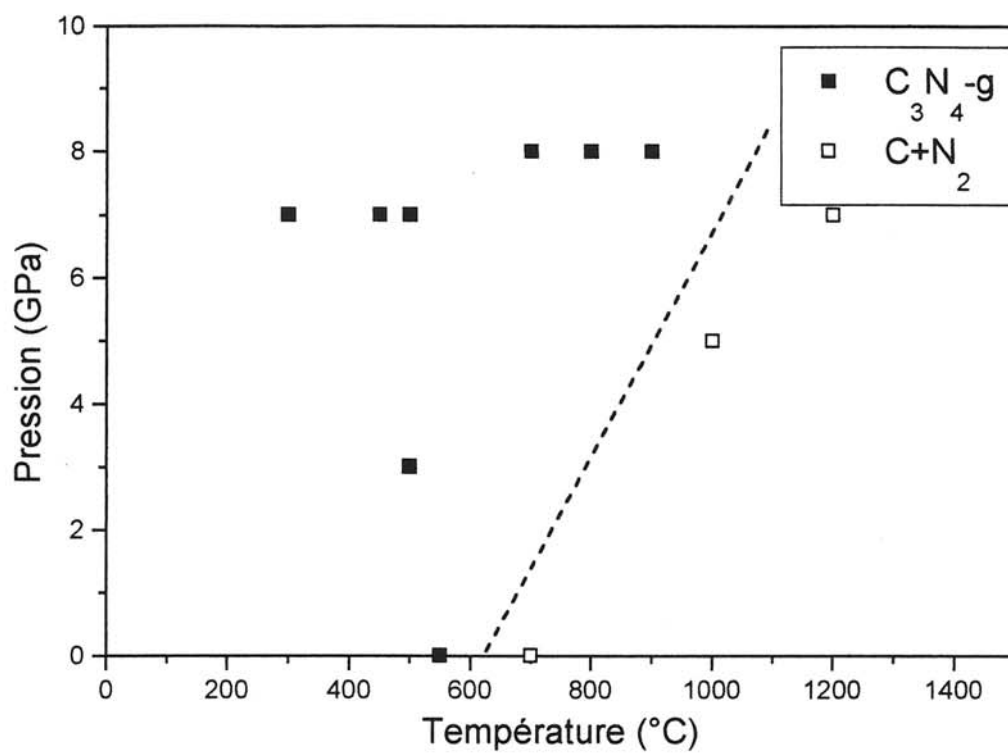


Fig. 4-17 : Diagramme P,T de stabilité de  $C_3N_4-g$  (P3).

Afin d'évaluer la stabilité thermique du produit P<sub>3</sub> en fonction de la pression, plusieurs échantillons ont été soumis à divers conditions de pressions et de températures. La décomposition éventuelle du produit fut mise en évidence par diffraction des rayons X et analyse élémentaire à l'aide de la microsonde électronique. A partir de ces résultats ainsi que ceux obtenus par l'analyse thermogravimétrique précédente, nous avons établi l'esquisse d'un diagramme de stabilité pression-température de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g (Fig. 4-17). On remarque que le passage de la pression atmosphérique à 8GPa stabilise la phase d'environ 300°C.

### **IV.3.3.5. La spectroscopie infrarouge**

#### **IV.3.3.5.1. La diffusion Raman**

Le spectre Raman (Annexe III) obtenu pour l'échantillon P<sub>3</sub> est donné à la figure 4-18. Celui-ci comporte deux bandes assez mal définies : l'une à 1358cm<sup>-1</sup>, l'autre à 1579cm<sup>-1</sup>, caractéristiques d'un carbone désorganisé [16]. Le pic situé à 1121cm<sup>-1</sup> est un artefact dû au spectromètre.

On note toutefois, que la diffusion Raman issu de carbone amorphe est en général intense, par conséquent tous signaux relatifs à un autre composé comme C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g pourraient être "masqués" du fait de la présence d'impuretés carbonées.

#### **IV.3.3.5.2. La spectrométrie d'absorption infrarouge**

La figure 4-19 présente les spectres correspondant aux échantillons P<sub>3</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>1</sub>. Ceux-ci ont tous été obtenus à partir d'une pastille composée d'un mélange de 1mg de l'échantillon avec 200mg de KBr (étuvé à 100°C).

Le spectre de P<sub>3</sub> comporte, comme les deux autres, une bande double entre 1300 et 1650cm<sup>-1</sup> comportant deux minima à 1310cm<sup>-1</sup> et à 1610cm<sup>-1</sup>. Ces absorptions relatives aux carbones hybridés sp<sup>2</sup> lié à l'azote au sein de cycles aromatiques, confirment la présence d'hétérocycles C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Par ailleurs, le pic d'absorption situé à 830cm<sup>-1</sup> est caractéristique des vibrations perpendiculaires aux plans de cycles aromatiques.

La bande à 3200cm<sup>-1</sup> caractéristique des liaisons N-H est plus faiblement perceptible que dans le cas des échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> [6].

Dans la région des faibles nombres d'onde, l'épaule entre 1100 et 1000cm<sup>-1</sup> peut traduire la présence de carbone au sein d'amorphe (vibration C-C à 1080cm<sup>-1</sup> [17]) éventuellement lié à de l'hydrogène (2900cm<sup>-1</sup>, 1100-1000cm<sup>-1</sup>) [18].

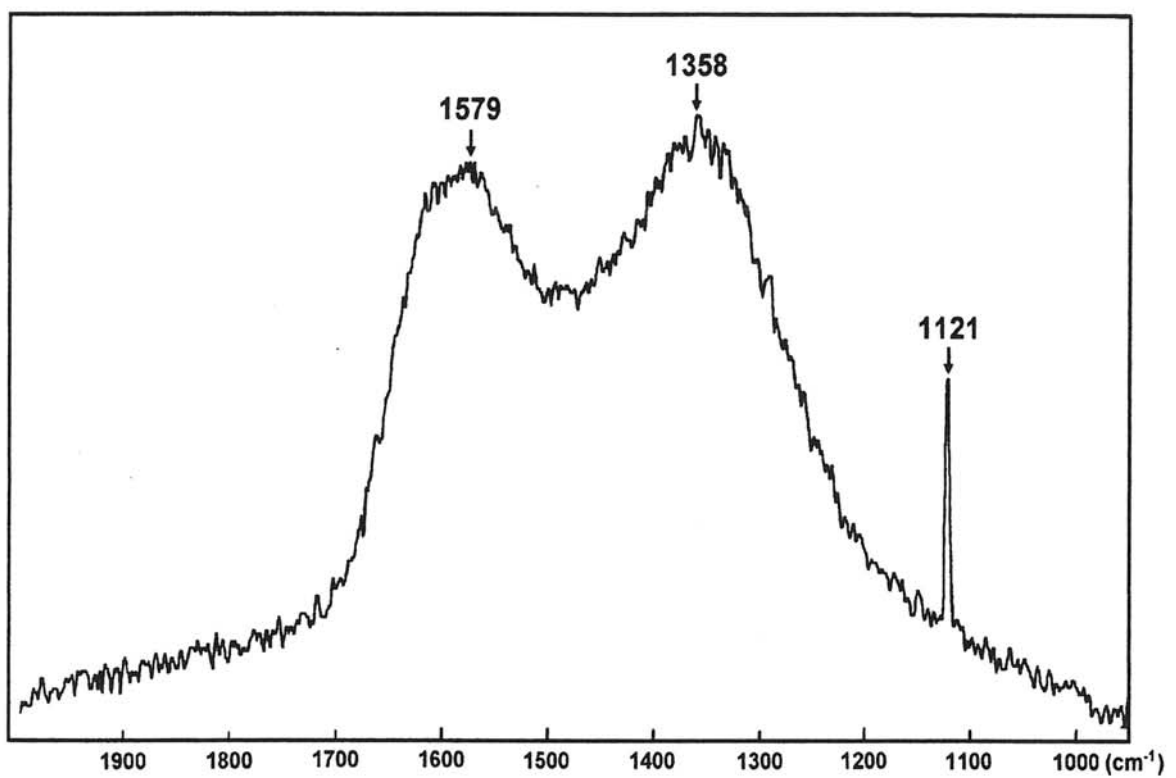


Fig. 4-18 : Spectre Raman de l'échantillon P3.



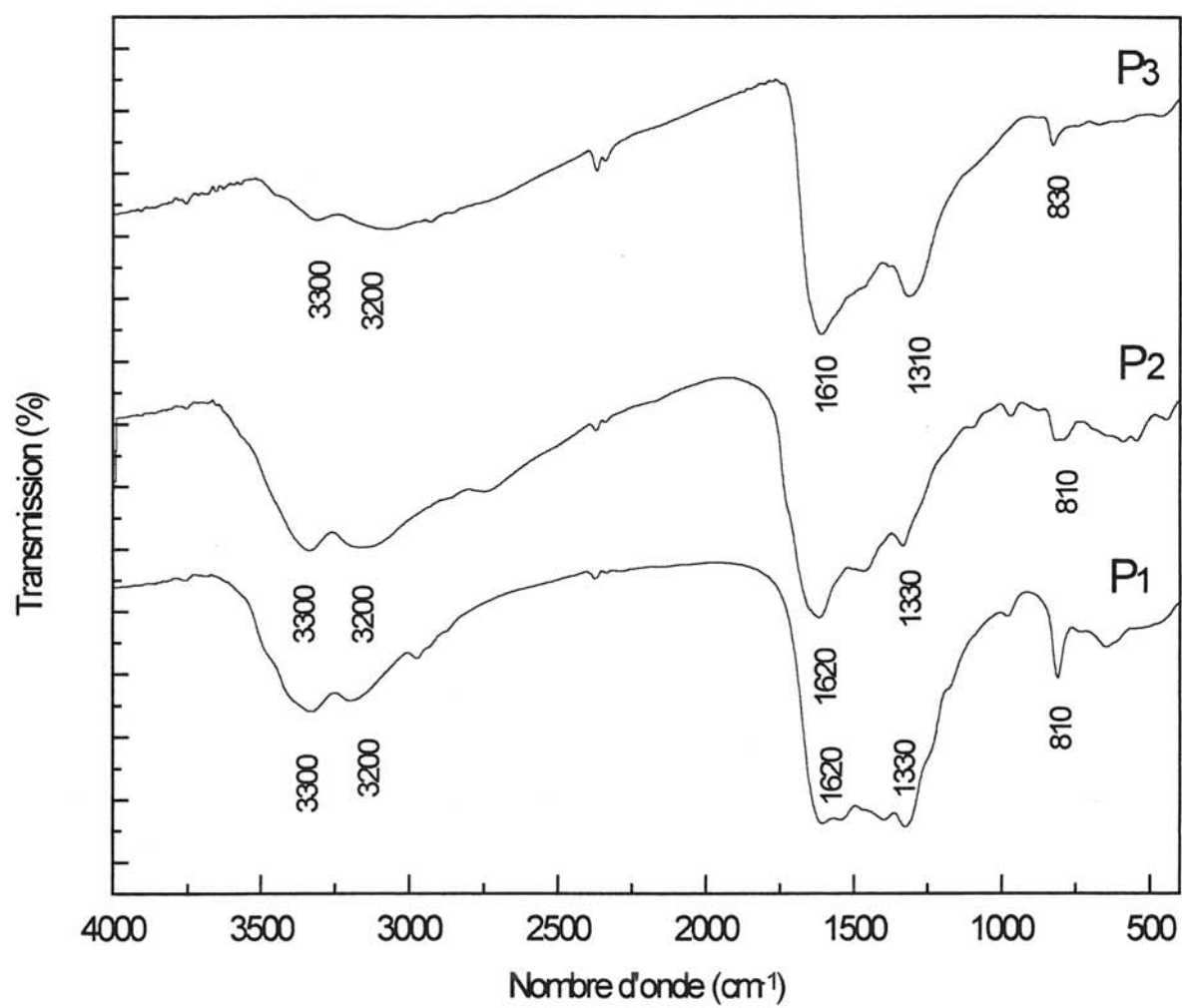


Fig. 4-19 : Spectres d'absorption infrarouge des échantillons P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub>.

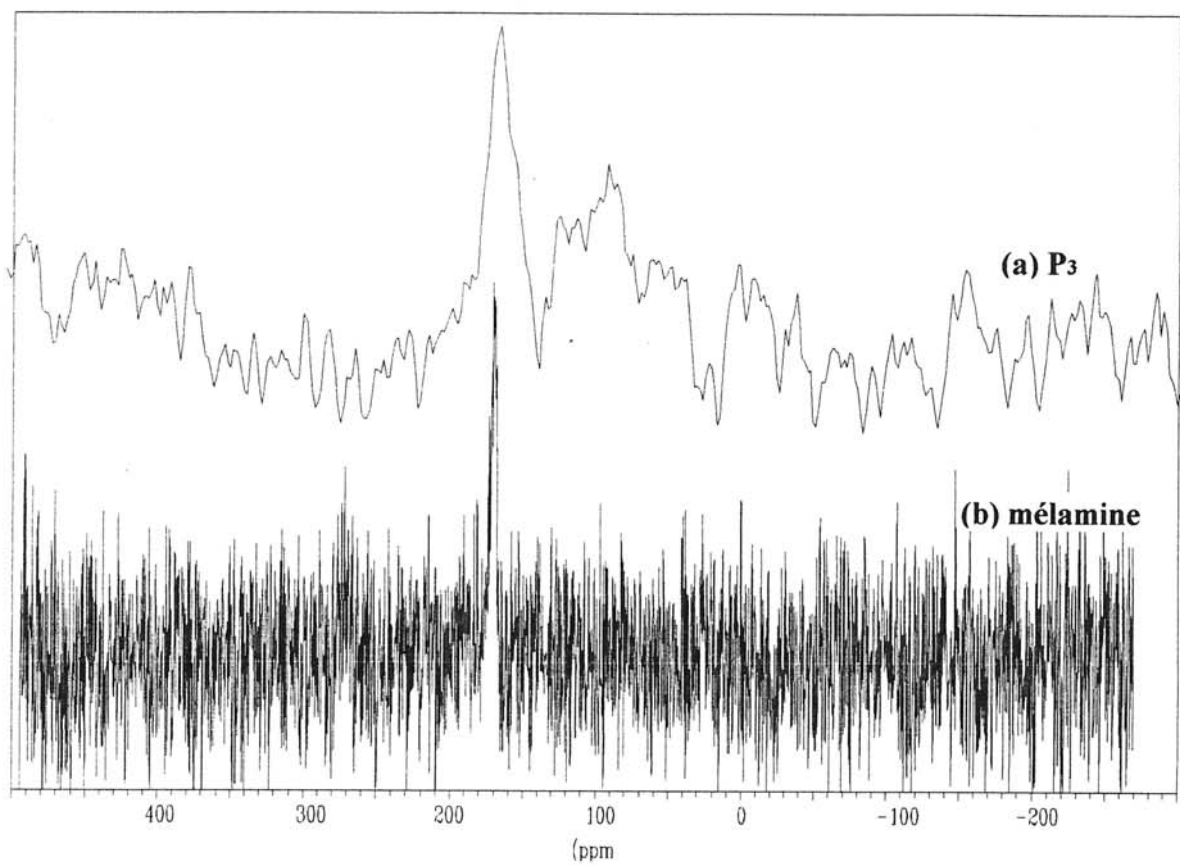


Fig. 4-20 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  de (a) l'échantillon P<sub>3</sub> et de (b) la mélamine.

#### **IV.3.3.6. La résonance magnétique nucléaire de $^{13}\text{C}$**

L'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  a suivi le même mode opératoire que celle réalisée pour l'échantillon P<sub>2</sub>.

Le spectre de l'échantillon P<sub>3</sub> présenté à la figure 4-20 avec celui de la mélamine, comporte un pic principal à 180ppm correspondant à des atomes de carbone de type aromatique ainsi qu'un pic de plus faible déplacement chimique ( $\delta=100\text{ppm}$ ) moins intense correspondant à des atomes de carbone de type aliphatique comme nous l'avons précédemment observé pour P<sub>2</sub> [9].

#### **IV.3.3.7. La spectrométrie des photoélectrons X**

L'analyse par cette technique (Annexe VIII) des deux premiers échantillons P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> a permis d'identifier les pics issus de la désomation du signal des électrons 1s de l'azote.

La figure 4-21 présente le spectre N1s pour chacun des trois échantillons. La largeur à mi-hauteur du signal pour P<sub>3</sub> est inférieure à celle observée pour P<sub>2</sub> et surtout à celle pour P<sub>1</sub>. L'échantillon P<sub>3</sub> semble donc mieux défini.

Les pics A et B, dus à la présence d'oxygène lié à l'azote, restent inchangés en énergie (401,8eV et 400,8eV) et en intensité, ce qui corrobore le fait que le signal relatif à l'oxygène vers 532eV varie peu. Cette pollution par l'oxygène, équivalente pour les trois échantillons, pourrait être due au lavage (eau distillée, KOH) effectués après synthèse.

La composante C à 399,9eV attribué aux atomes d'azote aromatiques est plus intense pour P<sub>3</sub>, tandis que l'intensité des pics D et surtout E a considérablement diminué. Cette évolution est en accord avec l'analyse élémentaire et la spectrométrie d'absorption infrarouge selon lesquelles P<sub>3</sub> comporte moins d'hydrogène que P<sub>2</sub> et P<sub>1</sub>. Le rapport des aires des composantes D et C égal à 0,28 est comparable au rapport entre le nombre d'atomes d'azote de type amine et le nombre d'atomes d'azote de type aromatique qui est égal à 0,33 pour la structure attendue de C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub>.

