



HAL
open science

Optimisation des paramètres gouvernant la cristallogénèse de BN cubique en présence de flux nitrofluorés

Laurence Vel

► **To cite this version:**

Laurence Vel. Optimisation des paramètres gouvernant la cristallogénèse de BN cubique en présence de flux nitrofluorés. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT: 1990BOR10622 . tel-00164288

HAL Id: tel-00164288

<https://theses.hal.science/tel-00164288>

Submitted on 19 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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Laurence VEL

Ingénieur ICPI-Lyon

**OPTIMISATION DES PARAMÈTRES GOUVERNANT LA CRISTALLOGÈNE DE BN
CUBIQUE EN PRÉSENCE DE FLUX NITROFLUORÉS**

Soutenue le 4 décembre 1990, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER.....	<i>Président.</i>
G. DEMAZEAU	} <i>Examineurs.</i>
J. ETOURNEAU	
G. FERREY.....	
R. MEYER	
P. RENARD.....	

à mes parents

à mes frères

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, avec l'aide du CNRS et de la région AQUITAINE, grâce notamment à l'octroi d'une bourse de Docteur Ingénieur cofinancée.

Que Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, directeur du laboratoire, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son accueil et pour l'intérêt qu'il a toujours porté à cette étude.

Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER m'a fait l'honneur de présider ce jury, je tiens à lui exprimer ma gratitude.

Monsieur le Professeur G. DEMAZEAU a dirigé ces recherches avec une grande efficacité. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses conseils.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur G. FERREY pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche. Je lui suis reconnaissante d'avoir accepté de participer à ce jury.

Monsieur R. MEYER qui, dès 1985, a suivi les développements du BN cubique, m'a fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail. Je l'en remercie très sincèrement.

Cette étude a permis l'établissement d'une étroite collaboration entre la Société Industrielle du Combustible Nucléaire (SICN-Supradiamant) et le LCS. Monsieur P. RENARD, Directeur de SICN-Supradiamant, a bien voulu faire partie de mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Je tiens aussi à remercier Messieurs J.M. CERCEAU, B. VERE et Y. BOYAT pour le temps qu'ils ont consacré à l'aboutissement de ce projet.

Je voudrais également remercier: le CNRS, la Direction du Département de Chimie, celle du PIRMAT et celle de la DVAR, plus particulièrement Madame P. BERGER, le Conseil Régional d'AQUITAINE et son Comité Consultatif de la Recherche et de la Technologie - en y associant plus

particulièrement son secrétaire Monsieur P. GERVAL et le Délégué Régional de la Recherche et de la Technologie en AQUITAINE, Monsieur M. RENON. Sans leur soutien et leurs encouragements, ce travail n'aurait probablement pas existé.

Je tiens également à remercier les membres du laboratoire et ceux extérieurs qui, par leur collaboration ou leurs conseils avisés, ont permis l'aboutissement de cette étude: Messieurs J.P. CAZORLA et L. TRUT, M. LAHAYE, G. MEUNIER et J.P. MANAUD, Mademoiselle M. LE BLANC et Monsieur M. CHAMBON, ainsi que les autres membres du CUMENSE.

Je remercie également tous les membres de l'équipe "Matériaux et Hautes Pressions": Messieurs C. CROS, M. DEVALETTE, S.F. MATAR et Th. PLANTE pour leur soutien amical. J'exprime enfin par ces quelques lignes mon amitié à ceux qui m'ont fait le plaisir de partager ces trois ans de recherches: F. TRESSE, F. ARROUY, S. DARRACQ, S. MARTEGOUTE, J.F. DUCCEL, P. BOUTINAUD, V. ANDRIAMAMPIANINA, K. BILBA, S. BERTHON, D. MICHAU, V. GONNET, E. VERDON, B. LEPINE, E. HICKEY, N. LAGUEYTE, C. LAULAN,...

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La synthèse du diamant sous hautes pressions et hautes températures en 1955 par GENERAL ELECTRIC et ASEA a permis le développement d'une nouvelle génération d'outils de coupe ou d'usinage à base de matériaux dits "ultradurs". WENTORF émit alors l'hypothèse d'une transformation analogue pour le nitrure de bore hexagonal, BN-h, isostructural du graphite, conduisant à une phase de même structure et de propriétés proches de celles du diamant. En 1957, BN cubique (BN-c) était obtenu dans des conditions de pressions et température supérieures à celles nécessaires à l'obtention du diamant.

Dans un premier temps, du fait de la valeur élevée de leur dureté, l'utilisation essentielle de ces matériaux était d'ordre mécanique (applications pour la coupe et l'usinage), leur prix de revient important étant compensé par leurs propriétés exceptionnelles (durée de vie et thermostabilité élevées). La recherche de l'abaissement des coûts de production, le développement de nouvelles techniques d'usinage (usinage à grande vitesse notamment) et l'essor des alliages à haute résistance mécanique ont conduit à une prise de marché importante par ces outils à base de matériaux ultradurs.

Il faut souligner qu'en dépit d'une dureté inférieure à celle du diamant, BN cubique lui est actuellement préféré pour toutes les applications d'usinage des alliages ferreux du fait de sa plus grande inertie chimique envers ces métaux.

Les applications en microélectronique et en optique de ces matériaux ultradurs ne sont plus du domaine de l'imagination et les travaux récents réalisés tant aux USA qu'au Japon laissent présager que ces nouveaux

développements seront encore plus importants que ceux liés aux propriétés mécaniques de ces matériaux.

BN cubique est principalement élaboré aux USA (GENERAL ELECTRIC), en AFRIQUE du SUD, en IRLANDE (DE BEERS), au JAPON (SUMITOMO) et en URSS. Une production de BN cubique pouvait être envisagée en FRANCE au travers d'un procédé de synthèse original, afin de s'affranchir des brevets antérieurs.

En Janvier 1985, le CNRS et l'ANVAR ont soutenu une opération ayant pour objectif: "la Recherche de Nouvelles Voies d'Elaboration et de Cristallogénèse du Nitrure de Bore Cubique". Trois pôles de recherche sous Hautes Pressions ont tout d'abord été associés à ce programme, dont l'équipe "Matériaux et Hautes Pressions" du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS (Bordeaux-Talence).

La conversion du nitrure de bore hexagonal (BN-h) en BN cubique (BN-c) est gouvernée principalement par la différence de solubilité in situ des deux variétés BN-h et BN-c dans un flux. Si les conditions P,T correspondent au domaine de stabilité thermodynamique de BN-c, la solubilité de la forme cubique dans le flux étant inférieure à celle de BN-h, on observe la nucléation et la croissance de la forme dense.

Plusieurs facteurs jouent un rôle important dans cette élaboration:

- la température de formation du flux,
- les solubilités respectives des formes hexagonale et cubique au sein d'un tel flux, la différence entre les deux étant une des forces motrices gouvernant la nucléation et la