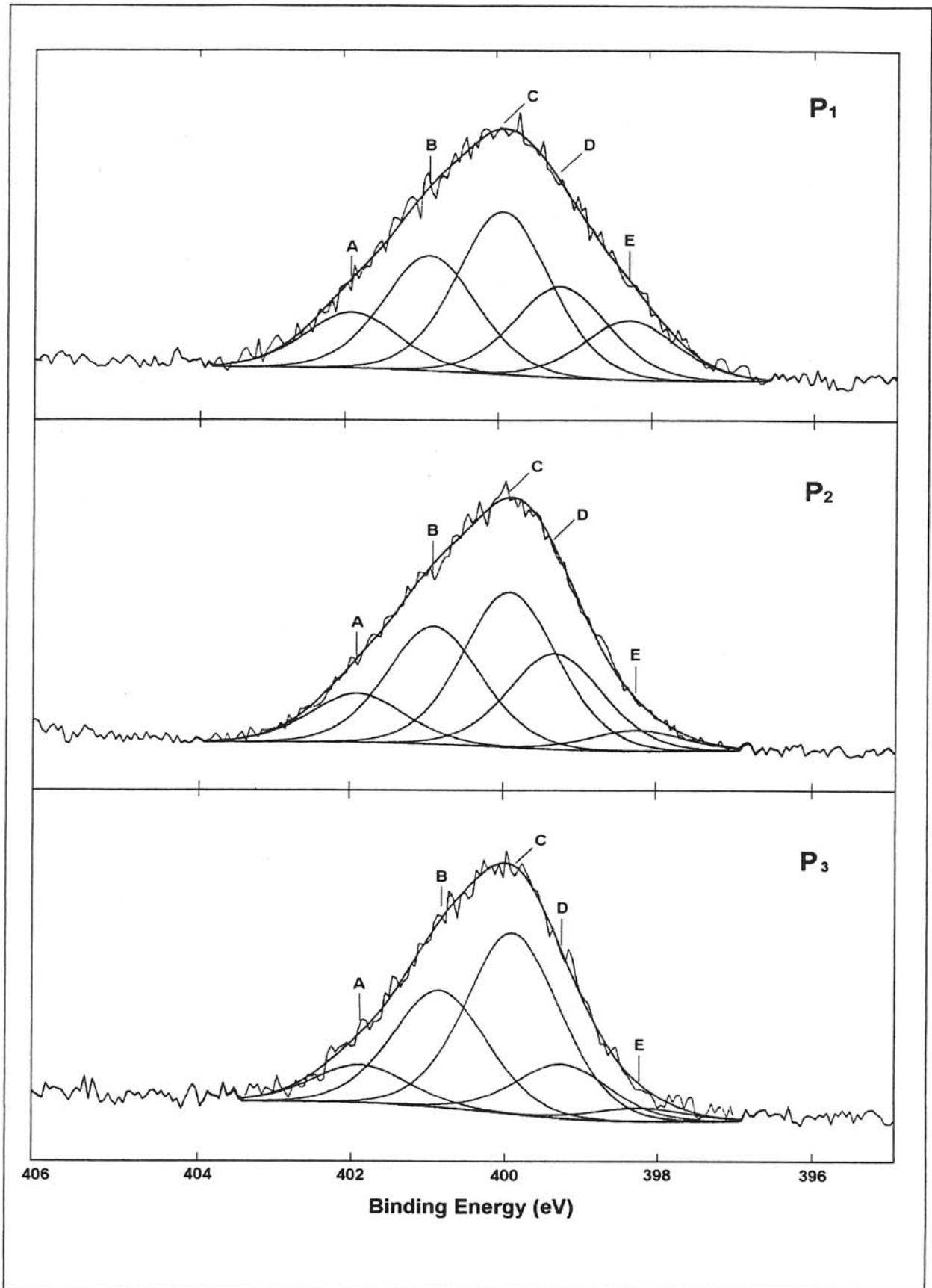


Fig. 4-21 : Spectres N1s des échantillons P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub>.

#### IV.3.3.8. Discussions - Conclusions

Le traitement de la mélamine en présence d'hydrazine dans des conditions opératoires plus sévères ( $P=2,5\text{GPa}$ ,  $T=800^\circ\text{C}$ ) que pour les deux premières voies nous a permis d'obtenir un solide bien cristallisé, de structure à feuillets dont la distance interfeuillelet déterminée par diffraction des rayons X est égale à  $3,27\text{\AA}$ . La diffraction des électrons confirme ce résultat en présentant un diffractogramme caractéristique d'une phase turbostratique.

L'analyse élémentaire par dosage chimique aboutit à la composition atomique globale :

C:0,38 / N:0,42 / H:0,19 / O:0,01

La spectrométrie infrarouge révèle la présence de liaisons C–N et C=N au sein d'une structure de type graphitique mieux définie que celle des deux premiers échantillons. Les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons N-H n'apparaissent que très faiblement. Le spectre obtenu comporte un épaulement qui pourrait correspondre à des liaisons C-H et à des liaisons C-C au sein d'une phase carbonée désorganisée.

L'analyse par RMN  $^{13}\text{C}$  met en évidence deux environnements différents pour le carbone, le premier majoritaire analogue à celui de la mélamine (aromatique), le second moins défini plutôt aliphatique.

La spectrométrie des photoélectrons X, en plus de confirmer la présence de liaisons carbone-azote, révèle l'appauvrissement en hydrogène de P<sub>3</sub>.

Les analyses précédentes permettent donc de conclure à la présence d'une phase carbonitrurée de structure graphitique bien cristallisée. La présence unique de liaisons carbone-azote semble donc indiquer la formation de la phase graphitique  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-g}$ . Cependant le rapport C/N (0,92) est supérieur à celui de  $\text{C}_3\text{N}_4$  (0,75) et quelques atomes d'azote (non aromatiques) seraient liés à un atome d'hydrogène. Cette phase graphitique serait donc accompagnée d'une phase carbonée amorphe.

L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse ne révèle aucune perte de masse jusqu'à  $450^\circ\text{C}$ , température à partir de laquelle on observe la formation d'ammoniac et de cyanure d'hydrogène en très faible quantité par rapport à P<sub>2</sub>. Le cyanure d'hydrogène apparaît à la même température dans les deux cas. En revanche, l'ammoniac n'apparaît qu'entre  $450^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , alors que pour P<sub>2</sub>, ce domaine s'étend de  $330^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ . La formation d'ammoniac entre  $300^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$  attribuée à la présence de groupements  $\text{NH}_2$  n'existe pas pour P<sub>3</sub>.

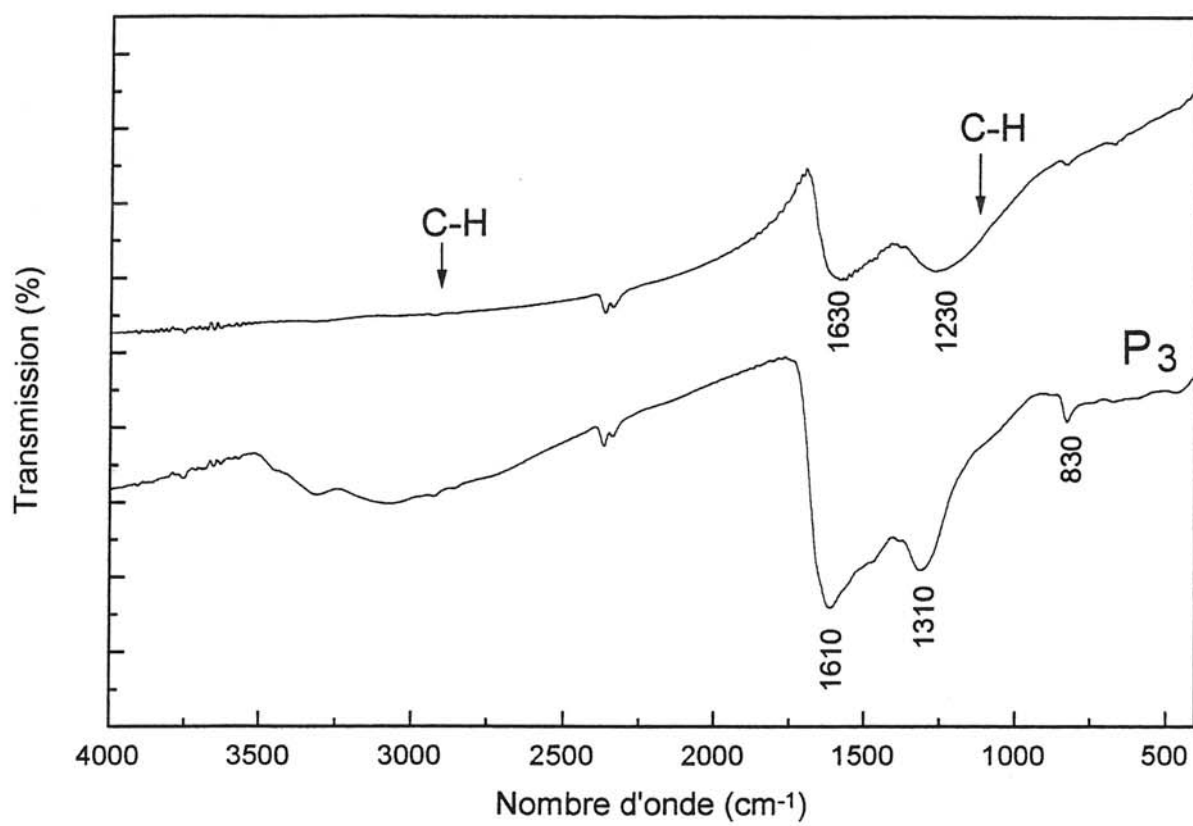


Fig. 4-22 : Spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon P<sub>3</sub> et d'un échantillon riche en carbone (C/N > 1).

La principale espèce partante est le diazote ( $N_2$ ) dont la formation passe par un maximum à  $680^\circ C$  ce qui correspond à peu près au point d'inflexion de la courbe de perte de masse. La perte de masse totale s'élève à 58% en masse. Si on néglige l'oxygène, la composition globale en pourcentage atomique est alors :

$$C:0,38 / N:0,42 / H:0,19 \quad (1).$$

La perte de masse correspondant au seul départ d'azote et d'hydrogène est égale à 56%. La différence de 2% entre cette perte de masse déduite de la formule brute et celle observée doit correspondre au départ de carbone sous forme de cyanure d'hydrogène (HCN). Si l'on considère que la formation de HCN provient de la présence d'hydrogène lié à l'azote dans la phase graphitique  $C_3N_4$ , ceci implique qu'environ 7% des atomes d'azote sont concernés.

La formule brute indique un excès de carbone vis-à-vis de  $C_3N_4$ . La RMN  $^{13}C$  révèle la présence de carbone amorphe. La spectrométrie infrarouge semble montrer, à côté de carbone amorphe, la présence de liaisons C-H dans l'échantillon  $P_3$ . Ces bandes d'absorption sont par ailleurs exaltées pour les échantillons comportant  $C_3N_4$ -g mais dont le rapport dont C/N (>1) est supérieur à celui de  $P_3$  (Fig. 4-22). Cette phase amorphe riche en carbone doit comporter des liaisons C-H qui pourrait être en partie à l'origine du départ d'hydrogène observé par spectrométrie de masse. Cette supposition est confortée par le fait qu'une analyse thermogravimétrique d'un échantillon riche en carbone (C/N>1) a montré un départ d'hydrogène équivalent à celui observé pour l'échantillon  $P_3$ , alors que le départ d'azote est considérablement réduit. *Il en résulterait que la phase carbonitrurée serait alors plus pauvre en hydrogène que la formule brute (1) le laisserait supposer.*

Le traitement sous haute pression de la mélamine en présence d'hydrazine nous a permis d'obtenir une phase graphitique bien cristallisée de stoechiométrie très proche de  $C_3N_4$ .

Cette phase comporte toutefois quelques liaisons N-H. La dimension des grains étant inférieure au micron, la surface spécifique est importante. Il n'est donc pas étonnant de déceler la présence de telles liaisons, d'autant plus que la synthèse se fait en milieu hydrurant avec l'hydrazine et que le produit final subit un lavage à l'eau.

A côté de  $C_3N_4$ -g, il apparaît en faible proportion une phase amorphe riche en carbone, de composition mal définie mais qui doit comporter de l'hydrogène et éventuellement de l'azote. Sa présence semble être difficile à éviter, le domaine de températures de synthèse de  $C_3N_4$ -g étant étroit ( $800 \leq T \leq 850^\circ C$ ) (Tableau 4-5).

### **IV.3.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES DE C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub>**

#### **IV.3.4.1. Modélisations théoriques**

##### **IV.3.4.1.1. Objectifs et méthode de calculs**

Les travaux abordés précédemment ont abouti à l'élaboration d'un matériau bien défini très proche de la variété graphitique de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ce matériau ayant été obtenu à l'état massique, plusieurs propriétés ont été étudiées notamment la conductivité électrique (gap électronique). Par ailleurs, celui-ci a été caractérisé par spectrométrie de pertes d'énergie des électrons (EELS), cette technique permettant d'obtenir des informations sur la densité électronique d'un échantillon. Il était donc intéressant de rattacher ces résultats à la structure électronique attendue pour C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub>.

Comme nous l'avons vu au chapitre III, de telles études théoriques ont déjà été réalisées. Si tous les auteurs tiennent pour acquis l'arrangement du carbone et de l'azote au sein des plans (cf. Fig. 3-3), la séquence d'empilement proposée pour ces plans diffère (ABCABC [19], ABAB [20], AAA [21]). De plus, les méthodes de calculs utilisées par chaque auteur sont différentes, par conséquent il est hasardeux de comparer entre elles les données numériques obtenues comme l'énergie de cohésion.

L'objectif de ce travail était donc d'étudier les trois structures avancées pour C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub> à l'aide de calculs *ab initio* auto-cohérents dans le cadre de la fonctionnelle de densité électronique (DFT) utilisant la méthode ASW (Augmented\* Spherical Wave) [22]. Cette démarche nous a permis d'évaluer les principales caractéristiques pour chaque hypothèse structurale et de les comparer entre-elles et aux valeurs expérimentales. Il fut également possible d'évaluer les énergies de cohésion afin de déterminer la structure la plus favorable.

##### ***La méthode ASW***

Cette méthode de calculs *ab initio* auto-cohérents permet de décrire la structure électronique de nombreux composés qu'ils soient isolants, semi-conducteurs ou métalliques. La fonction d'onde radiale consiste en une combinaison de fonctions sphériques centrées sur et identifiées avec chaque atome. Elle s'étend sur les atomes voisins permettant ainsi la prise en compte de la covalence et jusqu'à un certain point des transferts de charge. Afin de rendre la fonction d'onde régulière à l'origine et à la surface de la sphère atomique en valeur ainsi qu'en dérivée, on procède à un développement mathématique correspondant à « l'augmentation\* ».



Ce processus mathématique est entrepris pour les fonctions d'onde sphériques de HANKEL (solution de l'équation de SCHRÖDINGER dans un potentiel fort) et de BESSEL (solution dans un potentiel faible).

La méthode ASW est basée sur deux approximations principales :

1- Celle de la densité électronique locale (LDA) (appliquée à la fonctionnelle de la densité électronique DFT) [23,24] qui considère l'ensemble des électrons comme un gaz homogène et qui permet d'exprimer l'énergie d'échange-corrélation totale en fonction de l'énergie d'échange-corrélation de chaque électron.

2- Celle de la sphère atomique (ASA) où la maille élémentaire du cristal est partagée en sphères de volume  $V_i = 4/3\pi r_i^3$  qui se recouvrent afin que leur volume total soit égal à celui de la maille :  $V_{\text{maille}} = \sum V_i$

Dans le cas des structures compactes (cfc, hc), ces sphères atomiques se recouvrent peu. En revanche, pour des structures peu compactes comme celles avancées pour  $C_3N_4$ -g, la condition ASA entraînerait un recouvrement tel que les résultats perdraient tout sens physique. La continuité de la densité électronique sur tout le cristal est alors assurée par l'introduction de sphères vides (ES) dans les sites interstitiels de la structure. Ces sphères vides sont en fait des pseudo-atomes de numéro atomique nul ( $Z=0$ ) mais dont la charge (résultant du transfert des atomes voisins) est prise en compte lors du bilan global des charges.

#### **IV.3.4.1.2. Etudes de la stabilité des différentes structures proposées**

Pour cette étude, nous nous sommes basés sur les structures proposées par différents auteurs qui se distinguent par la séquence d'empilement des feuillets suivant l'axe c (chap III).

(a) - LIU et WENTZCOVITCH dont la séquence est ABCABC [19]

(b) - TETER et HEMLEY dont la séquence est ABAB [20]

(c) - ORTEGA et SANKEY dont la séquence est AAA [21]

Les paramètres proposés pour chacune de ces structures représentées à la figure 4-23 sont donnés au tableau 4-7.

Afin de réaliser une étude comparative permettant d'évaluer l'influence exclusive de la séquence d'empilement, nous avons également réalisé une série de calculs pour des structures de séquences d'empilement différentes mais dont le paramètre c correspondrait à une distance interfeuille identique, égale à 3,27Å (distance réticulaire observée expérimentalement).

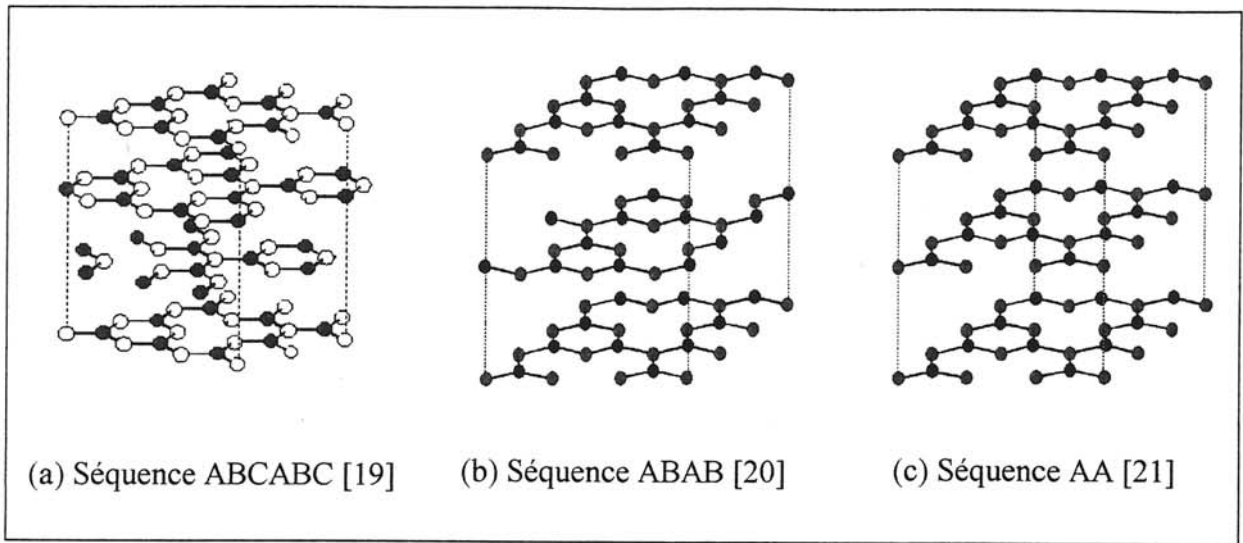
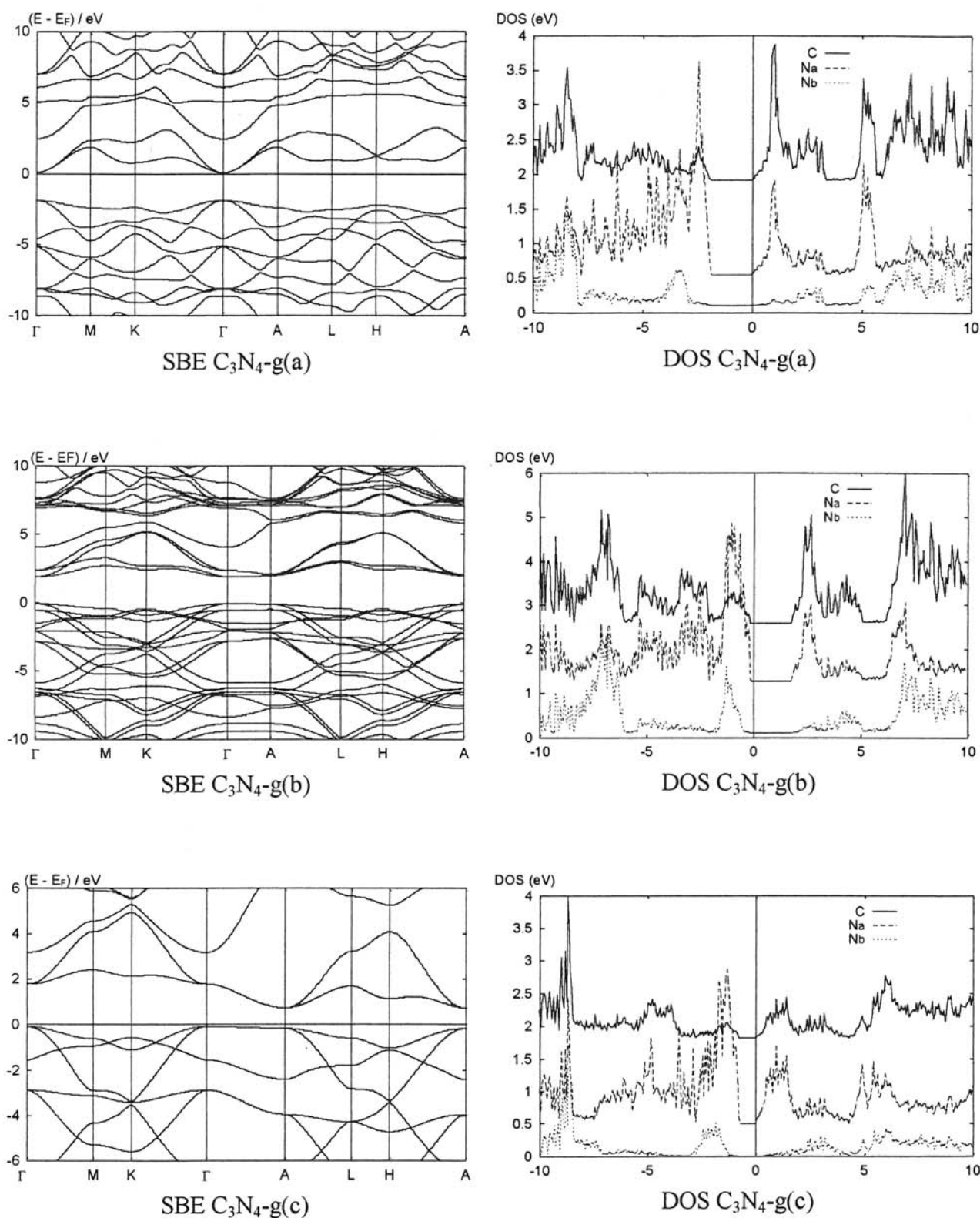


Fig. 4-23 : Structures de  $C_3N_4$ -g de séquence d'empilement différente.

	Structures proposées par différents auteurs [19-21]			Structures analogues mais de paramètres différents		
	$C_3N_4$ -g(a)	$C_3N_4$ -g(b)	$C_3N_4$ -g(c)	$C_3N_4$ -g(a')	$C_3N_4$ -g(b')	$C_3N_4$ -g(c')
<b>Séquence</b>	ABCABC	ABAB	AA	ABCABC	ABAB	AA
<b>Groupe d'espace</b>	R3m	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2^*$	R3m	$P\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$
<b>Paramètres</b>	a=4,74Å c=9,19Å	a=4,7420Å c=6,7205Å	a=4,78Å c=3,45Å	a=4,74Å c=9,81Å	a=4,74Å c=6,54Å	a=4,74Å c=3,27Å
<b><math>E_{\text{cohésion}}</math> (eV/at) (ref. auteur)</b>	-5,95 (-6,84)	-3,52 (-9,332)	-4,57	-6,68	-3,06	-3,73

Tableau 4-7 : Données cristallographiques pour les six structures de  $C_3N_4$ -g étudiées ainsi que la valeur de l'énergie de cohésion obtenue par calculs ASW (\* groupe d'espace retenu pour les calculs).



**Fig. 4-24 : Structures de bandes d'énergie (SBE) et densités d'états (DOS) obtenues par calculs ASW pour  $C_3N_4$ -g(a),  $C_3N_4$ -g(b),  $C_3N_4$ -g(c). (Na : azote type aromatique, Nb : azote type amine)**

Le paramètre  $a$  était lui aussi conservé identique pour les trois structures soit  $4,74 \text{ \AA}$  ( $C_3N_4\text{-g(a)}$  ;  $C_3N_4\text{-g(b)}$  ;  $C_3N_4\text{-g(c)}$ ) Tableau 4-7).

### *Calculs ASW*

La structure de  $C_3N_4\text{-g}$ , quelle que soit la séquence d'empilement est très lacunaire. Plusieurs sphères vides ont été placées dans les positions interstitielles non occupées, notamment au sein des plans, dans le site  $sp^2$  laissé vacant (lacune de carbone, si l'on prend le graphite comme référence).

Tous les calculs ASW ont été réalisés avec 8 points  $k$ , ce qui a permis d'atteindre une bonne convergence ( $\Delta E_{\text{var}} < 10^{-8}\text{Ry}$ ). Le recouvrement atomique à la convergence est acceptable car de l'ordre de 15% en volume.

Les valeurs des énergies de cohésion ainsi calculées sont données au tableau 4-7. Alors que la valeur de l'énergie de cohésion obtenue par les calculs ASW est de l'ordre de grandeur de celle avancée par LIU et WENTZCOVITCH, la valeur calculée pour  $C_3N_4\text{-g(b)}$  est nettement supérieure à celle proposée par TETER et HEMLEY. WIDANY *et al.* en effectuant des calculs de type TB-LDA (Tight-Binding LDA) sur cette structure, obtinrent eux aussi une valeur plus importante mais dans des proportions moindres. Cependant, comme on a pu le constater au tableau 3-7, les valeurs avancées par TETER et HEMLEY pour l'énergie de cohésion sont toutes nettement inférieures à celles proposées par les autres auteurs.

Les valeurs déduites de notre travail semblent indiquer que l'empilement de type ABCABC conduit à la structure la plus stable. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas où toutes les distances réticulaires sont imposées égales à la distance observée expérimentalement ( $3,27\text{\AA}$ ). Cette évolution de l'énergie de cohésion est compréhensible dans la mesure où l'évolution  $C_3N_4\text{-g(a)} \rightarrow C_3N_4\text{-g(a')}$  s'accompagne d'un écartement des plans ( $3,07\text{\AA} \rightarrow 3,27\text{\AA}$ ).

### IV.3.4.1.3. Structures électroniques

La densité totale d'états (DOS) et la structure de bandes d'énergie (SBE) obtenues par calculs ASW, sont données à la figure 4-24 pour chaque structure proposée par les différents auteurs ( $C_3N_4\text{-g(a)}$  [19];  $C_3N_4\text{-g(b)}$  [20];  $C_3N_4\text{-g(c)}$  [21]).

Dans tous les cas, la contribution des densités d'états (DOS) des atomes d'azote de type aromatique (appartenant aux hétérocycles " $C_3N_3$ ") est majoritaire en haut de la bande de valence, tandis que ce sont les DOS attribuables aux atomes de carbone qui occupent le bas de la bande de conduction.

La structure de bandes d'énergie, calculée dans la représentation irréductible de la première zone de Brillouin du réseau de Bravais du système hexagonal, révèle plus de différence suivant les structures. Les valeurs de gaps déduits de ces structures sont données au tableau 4-8. Dans le cas de  $C_3N_4$ -g(a) et  $C_3N_4$ -g(b),  $C_3N_4$ -g serait un semi-conducteur à gap direct d'environ 2,0eV tandis que la structure  $C_3N_4$ -g(c) induit un gap indirect de 0,9eV (en A). Ces résultats sont en désaccord avec ceux de ORTEGA et SANKEY selon lesquels  $C_3N_4$ -g serait semi-métallique [21].

	$C_3N_4$ -g(a)	$C_3N_4$ -g(b)	$C_3N_4$ -g(c)
Gap direct (eV)	2,0	1,9	1,8
Gap indirect (eV)	-	-	0,9

Tableau 4-8 : Gaps obtenus par calculs ASW pour les trois structures proposées de  $C_3N_4$ -g.

#### IV.3.4.2. Mesures de conductivité

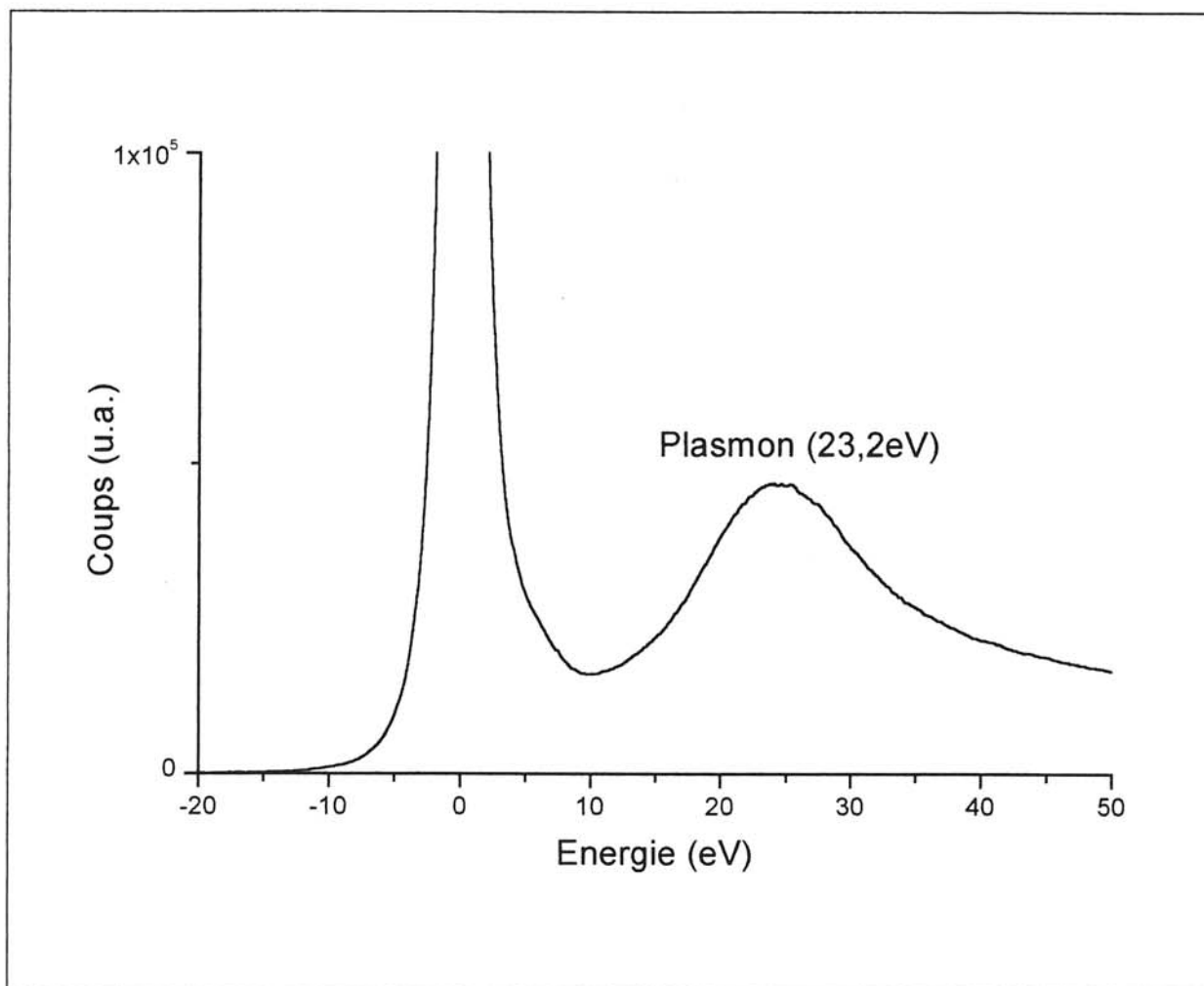
Afin de déterminer le gap électronique, nous avons effectué des mesures de conductivité électrique (Annexe XI) en fonction de la température par la technique des « quatre pointes » sur une pastille de l'échantillon P<sub>3</sub> (compactée sous une pression isostatique de 300MPa puis frittée à 400°C sous flux d'azote U). L'échantillon ayant une résistivité importante à température ambiante ( $\rho=1,1.10^8\Omega.cm$ ), les mesures de conductivité ont été réalisées entre 25°C et 300°C. Le gap déduit de cette étude est voisin de 0,64eV.

Cette valeur de gap a été confirmée par mesure d'absorption optique (IR), cependant l'absorption trop importante du composé n'a pas permis de réaliser une mesure précise du gap optique ( $0,5 \leq E_{gap} \leq 1,0eV$ ).

#### IV.3.4.3. Etude par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

Cette technique, particulièrement adaptée à l'étude des carbonitrides car constitués d'éléments légers (C, N) permet d'obtenir certaines informations quant à la structure et à la composition du matériau étudié.

Elle consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons de haute énergie (400keV) et d'analyser en énergie les électrons diffusés inélastiquement (Annexe IX).



**Fig. 4-25 : Spectre aux faibles pertes d'énergie ( $E < 50\text{eV}$ ) obtenu pour l'échantillon P3.**

Seul  $C_3N_4$ -g ( $P_3$ ) fit l'objet d'une telle étude. Cependant une remarque préalable doit être signalée. L'analyse par microscopie électronique à transmission (MET) a révélé une amorphisation progressive de cet échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons ( $E \sim 200\text{keV}$ ), qui pourrait s'accompagner d'un départ d'azote. La préparation de tout échantillon en spectrométrie EELS demandant une dizaine de minutes durant lesquelles cet échantillon est irradié par des électrons plus énergétiques qu'en MET ( $400\text{keV}$ ), *les résultats de cette analyse, en particulier la composition ne sont donc pas tout à fait caractéristiques de l'échantillon initial*. Par ailleurs cet effet, dans le cas de l'étude par EELS, est rapide car aucune évolution n'est ensuite décelée lors de l'observation de l'échantillon.

#### **IV.3.4.3.1. Analyse des spectres EELS**

Les spectres EELS comportent deux zones distinctes correspondant à l'interaction du faisceau incident avec deux populations d'électrons différentes, l'analyse de ces zones sera réalisée séparément.

##### **1. Zone des faibles pertes d'énergie ( $E < 50\text{eV}$ )**

Cette zone correspond aux interactions entre le faisceau d'électrons et les électrons de valence de l'échantillon provoquant une oscillation collective de ces derniers et la création d'une pseudoparticule : le plasmon d'énergie  $E_p$ . La figure 4-25 présente le spectre obtenu pour  $C_3N_4$ -g ( $P_3$ ) pour cette zone des faibles pertes d'énergie. Le pic situé à  $0\text{eV}$  correspond au pic « zéro perte » caractéristique des électrons n'ayant pas interagi ou n'ayant subi que des chocs élastiques (sans subir de perte d'énergie). Le pic de résonance plasma se situe à  $E_p = 23,2\text{eV}$  ce qui est inférieur à l'énergie des plasmons dans le graphite  $E_p = 27\text{eV}$ [25]. Cette différence, du fait de l'expression donnant  $E_p$ , peut trouver son origine dans différents paramètres comme la densité, le nombre et la masse effective des électrons de valence participant à la résonance :

$$E_p = eh \left[ \sum_A \sum_i \left( \frac{n_{iA}^*}{m_{iA}^*} \right) \right]^{1/2},$$

avec A : espèce atomique de concentration  $C_p$ ,  
 $e$  : charge de l'électron,  
 $h$  : constante réduite de Planck,  
 $n_{iA}^*$  : nombre effectif d'électrons de valence par atome A de masse effective  $m_{iA}^*$  dans l'état quantique i.



Dans le cas du graphite monoélémentaire :

$$E_{p_{\text{graphite}}} = eh \left[ \left( \frac{n_S^*}{m_S^*} + \frac{n_P^*}{m_P^*} \right) \times C \right]^{1/2},$$

où C est la concentration en site  $sp^2$  ( $C = 1$ ).

Le cas de  $C_3N_4$ -g est plus compliqué car, d'une part il est biélémentaire, et d'autre part, vis à vis du graphite, un site sur huit est lacunaire en carbone ( $C_8 \Leftrightarrow C_3 \square_1 N_4$ , cf. Fig. 3-3) :

$$E_{p_{C_3N_4}} = eh \left[ \left( \frac{n_{SC}^*}{m_{SC}^*} + \frac{n_{PC}^*}{m_{PC}^*} \right) \times C_C + \left( \frac{n_{SN}^*}{m_{SN}^*} + \frac{n_{PN}^*}{m_{PN}^*} \right) \times C_N \right]^{1/2},$$

$$C_C \text{ est la concentration en carbone : } C_C = \frac{1}{2} \times \frac{3}{4} C = \frac{3}{8} C,$$

$$C_N \text{ est la concentration en azote : } C_N = \frac{1}{2} \times \frac{4}{4} C = \frac{4}{8} C.$$

Si l'on fait l'hypothèse simplificatrice :  $m_{SC}^* \approx m_{PC}^* \approx m_{SN}^* \approx m_{PN}^* \approx m_{C_3N_4}^*$

$$E_{p_{C_3N_4}} = eh \left\{ \left[ (n_{SC}^* + n_{PC}^*) \times \frac{3}{8} + (n_{SN}^* + n_{PN}^*) \times \frac{4}{8} \right] \times \frac{C}{m_{C_3N_4}^*} \right\}^{1/2},$$

Or  $n_{SC}^* + n_{PC}^* = 4$  et  $n_{SN}^* + n_{PN}^* = 5$

$$E_{p_{C_3N_4}} = eh \left\{ \left[ \frac{12}{8} + \frac{20}{8} \right] \times \frac{C}{m_{C_3N_4}^*} \right\}^{1/2},$$

De même, dans le cas du graphite, si l'on fait l'hypothèse simplificatrice

$m_{SC}^* \approx m_{PC}^* \approx m_{\text{graphite}}^*$  et comme  $n_{SC}^* + n_{PC}^* = 4$ , l'expression de  $E_p$  est alors

$$E_{p_{\text{graphite}}} = eh \left\{ \frac{4}{1} \times \frac{C}{m_{\text{graphite}}^*} \right\}^{1/2}.$$



En définitive :

$$E_{p_{C_3N_4}} \propto \frac{\rho_{C_3N_4}}{m_{C_3N_4}^*}$$

$$E_{p_{\text{graphite}}} \propto \frac{\rho_{\text{graphite}}}{m_{\text{graphite}}^*}$$

Les densités du graphite et de  $C_3N_4$ -g sont proches :  $\rho_{C_3N_4} \approx 2,29$  et  $\rho_{\text{graphite}} \approx 2,25$ . Par conséquent, le fait qu'expérimentalement on observe  $E_{p_{C_3N_4}} < E_{p_{\text{graphite}}}$  signifie que  $m_{C_3N_4}^* > m_{\text{graphite}}^*$ .  $C_3N_4$ -g présenterait donc un gap électronique non nul, contrairement d'une part au graphite qui est semi-métallique et d'autre part à l'étude théorique de ORTEGA et SANKEY selon laquelle  $C_3N_4$ -g serait également semi-métallique [21].

## **2. Zones des fortes pertes d'énergie ( $E > 50\text{eV}$ )**

Contrairement à la première zone d'énergie étudiée, cette partie du spectre présente des seuils d'ionisation relatifs aux interactions entre le faisceau incident et les électrons de coeur.

Dans notre cas, seuls les seuils K ( $n = 1$ ) à 284eV pour le carbone et 399eV pour l'azote sont observés. L'allure de ces seuils diffère suivant la structure comme on peut le constater avec l'exemple du carbone donné à la figure 4-26. La différence la plus notable concerne le graphite qui est le seul à présenter un prépic. Ce prépic  $\Pi^*$  correspond à une résonance sur les états vides correspondants aux orbitales  $p_z$  antiliantes. Ce signal caractéristique des structures graphitiques (également observé pour BN-h [1]) est influencé par l'orientation de l'échantillon. En effet, l'intensité de ce pic est exalté lorsque le faisceau incident est orienté de telle manière que le vecteur de polarisation  $q$  soit parallèle à l'axe  $c$ .

Au delà de ces seuils d'excitation, on observe des oscillations plus ou moins régulières dues à des phénomènes d'interférences liés à l'environnement proche de l'atome et à la structure du matériau. La figure 4-27 présente trois spectres réalisés dans trois zones différentes de l'échantillon. Afin de réaliser une étude comparative, nous avons donné à la figure 4-28 une représentation de la contribution des orbitales 2p pour les densités électroniques dans le cas de la structure de  $C_3N_4$ -g la plus stable. En effet, compte tenu de la règle de sélection des transitions électroniques ( $\Delta l = +1$ ), seuls les électrons des orbitales p sont à considérer pour l'interprétation des spectres EELS dans le cas du carbone et de l'azote.

On remarque tout d'abord que ces trois spectres sont légèrement différents, attestant une certaine inhomogénéité de l'échantillon ou un comportement différent sous l'impact des électrons. Tous les spectres, que ce soit au niveau des seuils du carbone et de l'azote,

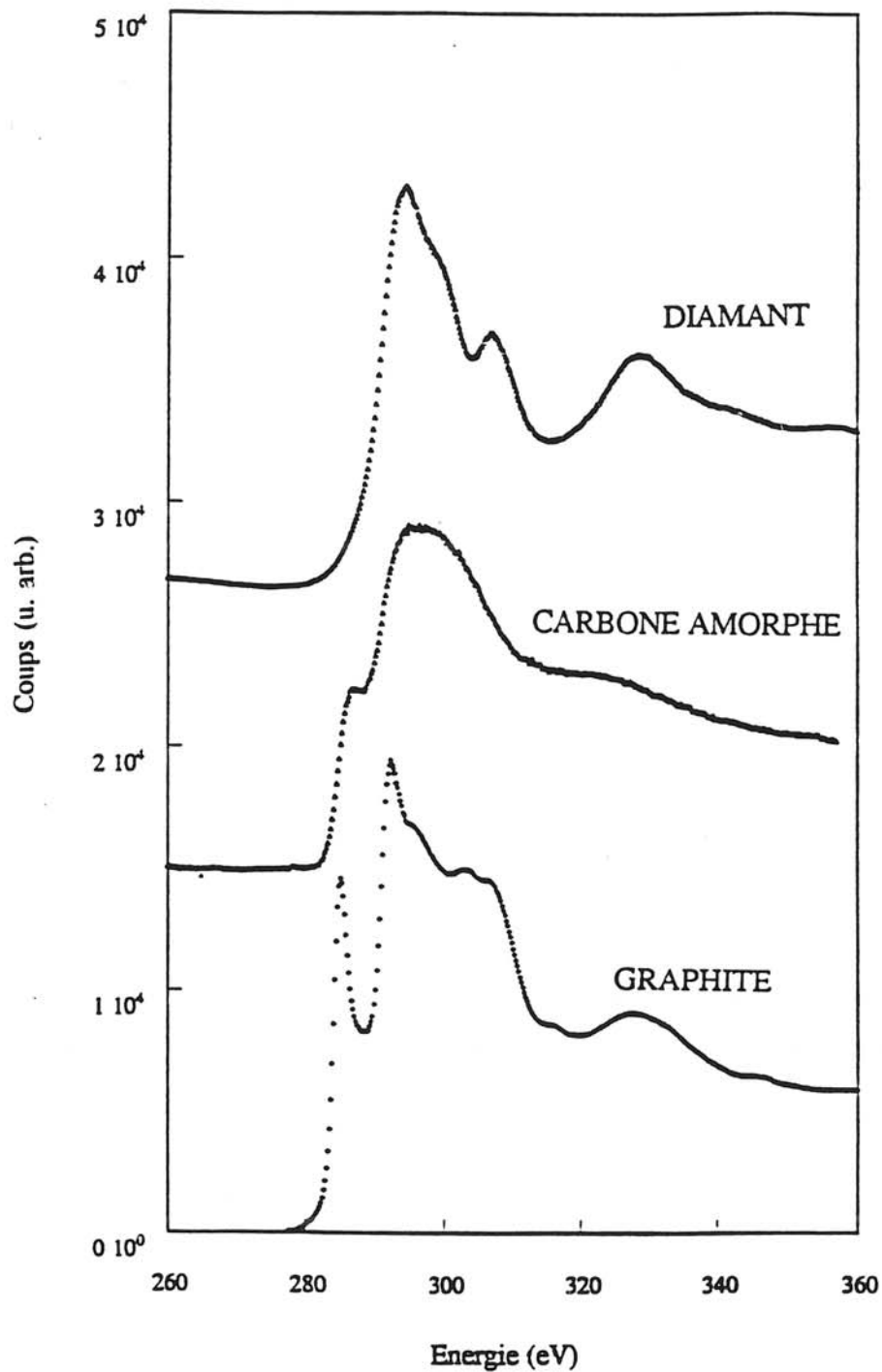


Fig. 4-26 : Seuils d'ionisation du carbone (ELNES) pour trois types d'arrangements structuraux :

- Diamant
- Carbone amorphe
- Graphite [26].

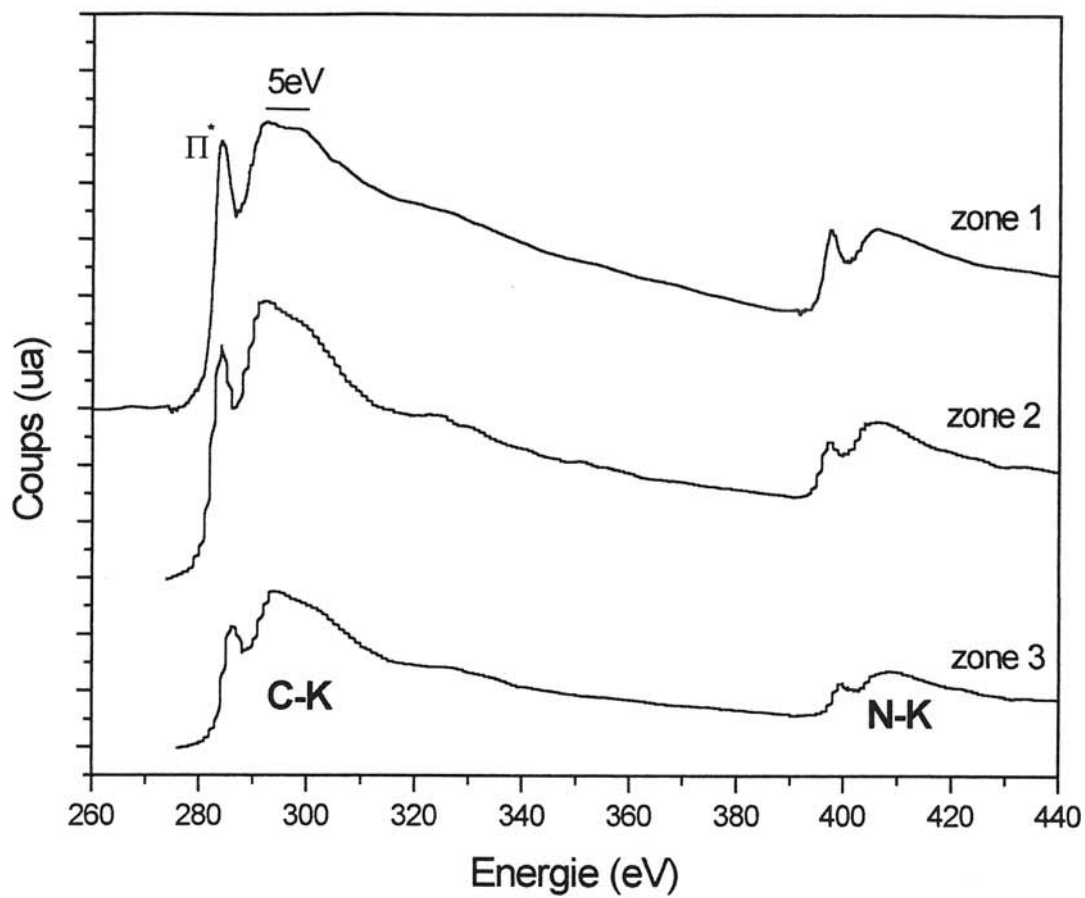
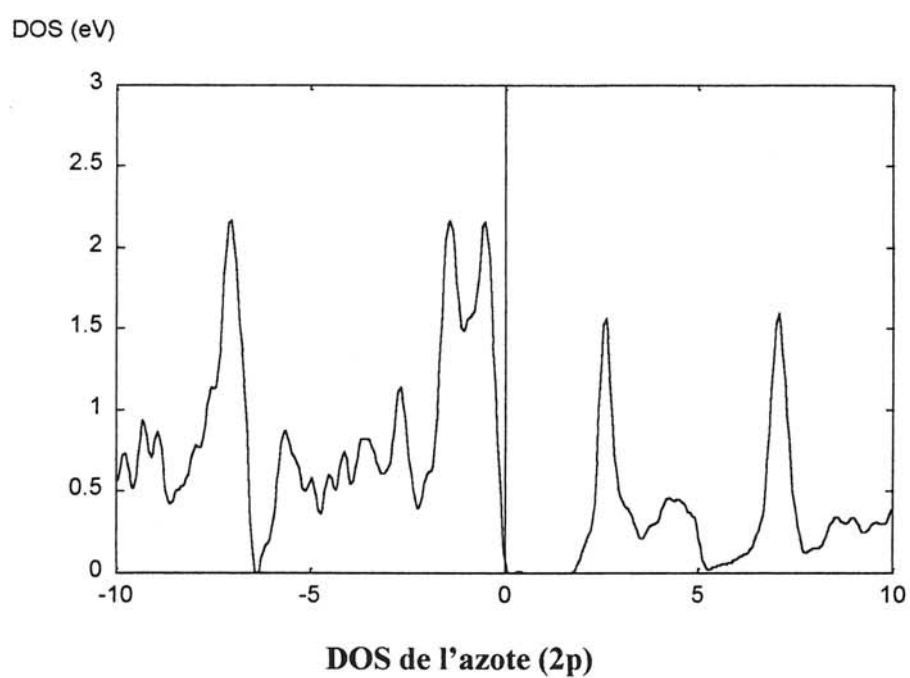
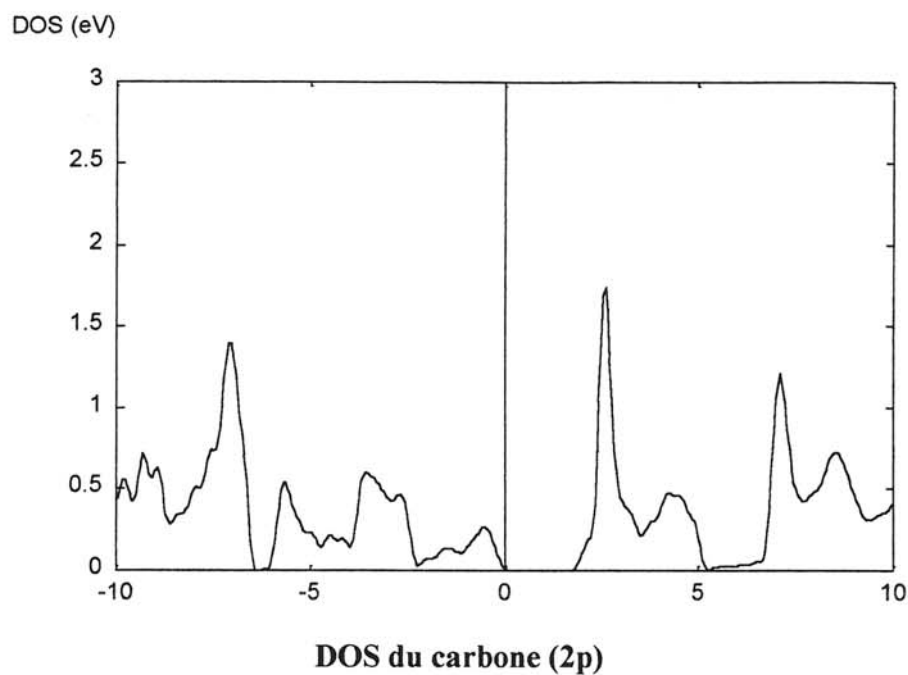


Fig. 4-27 : Spectres EELS aux fortes pertes d'énergie ( $E > 50\text{eV}$ ) de trois zones différentes de l'échantillon P<sub>3</sub>.



**Fig. 4-28 : Contribution des orbitales 2p pour la densité d'états (DOS) du carbone et de l'azote dans  $C_3N_4$ -g(a).**

présentent un prépic  $\Pi^*$  assez bien défini sans qu'aucune précaution d'orientation particulière des cristallites de l'échantillon soit prise. Les cristallites composant l'échantillon doivent donc être de petites tailles [1].

Le seuil du carbone du spectre de la zone 3 est le plus comparable à celui du carbone amorphe (Fig. 4-26) : le prépic  $\Pi^*$  est le moins intense de toutes les zones analysées. De plus, le seuil de l'azote est mal défini, et le rapport C/N déduit du spectre est supérieur à celui correspondant à la composition moyenne de toutes les zones analysées de l'échantillon ( $C_T/N_T = 1,22$ ). Cette zone est donc plus riche en carbone amorphe.

La zone 1 s'avère être la plus intéressante. Le prépic  $\Pi^*$  pour le seuil de l'azote est aussi intense que le pic de résonance  $\sigma^*$ , ce qui n'est pas le cas du carbone. Cette différence est également observée sur les DOS obtenues par calculs ASW (Fig. 4-28). L'examen du seuil du carbone révèle un profil de résonance  $\sigma^*$  en forme de palier de 5eV. Cette différence se retrouve sur la DOS des orbitales p du carbone entre les maximums situés en bas de la bande de conduction attribuables aux orbitales  $p_z$ . Cette correspondance est moins évidente pour le seuil de l'azote.

#### **IV.3.4.4. Discussions - Conclusions**

Les calculs *ab initio* effectués par la méthode ASW nous ont permis d'évaluer la structure de bandes et les densités d'états (DOS) pour trois structures de  $C_3N_4$ -g présentant une séquence d'empilement différente (ABCABC, ABAB, AA). Les valeurs de gaps obtenues (~2,0eV) sont très nettement supérieures à celle déduite des mesures de conductivité électrique (0,64eV). Cependant, il faut rappeler que ces mesures ont été réalisées sur une pastille frittée comportant une faible proportion de carbone amorphe ce qui favorise la conduction au niveau des joints de grains. La conductivité est donc surestimée.

Le comportement semi-conducteur de «  $C_3N_4$ -g » (l'échantillon P<sub>3</sub> devant être sensible au faisceau d'électrons) semble être confirmé par les caractérisations EELS (Energie des Plasmons). La structure des seuils du carbone et de l'azote confirme la présence d'une structure de type graphitique (prépic  $\Pi^*$ ), et est compatible avec les profils des DOS au niveau de la bande de conduction.

## **IV.4. ESSAIS DE SYNTHÈSE DE VARIÉTÉS TRIDIMENSIONNELLES DE C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Dans cette partie de notre travail, nous avons cherché à obtenir l'une des variétés tridimensionnelles de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> annoncées par différents auteurs (cf. Chap. III).

Deux voies ont été retenues :

- ♦ la première consiste en une conversion directe ou assistée par flux de la forme graphitique selon des processus s'inspirant de l'élaboration du diamant ou de BN-c (cf. Chap. I).
- ♦ la seconde met en oeuvre un traitement de molécules organiques comportant du carbone et de l'azote sous plus hautes pressions et températures que celles utilisées pour la synthèse de C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub>.

### **IV.4.1. ESSAIS DE CONVERSION DE C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub> EN VARIÉTÉ TRIDIMENSIONNELLE**

#### **IV.4.1.1. A partir de la phase bien cristallisée C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub> (P<sub>3</sub>)**

La figure 4-17 donne une approche du diagramme de stabilité pression-température de C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub>. Les conditions les plus sévères de notre étude correspondent aux limites d'utilisation de l'appareillage générateur de hautes pressions dont nous disposons, aucune transformation directe n'a donc été observée. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où aucune relation structurale existe entre la forme graphitique et une des formes tridimensionnelles.

Nous avons donc étudié la conversion assistée par flux qui pouvait permettre, au travers d'un mécanisme solubilisation de C<sub>3</sub>N<sub>4-g</sub> / recristallisation de la variété thermodynamiquement stable dans les conditions appliquées, la synthèse d'une des variétés tridimensionnelles (cf. I.2.1.2.).

Le choix des précurseurs de flux a été guidé par plusieurs facteurs :

- ♦ sa température de fusion gouvernant la formation d'une phase liquide sous pression,
- ♦ l'ionocité de la liaison chimique qui pouvait accroître la solubilité de la forme graphitique et donc de faciliter la sursaturation au sein du flux.

Pour ces essais, nous avons donc retenu différents précurseurs de flux :

- ♦  $\text{Li}_3\text{N}$  qui a l'avantage d'être un nitrure ionique ( $T_f=780^\circ\text{C}$  à  $P=10^5\text{Pa}$ ),
- ♦  $\text{LiF}$  qui est plus ionique que  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $T_f=845^\circ\text{C}$  à  $P=10^5\text{Pa}$ ),
- ♦ l'hydrazine, en présence ou non d'un additif tel que  $\text{Li}_3\text{N}$ , par analogie avec la synthèse de BN-c.

Les températures maximales possibles pour une pression donnée sont imposées par la stabilité de  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-g}$  (Fig. 4-17). En ce qui concerne la pression, c'est principalement les limites de l'appareillage (toujours le dispositif de type « Belt » de  $\varnothing 12\text{mm}$ ) qui borne ce domaine ( $P_{\text{max}} = 9\text{GPa}$ ). Cependant, des conditions particulières se superposaient à celles de type technologique ou de stabilité chimique : le domaine supercritique de l'hydrazine d'une part et la nécessité d'avoir la formation d'un flux dans le cas de  $\text{Li}_3\text{N}$  et  $\text{LiF}$ , d'autre part. Par ailleurs, l'obtention d'une phase plus dense que  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-g}$  impliquait la mise en oeuvre de pressions plus élevées que celles requises pour la synthèse de  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-g}$ . Le domaine pression-température retenu alors pour l'étude concerne les températures comprises entre  $450^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  et les pressions au minimum égales à  $3\text{GPa}$  (Fig. 4-29).

Le(s) produit(s) de départ étai(en)t placé(s) dans une cellule en platine excepté pour les essais impliquant l'hydrazine pour lesquels la cellule retenue était en cuivre en raison de sa plus grande étanchéité.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X des solides obtenus pour différentes conditions opératoires sont rassemblés au tableau 4-8.

Dans le cas de l'utilisation du nitrure de lithium et dès  $880^\circ\text{C}$  à  $5\text{GPa}$ ,  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-g}$  conduit à la formation d'une phase graphitique riche en carbone. L'augmentation de la pression ( $8\text{GPa}$ ) ne semble pas modifier cette décomposition. Le même comportement est observé dans le cas de  $\text{LiF}$  pris comme précurseur de flux.

En présence d'hydrazine à l'état supercritique, au dessous de  $800^\circ\text{C}$  et quelle que soit la pression, aucune transformation de  $\text{C}_3\text{N}_4\text{-g}$  n'a été observée. Ce n'est qu'à partir de  $900^\circ\text{C}$  sous  $5\text{GPa}$  que la variété graphitique de  $\text{C}_3\text{N}_4$  évolue vers un solide de composition et de structure proches de celles du graphite.

Les essais en présence de  $\text{Li}_3\text{N}$  et d'hydrazine ont été également infructueux : le produit obtenu est un solide mal cristallisé, riche en carbone.

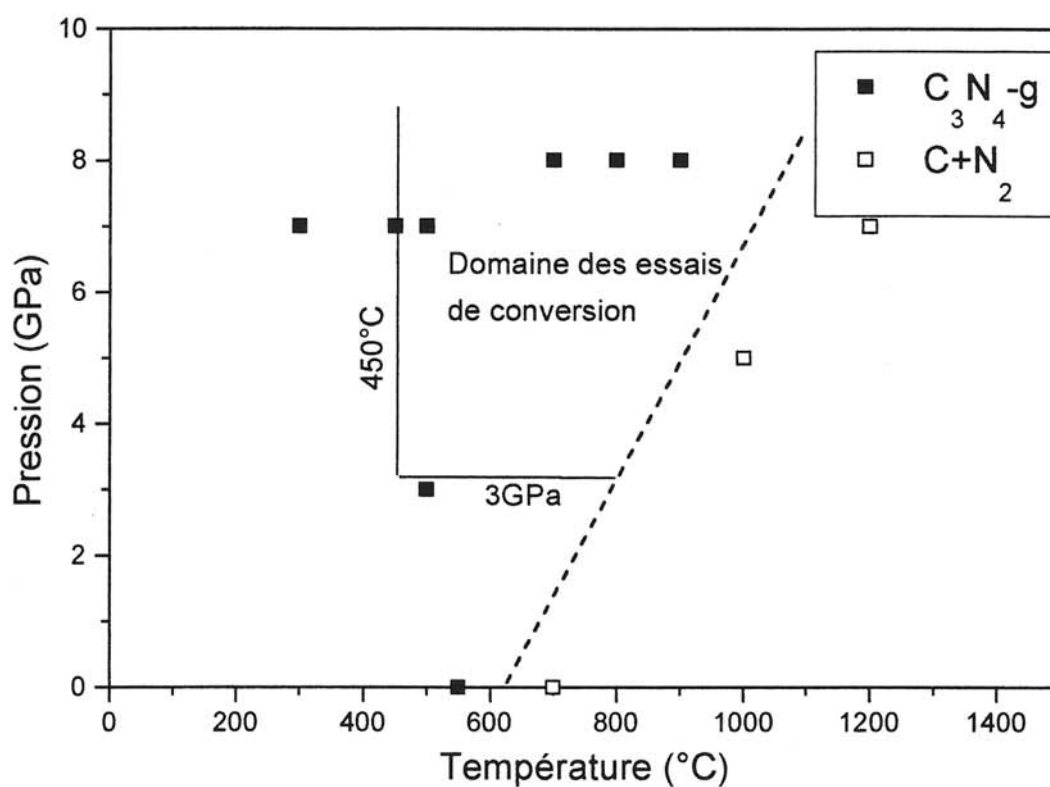


Fig. 4-29 : Domaine P,T retenu pour les essais de conversion.



	Produits de départ	T (°C)	P (GPa)	t (min)	Diffraction des rayons X	
					d (Å)	LMH (°)
<b>C1</b>	P <sub>3</sub> + Li <sub>3</sub> N	730	5	5	3,28	2
<b>C2</b>	P <sub>3</sub> + Li <sub>3</sub> N	880	5	4	3,43	3
<b>C3</b>	P <sub>3</sub> + Li <sub>3</sub> N	1060	5	4	3,40	2
<b>C4</b>	P <sub>3</sub> + Li <sub>3</sub> N	915	8	4	3,41	2
<b>C5</b>	P <sub>3</sub> + LiF	890	7	4	3,40	3
<b>C6</b>	P <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	460	5	5	3,27	1,5
<b>C7</b>	P <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	860	5	4	3,28	1
<b>C8</b>	P <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	900	5	4	3,43	2
<b>C9</b>	P <sub>3</sub> + Li <sub>3</sub> N + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	841	5	4	3,39	3

**Tableau 4-8 : Conditions opératoires et résultats des essais de conversion de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g (P<sub>3</sub>).**

	Produits de départ	T (°C)	P (GPa)	t (min)	Diffraction des rayons X	
					d (Å)	LMH (°)
C'1	P <sub>2</sub>	300	7	5	3,28	1,5
C'2	P <sub>2</sub>	500	7	5	3,31	3
C'3	P <sub>2</sub>	1200	7	5	3,41	1
C'4	P <sub>2</sub> + Li <sub>3</sub> N	460	7	5	3,32	10
C'5	P <sub>2</sub> + Li <sub>3</sub> N	710	7	5	3,30	3
C'6	P <sub>2</sub> + LiF	470	7	5	3,29	2
C'7	P <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	400	8	5	3,46	3
C'8	P <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	700	8	5	3,27	2,5
C'9	P <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	825	8	5	3,29	3
C'10	P <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	500	3	5	3,32	1
C'11	P <sub>2</sub> + Li <sub>3</sub> N + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	841	5	5	3,40	3

**Tableau 4-9 : Conditions opératoires et résultats des essais de conversion de la phase graphitique P<sub>2</sub>.**

Ces différents essais n'ont pas permis de mettre en évidence, au travers d'un mécanisme de conversion assistée par flux, une des phases tridimensionnelles de  $C_3N_4$ . Il faut cependant souligner d'une part, que la nature des précurseurs de flux mis en oeuvre a été restreinte et d'autre part, que les réactions *in situ* entre précurseurs de flux et la phase  $C_3N_4$ -g sont difficiles à appréhender dans les conditions expérimentales de pression et de température mises en oeuvre.

Plusieurs autres facteurs pouvaient également expliquer ces résultats et en particulier l'état de cristallinité de  $C_3N_4$ -g gouvernant sa solubilité dans le flux. Afin d'évaluer ce facteur, d'autres essais ont été menés sur les échantillons référencés P<sub>2</sub> obtenus par la voie « moyennes pressions ».

#### **IV.4.1.2. Essais de synthèse à partir de la phase graphitique de type P<sub>2</sub>**

Hormis la présence d'hydrogène en assez grande quantité, ce qui selon SOUTO et ALVAREZ [14] pourrait inhiber la conversion, la phase graphitique P<sub>2</sub> présentait l'avantage d'être mal cristallisée et d'être formée de grains homogènes de dimension inférieure au micron (cf. IV.2.4.2.1.). Cet état de division était susceptible d'accroître la solubilité de ce précurseur carbonitruré dans le flux.

Comme précédemment, ces essais de synthèse d'une variété tridimensionnelle impliquaient d'une part la conversion directe et d'autre part la conversion assistée par flux conventionnels ( $Li_3N$ , LiF) ou par solvant à l'état supercritique (hydrazine avec ou sans  $Li_3N$ ).

Les différentes conditions opératoires ainsi que les résultats des analyses par diffraction des rayons X des produits obtenus sont donnés au tableau 4-9.

Comme dans le cas de la phase bien cristallisée (P<sub>3</sub>), les essais de conversion directe n'ont pas conduit à une variété tridimensionnelle mais à la formation de phases de composition et de structure proches du graphite. Cependant, on note qu'à pression équivalente (7-8GPa), cette décomposition est observée à plus basse température (500°C) pour les échantillons P<sub>2</sub> que pour  $C_3N_4$ -g de type P<sub>3</sub> (910°C). Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse thermogravimétrique montrant que les échantillons P<sub>3</sub> sont plus stables que ceux de type P<sub>2</sub> et P<sub>1</sub>.

Un résultat sensiblement analogue est obtenu dans le cas de la conversion assistée par flux de P<sub>2</sub> en présence de  $Li_3N$  et de LiF (obtention d'un produit riche en carbone).

L'utilisation de l'hydrazine, bien qu'étant un fluide nitrurant, ne limite pas la perte d'azote de la phase graphitique dès 700°C (à 8GPa) ou 500°C (à 3GPa) ce qui pourrait également impliquer que la gélule de cuivre ne soit pas totalement hermétique.

L'analyse de ces premières expériences, bien que limitées, semblerait montrer que l'utilisation d'un carbonitrure moins bien cristallisé (P<sub>2</sub>) ne favorise pas la conversion en une phase tridimensionnelle de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### IV.4.2. ESSAIS DE SYNTHÈSE DIRECTE

Les essais de conversion de « C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g » s'étant révélés infructueux, il nous est apparu important d'étudier la pyrolyse sous pression de molécules organiques comportant du carbone et de l'azote dans un rapport proche de celui de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

La pyrolyse à 2,5GPa de la mélamine en présence d'hydrazine conduit entre 800°C et 850°C à la formation de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g. Pour cette pression, en dehors de ce domaine de température, on observe soit l'absence de réaction (T < 800°C), soit la formation d'un solide globalement riche en carbone (T > 900°C), ce qui implique que le domaine de synthèse P,T de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g est relativement étroit. Une étude à plus hautes pressions et températures pourrait conduire à la formation d'une autre phase plus dense que C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g.

Il pourrait en être de même pour d'autres molécules organiques comportant du carbone et de l'azote dans un rapport proche de 0,75.

Trois molécules ont donc été retenues (Fig. 4-30) :

- ♦ le tétracyanoéthylène car c'est l'une des seules molécules ne comportant pas d'hydrogène pouvant inhiber la formation de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [14].
- ♦ l'hexaméthylènetétramine, ne comportant que des liaisons C-N simples et dont la géométrie préfigure un arrangement tridimensionnel où l'état d'hybridation du carbone est sp<sup>3</sup> et celui de l'azote est proche de sp<sup>2</sup>.
- ♦ la mélamine qui s'avère être un bon précurseur d'autres variétés du carbonitrure car elle nous a déjà permis d'élaborer C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-g.

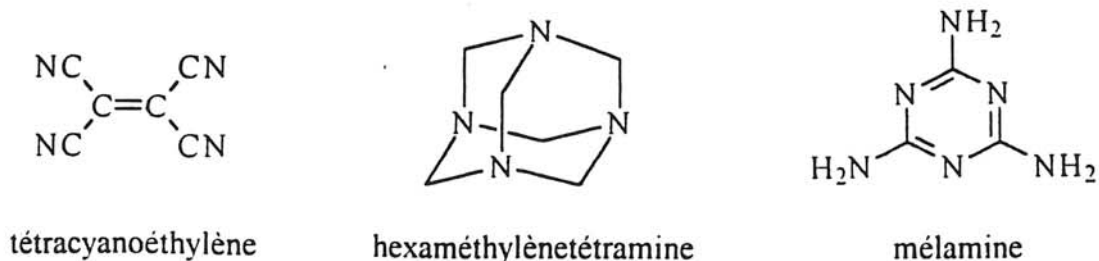


Fig. 4-30 : Molécules retenues pour les essais de synthèses directes

Dans le cas de la mélamine et de l'hexaméthylènetétramine, les études ont porté sur la pyrolyse des molécules seules ou en présence d'hydrazine en tant que solvant. Par ailleurs, quelques essais ont impliqué l'hexaméthylènetétramine en présence de nitrure de lithium  $\text{Li}_3\text{N}$  susceptible de former des ions  $\text{N}^{3-}$  facilitant la condensation de ces molécules.

Pour le tétracyanoéthylène, une vive réaction à température ambiante avec l'hydrazine nous a conduit à étudier la molécule seule.

Les domaines explorés étaient compris entre 3,0-7,0GPa pour la pression et 500-1200°C pour la température.

#### **IV.4.2.1. Essais de synthèse à partir du tétracyanoéthylène (TCE)**

Les conditions de pression et de température ainsi que les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X et microsonde électronique des solides résultant de ce traitement sont rassemblés au tableau 4-10.

L'analyse des résultats obtenus montre que ces essais n'ont abouti qu'à la synthèse de carbonitrides de structure bidimensionnelle dont la distance interfeuille est comprise entre 3,47Å et 3,40Å.

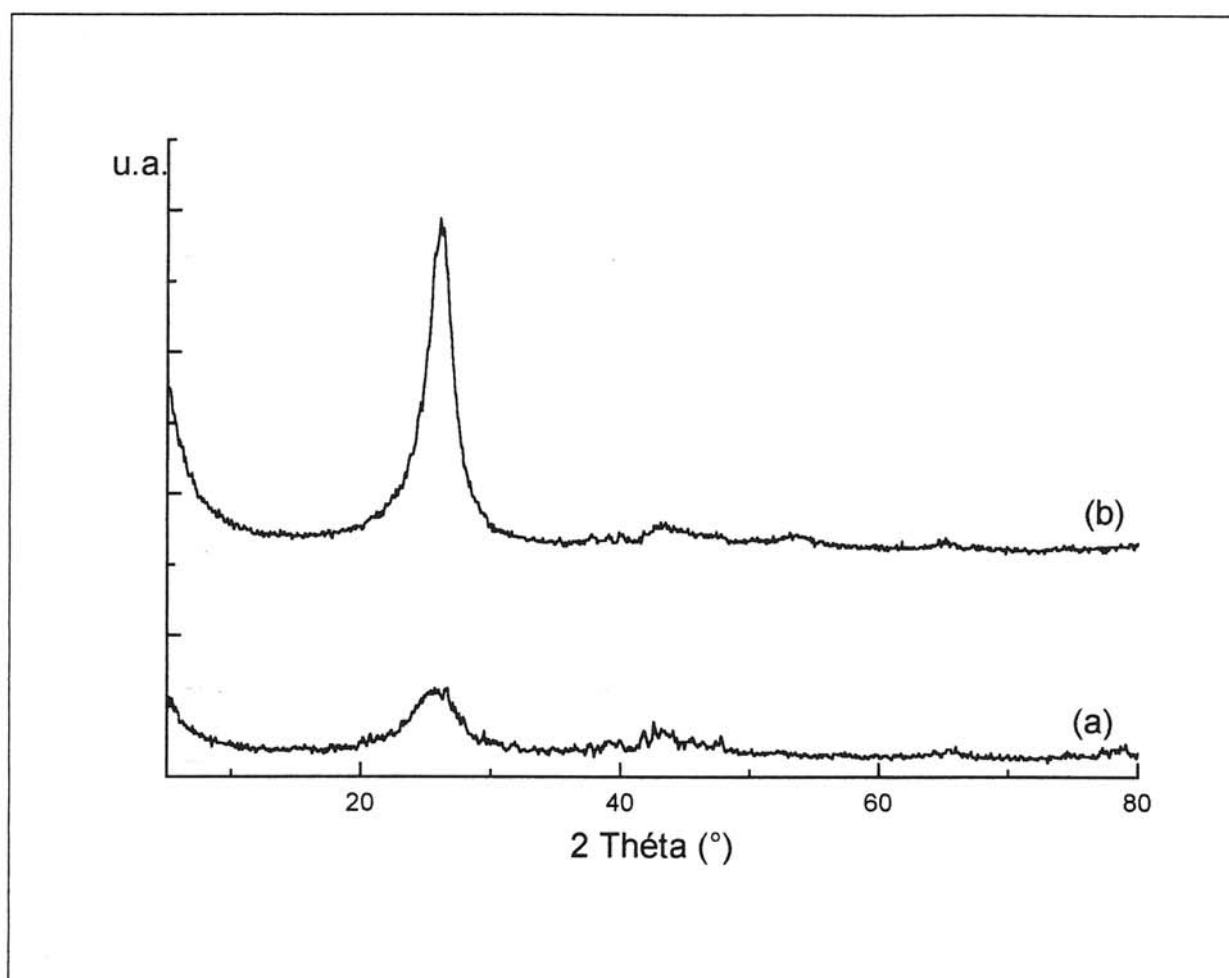
Pour une pression donnée (5-7GPa), la distance réticulaire ( $d_{(001)}$ ) et la largeur à mi-hauteur (LMH) diminue lorsque la température augmente. Les diffractogrammes des produits préparés à 500°C sont caractéristiques de composés amorphes tandis que ceux des produits préparés à 1200°C présentent une raie caractéristique d'une structure bidimensionnelle peu organisée (Fig. 4-31).

Les analyses par microsonde électronique montrent qu'il s'agit de carbonitrides dont le pourcentage atomique en azote pour une pression donnée (à 5 et 7GPa) de l'ordre de 20% à 500°C, diminue avec l'augmentation de la température pour être inférieur à 5% au delà de 950°C. Pour une température fixée, la composition en azote est moins sensible à une augmentation de la pression, tout au moins dans le domaine de pression étudié.

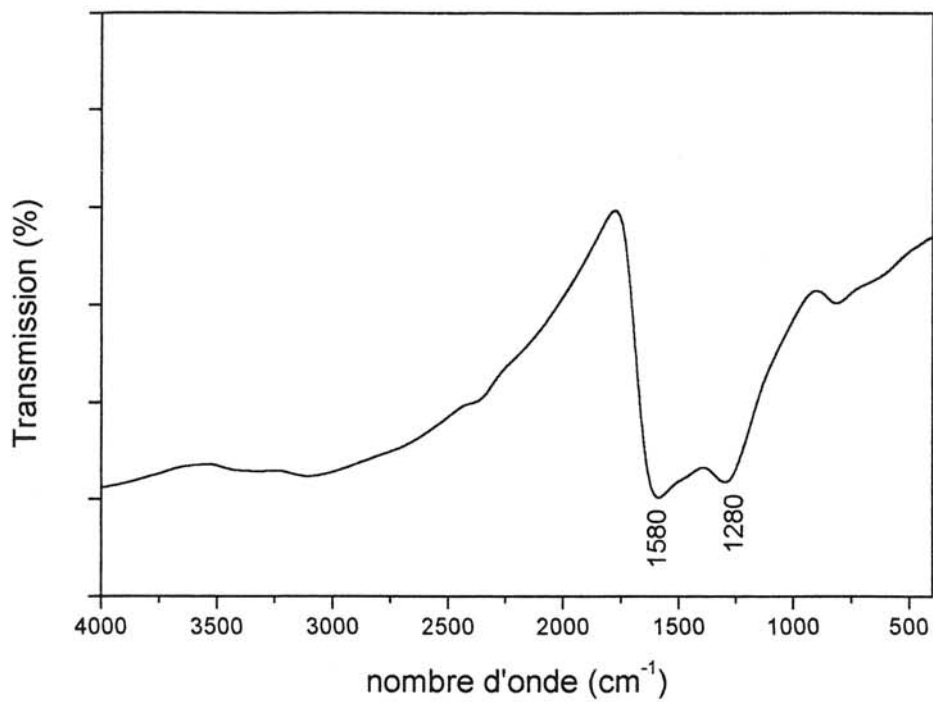
L'étude par spectrométrie d'absorption infrarouge a été faite sur les carbonitrides présentant la plus haute teneur en azote (C:79% N:21%) ainsi que sur ceux en contenant peu (N<5%). Les spectres obtenus sont représentés aux figures 4-32 a et 4-32 b. Dans le premier cas, on observe la présence de bandes d'absorption ( $1580\text{cm}^{-1}$ ,  $1280\text{cm}^{-1}$ ,  $830\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques de liaisons carbone-azote au sein d'un réseau de type graphitique. Ce spectre

	Produit de départ	T (°C)	P (GPa)	t (min)	Diffraction des rayons X		Dosage (%at.)
					$d_{(001)}$ (Å)	LMH (°)	C:% N:%
<b>Pa-1</b>	TCE	1200	3	4	G 3,42	3,5	C:97 N:3
<b>Pa-2</b>	TCE	500	5	4	G 3,47	5,0	C:79 N:21
<b>Pa-3</b>	TCE	960	5	4	G 3,40	2,0	C:98 N:2
<b>Pa-4</b>	TCE	1200	5	4	G 3,40	2,0	C:99 N:1
<b>Pa-5</b>	TCE	500	7	5	G 3,45	4,0	C:82 N:18
<b>Pa-6</b>	TCE	990	7	4	G 3,42	3,5	C:96 N:4
<b>Pa-7</b>	TCE	1180	7	4	G 3,41	2,0	C:97 N:3

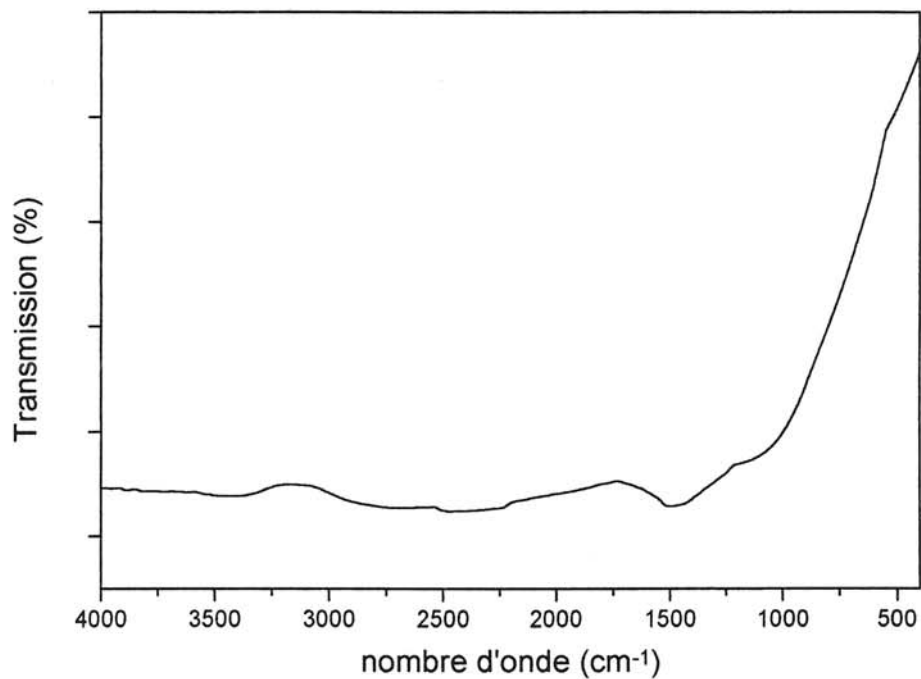
**Tableau 4-10 : Conditions opératoires et résultats de la pyrolyse sous pression du tétracyanoéthylène TCE (phase de structure à feuillets : G).**



**Fig. 4-31 : Diagrammes de diffraction des rayons X du produit obtenu par pyrolyse de tétracyanoéthylène à**  
**a- 500°C et 5GPa,**  
**b- 1200°C et 5GPa.**



**Fig. 4-32 a : Spectre d'absorption infrarouge du carbonitrure obtenu à partir du TCE traité à 500°C et 5GPa.**



**Fig. 4-32 b : Spectre d'absorption infrarouge du carbonitrure pauvre en azote obtenu à partir du TCE traité à 950°C et 5GPa.**



est semblable à celui de  $C_3N_4$ -g (Fig. 4-19). On remarque l'absence de bande d'absorption à  $2200\text{cm}^{-1}$  caractéristique des groupements nitriles présents dans le produit de départ.

Lorsque le composé comporte peu d'azote, celui-ci absorbe fortement le rayonnement infrarouge, ce qui rend les spectres difficilement exploitables. De plus, les liaisons carbone-carbone ici majoritaires sont inactives en absorption infrarouge.

L'analyse par microscopie électronique à balayage révèle la présence de blocs facettés bien qu'il ne s'agisse pas de monocristaux (Fig. 4-33). La dimension de ceux-ci n'est pas représentative de la réaction *in situ* car il a fallu broyer l'échantillon pour l'extraire de la cellule.

La pyrolyse sous pression du tétracyanoéthylène entre  $500^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  sous des pressions allant de 3GPa à 7GPa ne conduit qu'à la formation de carbonitrides de structure bidimensionnelle dont la composition atomique en azote atteint 20% pour les essais réalisés à  $500^\circ\text{C}$  quelle que soit la pression. Le traitement appliqué conduit à une condensation avec départ d'azote, des molécules de tétracyanoéthylène, en un solide d'autant plus mal cristallisé (mais riche en azote) que la température est faible. En effet, si la cristallinité augmente avec la température, ceci favorise en revanche le départ d'azote. A  $1200^\circ\text{C}$ , la phase obtenue est proche du graphite au travers de la valeur de  $d_{(001)}$  et de la composition.

#### **IV.4.2.2. Essais de synthèse à partir de l'hexaméthylènetétramine (HMT)**

Ces différents essais ont porté sur l'hexaméthylènetétramine seule ou en présence d'additifs comme le nitrure de lithium ou l'hydrazine.

Le nitrure de lithium était susceptible de faciliter la condensation des molécules d'HMT entre-elles selon la réaction suivante permettant l'élimination de l'hydrogène :

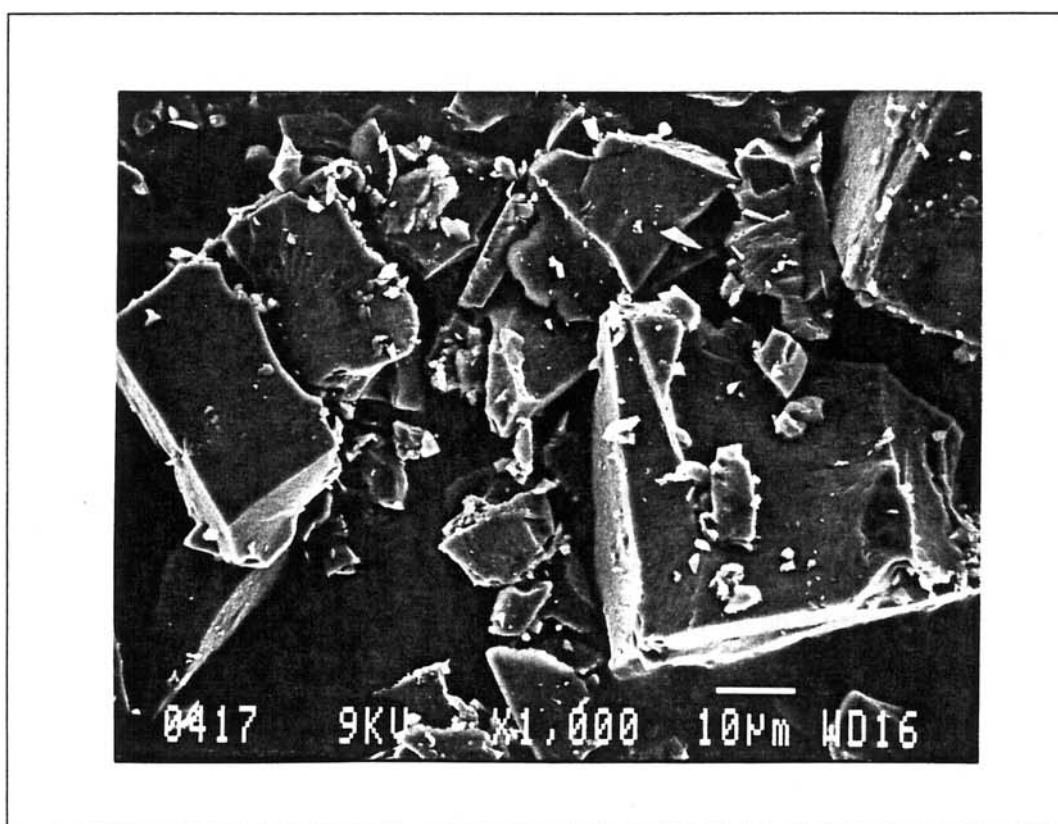


Ces deux constituants étaient donc mélangés dans un rapport molaire  $HMT/Li_3N \cong 3$ .

Dans une deuxième étape, l'hydrazine a été ajoutée en excès comme pour la synthèse de  $C_3N_4$ -g afin de jouer le rôle de solvant.

Le résultat de la réaction de l'hexaméthylènetétramine et du nitrure de lithium se présente sous la forme d'une poudre hygroscopique. Ce qui n'est pas étonnant compte tenu de l'excès de  $Li_3N$  dans le mélange de départ. Nous avons donc lavé le produit réactionnel à l'acide chlorhydrique avant de le caractériser. Après séchage, on obtient une poudre de couleur noir en faible quantité.

Le tableau 4-11 donne les conditions opératoires ainsi que les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X et microsonde électronique de ce solide.



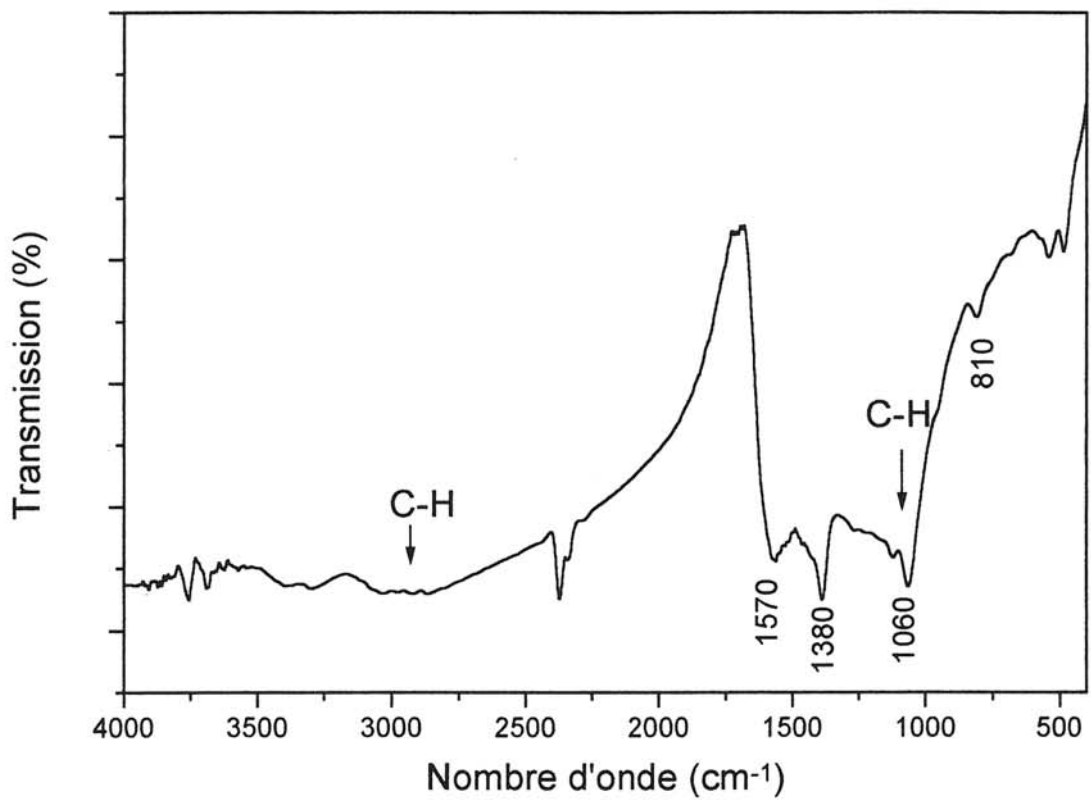
**Fig. 4-33 : Cliché de MEB d'un carbonitride obtenu à partir de TCE traité à 960°C et 5GPa.**

	Produits de départ	T (°C)	P (GPa)	t (min)	Diffraction des rayons X		Dosage (%at.) C:% N:%
					d (Å)	LMH (°)	
Pb-1	HMT	720	3,5	5	G 3,37	2,5	C:78 N:22
Pb-2	HMT	600	5	4	G 3,40	2,0	C:81 N:19
Pb-3	HMT	980	5	4	G 3,38	3,0	C:90 N:10
Pb-4	HMT	1120	5	4	G 3,37	1,0	C:98 N:2
Pb-5	HMT	600	7	4	G 3,37	3,0	C:80 N:20
Pb-6	HMT	1100	7	5	G 3,38	2,0	C:99 N:1
Pb-7	HMT + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	480	5	4	G 3,40	2,0	C:76 N:24
Pb-8	HMT + Li <sub>3</sub> N	550	5	5	X	-	C:85 N:15
Pb-9	HMT + Li <sub>3</sub> N	960	5	3	X	-	C:88 N:12

Tableau 4-11 : Conditions opératoires et résultats de la pyrolyse sous pression de l'hexaméthylènetétramine HMT.

G : phase de structure à feuillets,

X : diffractogramme présentant plusieurs raies.



**Fig. 4-34 : Spectre d'absorption infrarouge du produit de décomposition à 600°C et 5GPa de l'hexaméthylènetétramine.**

Comme dans le cas de tétracyanoéthylène, la pyrolyse sous pression de l'hexaméthylènetétramine pure conduit à la formation d'un solide de structure lamellaire dont la distance entre les feuillets est comprise entre 3,35Å et 3,39Å. Les largeurs à mi-hauteur (LMH) des pics de diffraction sont elles, comprises entre 1° et 3°. Ces valeurs évoluent suivant les conditions opératoires : pour une pression donnée, la largeur à mi-hauteur (LMH) diminue lorsque la température appliquée augmente. L'évolution de la distance interplanaire est moins évidente que dans le cas du tétracyanoéthylène. Cependant, on note que ces distances sont plus proches de celle du graphite (3,35Å).

L'analyse par microsonde électronique révèle également une évolution de la composition en fonction de la sévérité des conditions opératoires : plus la température de traitement est élevée, plus le produit obtenu est pauvre en azote, la teneur minimale d'azote (1%) étant atteinte à 1120°C.

Alors que les carbonitrides pauvres en azote, obtenus à plus hautes températures présentent un spectre d'absorption infrarouge sans bandes distinctes comme dans le cas du produit issu de la décomposition du TCE, celui des carbonitrides obtenus à 500°C avec une composition de l'ordre de  $C_{80\pm5}N_{20\pm5}$  présente les absorptions caractéristiques d'une structure graphitique comportant des liaisons C-N (Fig. 4-34). On note également la présence de liaisons C-H au travers des deux bandes situées à  $2900\text{cm}^{-1}$  et  $1060\text{cm}^{-1}$ .

L'essai réalisé en présence d'hydrazine à l'état supercritique a conduit à l'élaboration d'un solide de structure à feuillets (diffraction des rayons X) dont la composition est également proche de  $C_{80}N_{20}$  (microsonde électronique). Comme dans le cas précédent, le spectre d'absorption infrarouge comporte, d'une part les bandes dues à la structure graphitique présentant des liaisons C-N ( $1580\text{cm}^{-1}$ ,  $1310\text{cm}^{-1}$ ,  $810\text{cm}^{-1}$ ) et d'autre part celles induites par la présence de liaisons C-H ( $1100\text{cm}^{-1}$ ,  $2860\text{cm}^{-1}$ ).

L'analyse par diffraction des rayons X du produit obtenu à partir de HMT et de  $Li_3N$  conduit à un diffractogramme assez compliqué (56 raies distinctes) traduisant la présence de nombreuses phases. Aucune phase de type graphitique n'est mise en évidence. Bien que certaines raies puissent être attribuées à  $C_3N_4\beta$ , il semble hasardeux de conclure à la présence d'une telle phase. En effet, la composition globale et locale de ce solide est très nettement plus pauvre en azote que  $C_3N_4$ .

	Produits de départ	T (°C)	P (GPa)	t (min)	Diffraction des rayons X		Dosage (%at.) C:% N:%
					d (Å)	LMH (°)	
<b>Pc-1</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	700	5	5	M	-	M
<b>Pc-2</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	850	5	5	G 3,40	3,0	C:55 N:45
<b>Pc-3</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	950	5	4	G 3,37 + B	G : 2,0	C:60 N:40
<b>Pc-4</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	700	7	5	M	-	M
<b>Pc-5</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	820	7	6	M	-	M
<b>Pc-6</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	990	7	5	G 3,37 + B	G : 2,5	C:80 N:20
<b>Pc-7</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1100	7	4	G 3,38	2,0	C:91 N:9
<b>Pc-8</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	700	5	4	M	-	M
<b>Pc-9</b>	C <sub>3</sub> N <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	910	5	4	G 3,36 + B	G : 2,0	C:58 N:42

**Tableau 4-12 : Conditions opératoires et résultats de la pyrolyse sous pression de la mélamine.**

**G** : phase de structure à feuillets,

**B** : diffractogramme présentant plusieurs raies,

**M** : mélamine.

#### IV.4.2.3. Essais à partir de la mélamine

Dans le cas de la mélamine, deux séries d'essais ont été réalisées : la première impliquant la mélamine seule, la seconde avec l'hydrazine comme solvant. Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont résumés au tableau 4-12.

Les diffractogrammes des produits après traitement comportent :

- ♦ soit les raies caractéristiques de la mélamine mettant en évidence la non décomposition de celle-ci,
- ♦ soit la raie principale caractéristique de la structure à feuillets déjà observée précédemment, mais qui dans deux cas est accompagnée d'autres raies dont certaines pourraient être attribuées à la phase  $C_3N_4-\beta$  (Tableau 4-13).

L'analyse par microsonde électronique des échantillons comportant plusieurs phases révèle une composition atomique globale en azote de l'ordre de 40%. Toutefois, cette composition n'est pas homogène et peut s'élever localement à 55%, valeur proche des 57% correspondant à  $C_3N_4$ .

Comme on peut le constater à la figure 4-35, l'analyse par microscopie électronique à balayage réalisée sur l'échantillon obtenu à 950°C et 5GPa montre qu'il s'agit d'une poudre finement divisée dont les grains, de dimension inférieure au micron, forment par endroits des agrégats.

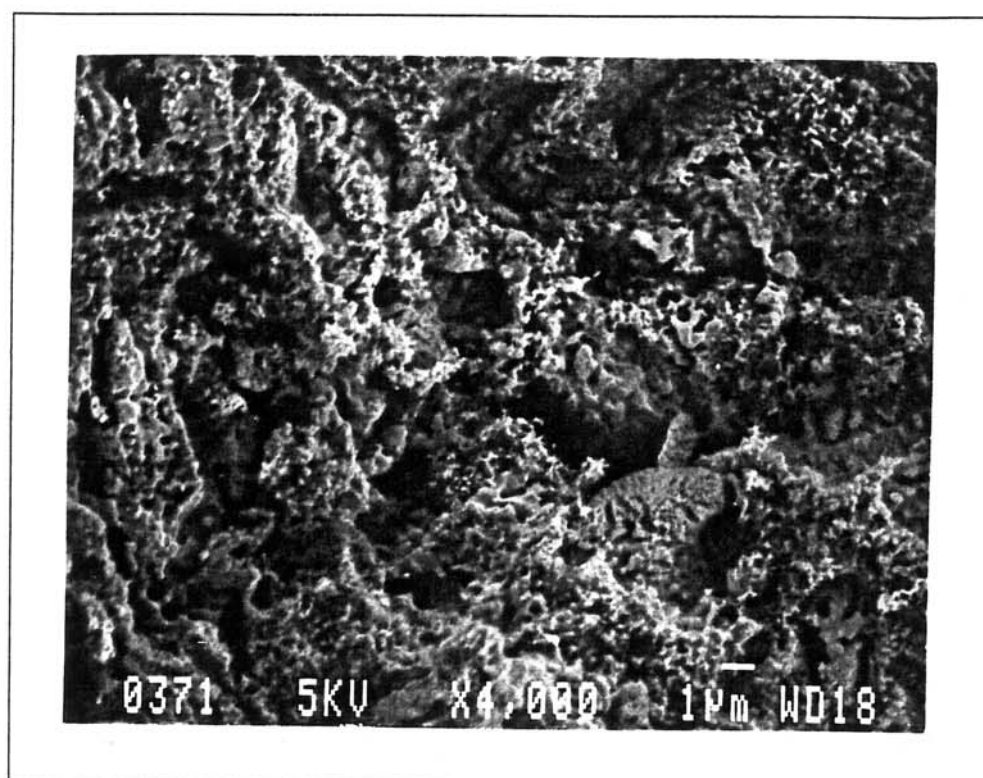
L'analyse par diffraction des électrons confirme la présence de phases cristallisées, autres que de structure bidimensionnelle turbostratique, stables sous l'impact des électrons. Cependant, les diffractogrammes des différents cristaux isolés jusqu'à présent, ne sont pas compatibles avec la structure de  $C_3N_4-\beta$ .

Le spectre d'absorption infrarouge de ces échantillons multiphasés est donné à la figure 4-36. Les bandes caractéristiques d'une phase graphitique comportant du carbone et de l'azote ( $1580\text{cm}^{-1}$ ,  $1260\text{cm}^{-1}$ ) sont présentes, toutefois on observe l'apparition d'un pic fin à  $1380\text{cm}^{-1}$  pouvant être attribué aux liaisons simples C-N n'appartenant pas à ce réseau graphitique. WIDANY *et al.* [28] ayant déterminé les spectres de vibration attendus pour différentes variétés de  $C_3N_4$ , ont montré que celui pour  $C_3N_4-\beta$  présenterait une bande principale dans ce domaine de nombre d'onde ( $1400\text{cm}^{-1}$ ) et une autre plus faible proche de  $1200\text{cm}^{-1}$ . Dans notre cas, cette dernière pourrait se confondre avec la bande à  $1265\text{cm}^{-1}$  attribuée également à la phase graphitique.

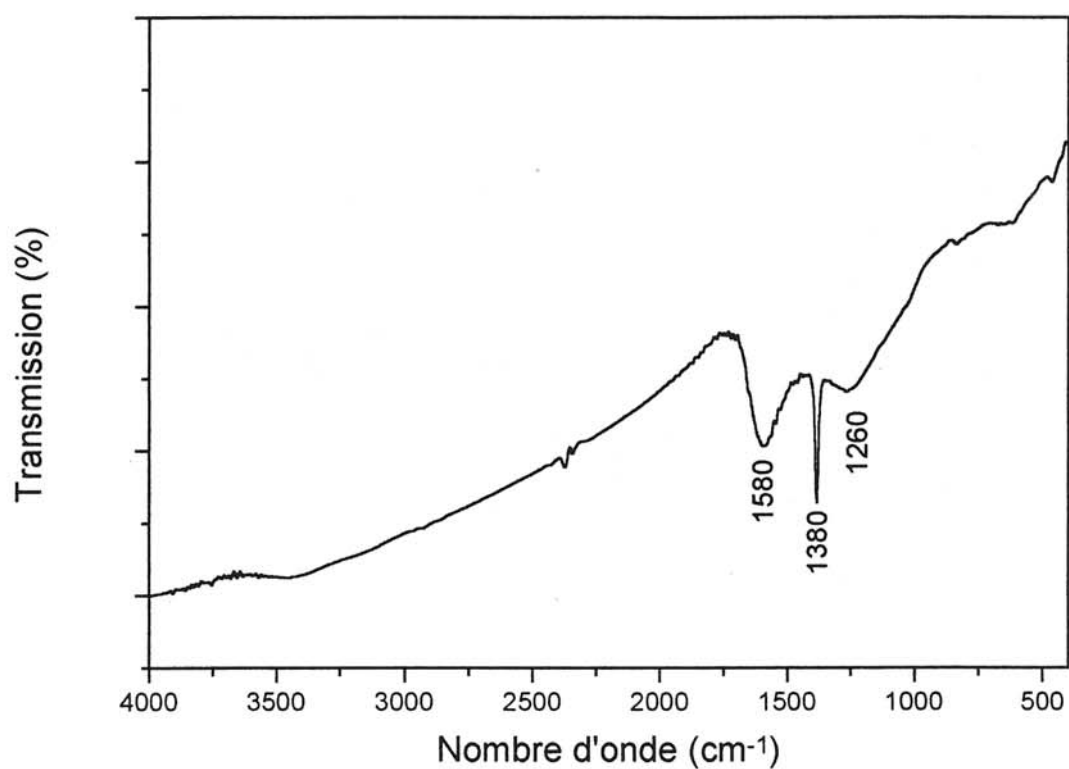
$d_{hkl}$ observée	Intensité	$C_3N_4\text{-}\beta$
5,68	forte	5,57
3,43	moyenne	
3,27	forte	$\varphi$ type graphite
3,19	forte	3,22
2,84	moyenne	2,78
2,55	moyenne	
2,50	faible	
2,38	faible	
2,28	forte	2,25
2,15	moyenne	
2,10	moyenne	2,10
1,96	moyenne	1,95
1,93	moyenne	
1,89	moyenne	
1,87	forte	1,86
1,82	faible	
1,75	faible	
1,66	moyenne	
1,63	moyenne	
1,60	moyenne	1,59
1,57	faible	1,54
1,46	faible	1,48
1,43	faible	
1,40	faible	
1,39	faible	
1,37	faible	
1,35	faible	1,34
1,33	faible	
1,23	faible	1,23

**Tableau 4-13: Attributions des raies observées sur le diffractogramme du produit obtenu par pyrolyse de la mélamine à 950°C et 5GPa.**





**Fig. 4-35 : Cliché de MEB du produit de la pyrolyse de la mélamine à 950°C et 5GPa.**



**Fig. 4-36 : Spectre d'absorption infrarouge du produit de décomposition à 950°C et 5GPa de la mélamine.**

---

Afin de chercher à éliminer la phase graphitique présente pour isoler les phases tridimensionnelles, nous avons effectué différents traitements :

- ① par lavage à l'aide d'une solution aqueuse d'acide nitrique à différentes températures et concentrations,
- ② par attaque sélective à l'aide d'hydrogène atomique, ceci par analogie avec l'élimination du graphite lors de la synthèse du diamant par CVD.

Dans tous les cas, le traitement est sans effet ou bien les phases cristallisées observées à l'issue de la synthèse disparaissent totalement.

Nous avons également cherché à déterminer par une analyse thermogravimétrique fine, les domaines de stabilité thermique des carbonitrides présents. Aucun autre point d'inflexion n'a été observé sur la courbe de perte de masse obtenue.

Il en découle que les différentes phases obtenues ne présentent donc pas de propriétés chimiques suffisamment différentes pour qu'elles puissent être séparées.

### IV.4.3. DISCUSSIONS - CONCLUSIONS

Les travaux concernant la synthèse de variétés tridimensionnelles de  $C_3N_4$  ont été orientés suivant deux voies :

- la conversion de  $C_3N_4$ -g assistée par flux,
- la synthèse directe à partir de molécules organiques comportant du carbone et de l'azote.

Pour la conversion de  $C_3N_4$ -g, quel que soit le flux utilisé ( $Li_3N$ ,  $LiF$  ou l'hydrazine), et les conditions opératoires qui étaient accessibles (5-8GPa , 450-1200°C), nous n'avons pas observé la formation d'une nouvelle phase. Ce résultat est peut être du à la nature des flux qui ont été retenus par analogie avec la synthèse de BN-c ou du diamant. Par ailleurs, cette absence de conversion peut résulter des conditions opératoires qui ne seraient pas suffisamment sévères, comme le laissent supposer TETER et HEMLEY [20] en évaluant la pression de la transition  $C_3N_4$ -g  $\longrightarrow$   $C_3N_4$ -c à 12GPa. En outre l'hydrogène, même à l'état de traces, est susceptible de jouer un rôle inhibiteur tout aussi important que celui que joue l'oxygène dans le cas de la conversion de BN-h (cf. I.2.1.2.).

Les essais de synthèse directe à partir du tétracyanoéthylène n'ont conduit qu'à la préparation de carbonitrides amorphes tendant vers le graphite dont la composition atomique en azote est comprise sensiblement entre 1 et 20%. Dans ces phases, l'azote est lié au carbone au sein des feuilletts. La distance entre ces feuilletts augmente avec le taux en azote tout en restant supérieure à celle du graphite (3,35Å). Ce résultat rejoint ceux obtenus dans le cas de la synthèse de réseaux graphitiques de composition  $CA_x$  (A=azote et/ou bore) [9,27]. Il diffère toutefois de  $C_3N_4$ -g pour lequel la distance interfeuillett observée (3,27Å) est inférieure à celle du graphite. Cette divergence peut être attribuée à la présence de lacunes dans les plans de  $C_3N_4$  et à la séquence d'empilement de ces plans.

L'ajout de nitrure de lithium dans le cas de l'hexaméthylènetétramine ne conduit pas à une phase de type graphitique mais à un mélange de phases pauvres en azote où la présence d'un carbonitride de structure tridimensionnelle n'a pu être mis en évidence.

Les essais sous hautes pressions impliquant la mélamine ont conduit à l'obtention non seulement d'une phase graphitique analogue à celle obtenue pour les deux autres molécules (TCE et HMT), mais également des phases carbonitrurées riches en azote (> 40%) de structure tridimensionnelle. L'impossibilité pour l'instant, d'isoler l'une ou l'autre de ces phases afin d'en déterminer la composition et les propriétés à constituer une des limites de notre travail.

**BIBLIOGRAPHIE**

**CHAPITRE IV**

- [1] V. GONNET  
*Thèse de Docteur Ingénieur en Sciences des Matériaux*, Université Bordeaux I n°1199 (1994)
- [2] D. MICHAU  
*Thèse de Docteur en Chimie du Solide, Sciences des Matériaux* Université Bordeaux I n°1198 (1995)
- [3] HANBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS  
*56<sup>th</sup> Edition CRC Press* (1975)
- [4] G. DEMAZEAU  
*Thèse de Docteur es Sciences Physiques* Université de Bordeaux I n°419 (1973)
- [5] P. KENNEDY  
*Econ. Geol.* **45** (1950) 629
- [6] H.X. HAN, B.J. FELDMAN  
*Solid State Commun.* **65** (1998) 921
- [7] X.A. ZHAO, C.W. ONG, Y.C. TSANG, Y.W. WONG, P.W. CHAN, C.L. CHOY  
*Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2652
- [8] Z.J. ZHANG, S. FAN, C.M. LIEBER  
*Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 3582
- [9] M. RICCI  
*Thèse de Docteur en Chimie-Physique* Université Bordeaux I n°644 (1991)
- [10] D. MARTON, K.J. BOYD, J.W. RABALAIS  
*Int. J. Mod. Phys. B* **9** (1995) 3527
- [11] D. MARTON, K.J. BOYD, A.H. AI-BAYATI, S.S. TODOROV, J.W. RABALAIS  
*Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 118
- [12] H. BOEHLAND, W. HANAY, A. MEISEL, R. SCHEIBE  
*Z. Chem.* **10** (1981) 372
- [13] T. NAKAJIMA, M. KOH  
*Carbon* **35** (1997) 203
- [14] S. SOUTO, F. ALVAREZ  
*Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 1539
- [15] M.Y. CHEN, D. LI, X. LIN, V.P. DRAVID, Y. CHUNG, M. WONG, W.D. SPROUL  
*J. Vac. Sc. Technol. A* **11** (1993) 521
- [16] J. SHIAO, R.W. HOFFMAN  
*Thin Solid Films* **283** (1996) 145

- 
- [17] F. FALK, J. MEINSCHIEN, G. MOLLEKOPF, K. SCHUSTER, H. STAFAST  
*Mater. Sc. Eng. B* **46** (1997) 89
- [18] J. KIM, Y.H. KIM, D.J. CHOI, H.K. BAIK  
*Thin Solid Films* **289** (1996) 79
- [19] A.Y. LIU, R.M. WENTZCOVITCH  
*Phys. Rev. B* **50** (1994) 10362
- [20] D.M. TETER, R.J. HEMLEY  
*Science* **271** (1996) 53
- [21] J. ORTEGA, O.F. SANKEY  
*Phys. Rev. B* **51** (1995) 2624
- [22] S.F. MATAR  
*J. Phys. IV FRANCE* **7** (1997) C1-169
- [23] W. KOHN, L.J. SHAM  
*Phys. Rev.* **140** (1965) A1133
- [24] R. JONES, O. GUNNARSON  
*Rev. Mod. Phys.* **161** (1989) 689
- [25] R.F. EGERTON  
*Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope Plenum Press. New York*  
(1986)
- [26] J. WIDANY, F. WEICH, Th. KÖHLER, D. POREZAG, Th. FRAUENHEIM  
*Diam. Rel. Mater.* **5** (1996) 1031
- [27] L. FILIPOZZI  
*Thèse de Docteur en Chimie-Physique Université Bordeaux I n°1183* (1994)

**CONCLUSION GENERALE**



Ce travail est une contribution à une meilleure connaissance des matériaux à base d'éléments légers tels que le nitrure de bore cubique BN-c et le carbonitrure  $C_3N_4$ .

La première partie de notre étude a été consacrée à BN-cubique. L'utilisation de solvants nitrurants à l'état supercritique avait permis d'abaisser notablement les conditions de pression et de température requises par la synthèse sans toutefois, comme le suggéraient des calculs thermodynamiques, atteindre sa préparation dans les conditions normales de pression. Nous nous sommes donc attachés à mieux cerner les conditions de nucléation et de croissance au sein d'un de ces fluides : l'hydrazine. Le rôle de la nature du précurseur de BN et de celle de l'additif sur la nucléation a été particulièrement étudié. La granulométrie du BN-hexagonal l'ionicté du nitrure utilisé comme additif ainsi que leur proportion semblent jouer un rôle prédominant sur la nucléation de BN-c.

La croissance sous haute pression a été abordée sur divers substrats : BN-c, Si et SiC. Des croissances de BN-c ont pu être observées lors des essais de croissance homoépitaxiale. Alors que pour le silicium aucun dépôt n'est décelé, le substrat SiC conduit à la formation d'une couche de BN, mais il a été difficile de caractériser la variété structurale. Ces dépôts n'ont pu être obtenus que dans le domaine de pression et de température correspondant à la nucléation de BN-c, l'introduction de substrats n'a donc pas permis de favoriser la croissance vis à vis de la nucléation.

La seconde partie de ce travail avait deux objectifs :

- (i) préparer à l'état massique la forme graphitique de  $C_3N_4$ ,
- (ii) élaborer l'une des variétés tridimensionnelles de ce même matériau.

Pour la première fois,  $C_3N_4$  de structure graphitique a pu être obtenu.

Deux modes de synthèse ont été mis en oeuvre :

- (i) synthèse solvothermale dans des conditions de pression moyenne ( $P \approx 0,14 \text{ GPa}$ ) et de basse température ( $T = 250^\circ\text{C}$ ),
- (ii) décomposition à plus hautes pression ( $2,5 \text{ GPa}$ ) et température ( $800^\circ\text{C}$ ) d'un précurseur organique (la mélamine).

Alors que la première méthode de synthèse a conduit à un carbonitrure de structure graphitique peu ordonnée et comportant une quantité notable d'hydrogène, celui mettant en oeuvre des

## Conclusion

---

hautes pressions a permis d'élaborer un carbonitrure également de structure graphitique mais mieux cristallisé et comportant moins d'hydrogène.

Le domaine de préparation de  $C_3N_4$ -g semble très étroit en température. Ce résultat peut s'expliquer par la grande stabilité de la molécule  $N_2$ .

Quelles propriétés chimiques et physiques, notamment les propriétés électroniques ont été abordées.

Dans une seconde étape, des essais ont été réalisés afin d'obtenir l'une des formes tridimensionnelles. Trois principales voies ont été abordées :

- ♦ la conversion directe à partir de  $C_3N_4$ -g,
- ♦ la conversion assistée par flux de carbonitrides graphitiques,
- ♦ la synthèse directe à hautes pressions et températures à partir de précurseurs organiques renfermant le carbone et l'azote.

Les techniques de conversion (directe ou assistée par flux) n'ont pas permis de mettre en évidence une variété tridimensionnelle. Si dans le cas de la décomposition du tétracyanoéthylène et de l'hexaméthylènetétramine, on obtient un carbonitrure pauvre en azote dans la majorité des cas de type graphitique, en revanche le traitement sous très haute pression (5GPa) et haute température (950°C) de la mélamine conduit à un mélange de phases mis en évidence par diffraction des électrons, diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge.

**ANNEXES I-XI**

**ANNEXE I : DIFFRACTION DES RAYONS X**

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes variétés cristallines présentes au sein d'un échantillon. Grâce à celle-ci, il nous a été possible de déterminer si les produits de réaction comportaient des cristallites de la phase cubique pour la synthèse de BN-c.

De même, nous avons pu caractériser la phase carbonitrurée de type graphitique et de suivre l'évolution de sa cristallinité en fonction du mode opératoire.

Quelle que soit la technique utilisée, le principe de la diffraction des rayons X repose sur l'équation de BRAGG qui représente la condition pour qu'une famille de plans du réseau cristallin diffracte :  $2d \sin \theta = n\lambda$

avec  $d$  : la distance réticulaire de la famille des plans (hkl),

$\theta$  : l'angle entre le faisceau incident et les plans (hkl),

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

Dans notre cas, la source de rayons X monochromatique était une anticathode de cuivre ( $K\alpha$ , 40kV). Les échantillons se présentant sous la forme de poudre, ceux-ci étaient repartis sur un porte-échantillon plan en aluminium. Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS PW 1050/37 en géométrie BRAGG-BRENTANO (monochromateur au niveau du faisceau diffracté). Les enregistrements étaient réalisés en continu ( $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ ).

Les échantillons en faible quantité étaient caractérisés à l'aide d'une chambre de Debye-Sherrer PHILIPS PW 1024/10. Pour cela, ceux-ci étaient placés dans un tube de Lindeman en verre de 0,3mm de diamètre.

## ANNEXE II : SPECTROMETRIE D'ABSORPTION INFRAROUGE

Cette technique est basée sur l'interaction de la composante électrique d'une radiation électromagnétique incidente (dont la longueur d'onde est comprise entre 1 et 1000 $\mu\text{m}$ ) avec les dipôles électriques formés par les liaisons non symétriques. Les spectres d'absorption constituent donc une sorte « d'empreinte digitale » de l'échantillon et permettent de déduire des particularités de structure ou de composition. Par exemple, le graphite est inactif en spectroscopie d'absorption infrarouge, cependant si celui-ci comporte des hétéroatomes (azote) au sein des plans de graphène, les liaisons non symétriques C-N entraînent des absorptions dans le domaine 1300-1600 $\text{cm}^{-1}$ .

Les analyses ont été réalisées à l'I.C.M.C.B. avec un spectromètre simple faisceau à transformée de Fourier (FT-IR) PERKIN ELMER PARAGON 1000.

1mg de l'échantillon est mélangé à 200mg de KBr en poudre préalablement étuvé à 100°C. Ce mélange est également étuvé à 100°C avant d'être pastillé. Avant toute analyse, un enregistrement du spectre du fond d'absorption est réalisé pour être soustrait au spectre de la pastille comportant l'échantillon. Les spectres consistaient en une accumulation de 16 enregistrements de 4000 à 400 $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4 $\text{cm}^{-1}$ .

## ANNEXE III : SPECTROSCOPIE MICRO-RAMAN

Sous l'effet d'une excitation par un rayonnement monochromatique  $\nu_0$  non-absorbé, l'échantillon diffuse une faible partie de ce rayonnement avec changement de fréquence. Cette diffusion à la base de la spectroscopie Raman met en jeu la polarisabilité du nuage électronique.

La variété hexagonale et la variété cubique de BN présentant un spectre différent, cette technique nous a permis de distinguer ces deux phases.

Les échantillons se présentant sous la forme de poudres ainsi que les dépôts obtenus étant de l'ordre du micron, les spectres ont été réalisés avec un appareillage en mode micro-Raman (volume d'analyse  $\approx 1\mu\text{m}$ ). Toutes ces analyses ont été effectuées au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de l'Université Bordeaux I à l'aide d'un spectromètre DILOR OMARS. 89 (dont la résolution spectrale est 4 $\text{cm}^{-1}$ ) comportant un laser à argon ionisé (SPECTRA-PHYSICS,  $\lambda=514,532\text{nm}$ ).

**ANNEXE IV : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (EDS)**

Sous l'impact d'un faisceau d'électrons, la zone de matière excitée est à l'origine de différentes radiations émergentes dont les électrons secondaires qui résultent d'interactions inélastiques entre les électrons et les atomes constituant l'échantillon. L'intensité de cette émission est fonction de la masse des atomes interagissant ( $Z$ ) mais surtout de la surface irradiée par le faisceau incident. L'intensité de cette émission est donc influencée par l'orientation de la surface de l'échantillon (lorsque celle-ci est perpendiculaire au faisceau incident, la surface excitée est minimale).

Le principe de la microscopie électronique à balayage MEB consiste à balayer la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons et à recueillir simultanément les électrons secondaires émis. On obtient alors une image dont le contraste est du aux différentes inclinaisons de surface. La microscopie électronique à balayage permet l'observation d'échantillon de l'ordre du micron dans des conditions de grandissement variant de quelques unités à 300000 et avec une profondeur de champ plusieurs centaines de fois supérieure à celle des microscopes optiques.

Ces analyses ont été effectuées au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse de l'Université Bordeaux I sur un microscope JEOL JSM 840A en utilisant des tensions d'accélération comprises entre 5 et 15kV et un courant de  $5 \cdot 10^{-11}$  à  $1 \cdot 10^{-9}$ A.

Les échantillons sont placés sur un adhésif double face conducteur (en carbone) de façon à mieux évacuer les excès de charges. Pour les échantillons les plus isolants (BN-h, BN-c), une fine couche conductrice (Au/Pd) est déposée par pulvérisation cathodique afin d'une part, d'améliorer la conductivité de surface et d'autre part, d'obtenir une meilleure résolution en augmentant le numéro atomique des atomes de surface.

Afin de confirmer la nature des éléments observés par microscopie, il était possible d'effectuer une analyse élémentaire semi-quantitative grâce à un spectromètre à sélection d'énergie (EDS). Cette analyse est basée sur l'émission de photons X résultant d'un réarrangement électronique du aux interactions inélastiques du faisceau d'électrons et des atomes.

Ce spectromètre est composé d'une diode en silicium dans laquelle les photons X pénètrent et cèdent toute leur énergie par absorption photoélectrique.

Connaissant les émissions X caractéristiques de chaque élément, l'analyse du spectre en énergie obtenu permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon et d'évaluer leur quantité.

## **ANNEXE V : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION**

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour caractériser les carbonitrides synthétisés. Cette technique consiste à illuminer l'échantillon par un faisceau électronique parallèle. Une image sur écran luminescent est alors obtenue à partir du faisceau transmis au moyen d'une lentille « objectif » et d'une lentille « projecteur ». Le grossissement peut atteindre  $10^6$  à  $10^9$ , la résolution pouvant être inférieure au nm.

Dans le cas de solides cristallisés, on observe au niveau du plan focal un ensemble de taches (diagramme de diffraction) correspondant chacune à une famille de plans réticulaires (la tache centrale est due aux électrons non-diffractés).

Ces observations ont été effectuées au Centre de Ressources en Microscopie Electronique et Microanalyse de l'Université Bordeaux I sur un microscope JEOL FX 2000 fonctionnant sous une tension maximale de 200kV.

## **ANNEXE VI : MICROSONDE ELECTRONIQUE (WDS)**

Cette technique de caractérisation est également basée sur l'émission de photons X résultant de l'interaction inélastique d'un faisceau d'électrons et des atomes de l'échantillon.

Ce rayonnement X est analysé par un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (ou WDS) qui est constitué d'un cristal monochromateur et d'un compteur proportionnel à un flux gazeux (ainsi qu'une chaîne de comptage).

L'échantillon, le cristal et le compteur sont situés dans le cercle de focalisation (ou « cercle de Rowland »). Seul le compteur se déplace.

Tout rayonnement de longueur d'onde donnée est diffracté vers le compteur lorsque le cristal se trouve en position de Bragg. Les monochromateurs utilisés sont des pseudo-cristaux présentant suivant une direction, une variation périodique de la densité (PET, PC1...).

Ces analyses ont été effectuées au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés de l'Université Bordeaux I avec une microsonde électronique de type CAMECA SX100. La tension d'accélération des électrons retenue était de 10kV et le courant de 4nA. Les échantillons (essentiellement des carbonitrides) étaient placés sur une feuille d'indium. L'échantillon de référence pour le carbone et l'azote fut la mélamine préparée dans les mêmes conditions (feuille d'indium). La silice fut retenue comme référence pour l'oxygène, KCl pour le chlore et KBr pour le brome.



**ANNEXE VII : LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE  $^{13}\text{C}$** 

La résonance magnétique nucléaire permet de déterminer entre autre la structure des composés moléculaires ou des matériaux inorganiques.

Lorsqu'un noyau de spin non nul ( $I \neq 0$ ) est placé dans un champ magnétique statique ( $B_0$ ), il se produit une interaction entre le moment magnétique  $\mu$  et l'induction magnétique ( $B_0$ ) qui entraîne une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques de ZEEMAN. La différence entre ces deux niveaux correspondant à une radiation radiofréquence (fréquence de LARMOR) croît avec l'induction magnétique appliquée  $B_0$ . Toutefois, le noyau de chaque atome se trouve dans un environnement personnalisé qui modifie très légèrement la valeur du champ extérieur à son contact (écranage magnétique). Ce décalage en fréquence de résonance (déplacement chimique) est donc caractéristique de la nature des atomes voisins et de la structure.

Les différents moments magnétiques présents peuvent interagir physiquement. Pour moyenner ces interactions et diminuer la largeur du signal, on impose une rotation de l'échantillon à l'angle magique ( $54,7^\circ$ ).

Cette étude a été réalisée avec un appareil BRUCKER MSL 200 dont le champ magnétique est égal à 4,7T. La vitesse de rotation de l'échantillon était de 10kHz. La masse de l'échantillon et de la référence était environ 50mg. La référence utilisée fut le tetraméthylsilane (TMS), cependant la mélamine fut également étudiée car cette molécule présente pour le carbone un environnement proche de celui attendu dans  $\text{C}_3\text{N}_4$ -g.



**ANNEXE VIII : SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS X (XPS)**

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse de surface (épaisseur d'analyse : 1-5nm) permettant d'identifier les atomes présents et d'obtenir certaines informations quant à leurs liaisons par l'étude de leurs niveaux d'énergie.

En effet, cette technique est basée sur le principe de la photoémission : l'irradiation par les photons X ( $E=h\nu$ ) du rayonnement incident engendre, dans un premier temps, l'émission de photoélectrons provenant de couches profondes (K dans notre cas pour le carbone, azote, oxygène). Le trou ainsi généré est ensuite "comblé" par réarrangement électronique avec les couches supérieures (qui s'accompagne soit de l'émission de photons X et/ou soit de l'émission d'électrons auger). L'énergie de liaison  $E_i^F$  par rapport au niveau de Fermi correspondant à ces photoélectrons est donnée par la relation :

$$E_i^F = h\nu - E_c - \Phi_i$$

avec  $h\nu$  : l'énergie des photons incidents

$\Phi_i$  : le travail d'extraction pour le spectromètre

$E_c$  : l'énergie cinétique des photoélectrons recueillis. Seuls les photoélectrons dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie d'extraction du solide parviennent au détecteur.

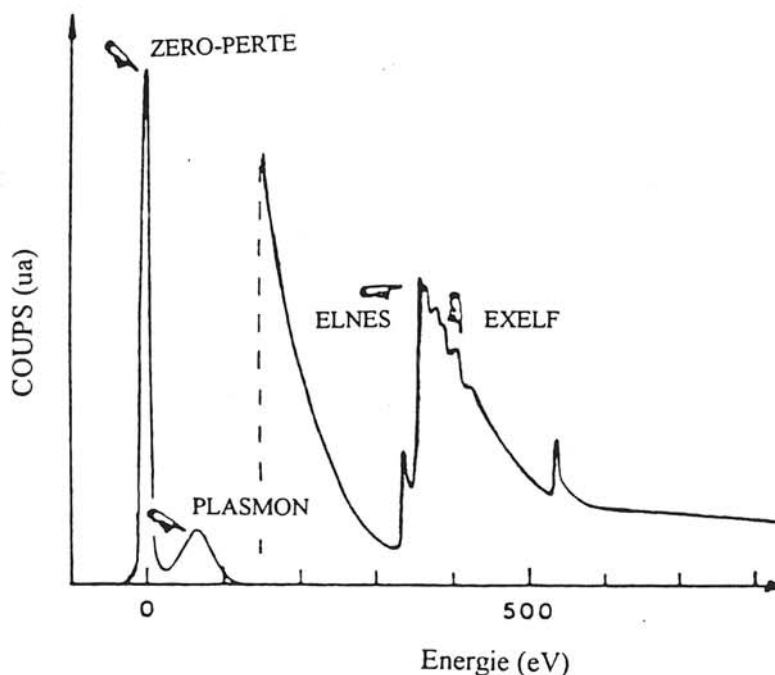
Dans la mesure où le rayonnement incident est monochromatique et que le travail d'extraction est connu (par étalonnage), la mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons permet de connaître l'énergie de liaison  $E_i^F$  des couches électroniques profondes. Les seuils d'ionisations sont caractéristiques de chaque éléments et les variations énergétiques observées traduisent les modifications de leur environnement chimique.

Ces analyses ont été effectuées au Centre de Caractérisation des Matériaux Avancés de l'Université Bordeaux I avec un spectromètre de type 220i-XL ESCALAB fourni par VG SCIENTIFIC, ainsi que les logiciels d'exploitation (désommation). La source utilisée était une anticathode en magnésium non-chromatisée dont la raie principale est la  $K\alpha$  (1853,6eV) et la puissance était au maximum de 100W. La zone analysée faisait environ 200 $\mu$ m de diamètre.

**ANNEXE IX :  
LA SPECTROSCOPIE PAR PERTE D'ÉNERGIE D'ÉLECTRONS (EELS)**

La spectroscopie par perte d'énergie d'électrons (EELS) permet d'obtenir des informations sur la densité d'état électronique d'un échantillon d'accéder à sa structure ainsi qu'à sa composition chimique.

Cette technique de caractérisation est basée sur l'interaction inélastique entre des électrons et les l'échantillon. Elle consiste donc à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons de haute énergie (400keV) et d'analyser en énergie les électrons transmis diffusés inélastiquement. La dispersion en énergie de ces électrons transmis nécessite l'emploi d'un spectromètre à prisme magnétique associé à un détecteur (scintillateur / barrette de photodiode). Un tel appareillage est en général couplé à un microscope électronique en transmission. Le spectre de pertes d'énergie ainsi obtenu représente le nombre d'électrons transmis en fonction de l'énergie qu'ils ont perdue lors de la traversée de l'échantillon. L'allure de celui-ci est représenté à la figure A.1. L'origine ( $E = 0\text{eV}$ ) correspond à l'énergie des électrons du faisceau incident. Le pic observé à cette énergie est représentatif des électrons transmis n'ayant pas subi de perte d'énergie (pas de chocs ou chocs élastiques). On distingue deux principales zones correspondant aux interactions du faisceau incident avec deux populations d'électrons différentes.



**Fig. A-1 : Exemple de spectre EELS.**

### La zone des faibles pertes d'énergie ( $E < 50\text{eV}$ )

Cette zone correspond aux interactions avec les électrons externes (électrons de valence). Sous l'action du champ électrique créée par l'électron incident (rapide), les électrons de valence (assimilés à un gaz) oscillent en bloc. Cette oscillation collective plasma revient à créer une pseudo-particule que l'on note plasmon. Son énergie  $E_p$  est donné par la relation :

$$E_p = e h \left( \frac{n}{m} \right)^{1/2}$$

$n$  = nombre effectif d'électrons de valence

$m$  = masse effective

$e$  = charge de l'électron

$h$  = constante réduite de planck.

L'analyse de cette zone du spectre permet donc d'obtenir des informations concernant l'épaisseur de l'échantillon mais surtout la densité et la masse relative des électrons externes (valence et conduction).

### La zone des fortes pertes d'énergie ( $E > 50\text{eV}$ )

Cette zone correspond aux interactions avec les électrons internes. Les effets collectifs sont donc négligeables. le spectre présente les seuils d'ionisation de chaque élément composant l'échantillon. L'objet de cette étude étant les carbonitrides, seuls les seuils K du carbone et de l'azote (éventuellement de l'oxygène) seront observés.

L'étude de la structure fine des seuils (zone s'étendant du seuil à environ 50eV) permet d'accéder à des informations d'ordre structural du matériau. En effet, cette zone notée ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) reflète les propriétés de symétrie de la densité d'états des orbitales p dans notre cas (l'angle de collection étant faible, les règles de sélection dipolaire  $\Delta P = \pm 1$  s'appliquent). La figure 4-26 illustre cette influence de la structure dans le cas du seuil de carbone. De plus, l'ELNES peut être modifié suivant l'orientation de l'échantillon par rapport au champ du faisceau incident : c'est l'effet de polarisation très nette dans le cas de BN-h.

La zone de plus haute énergie constitue l'EXELFS (Extended Energy Loss Fine Structure). Rendant compte des phénomènes d'interférence liés à la périodicité du réseau cristallin, l'étude de cette zone permet d'apporter des informations sur la structure du matériau étudié. Cependant, cette étude exige que l'échantillon soit mince pour limiter les perturbations liés aux diffusions multiples.

### Analyse quantitative

Cette analyse est réalisée après avoir isolé le signal EELS du fond continu. Elle consiste à déduire le nombre d'atomes A par unité de surface ( $N_A$ ) interagissant à partir de la mesure de la surface de son seuil d'excitation (sans la contribution du fond continu) ( $S_A$ ) et de l'intensité du faisceau incident (I). La relation permettant ce calcul est la suivante :

$$S_A = I N_A \sigma_A$$

où  $\sigma_A$  : section efficace d'excitation du niveau K pour l'atome A.

La concentration massique minimale détectable par cette technique est égale à  $10^{-4}$ , tandis que la précision est comprise entre 5 et 30%.

### Appareillage

Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire d'Etudes des Microstructures (LEM) unité de recherche mixte CNRS-ONERA sur un spectromètre de type GATAN-PEELS 666 couplé à un microscope électronique à transmission JEOL 4000 FX (énergie du faisceau incident : 400keV).

**ANNEXE X :  
ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE - SPECTROSCOPIE DE MASSE**

L'analyse thermogravimétrique nous a permis d'étudier la stabilité en température à pression atmosphérique de différents produits.

Celle-ci est réalisée sous flux d'argon N56 sur un échantillon d'environ 15mg. Cet échantillon placé dans un creuset en alumine est porté à raison de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à la température de palier (800 - 1000°C suivant la manipulation).

Dans certains cas, il nous a été possible de déterminer simultanément la nature des espèces volatiles issues de la décomposition en température grâce à un spectromètre de masse (BALZERS THERMOCUBE MASS 300) couplé avec une thermobalance (SETARAM B54 précision  $10^{-2}$ mg). La pression partielle minimale de détection est de  $10^{-15}$ atm.

**ANNEXE XI : MESURES DE CONDUCTIVITE**

Les mesures de conductivité ont été réalisées à l'I.C.M.C.B. par la méthode des "quatre pointes" sur une pastille de l'échantillon de 5mm de diamètre. Avant toutes mesures, celle-ci était compactée sous pression isostatique de 300MPa puis frittée à 400°C sous flux d'azote U.

Les contacts électriques, assurés par une laque d'argent et des fils d'or de 50 $\mu\text{m}$  de diamètre permeaient de s'affranchir des résistances parasites de contact.

Un courant était généré entre les deux contacts extérieurs et la tension était enregistrée au niveau des deux autres connexions situées entre les deux prises de courant.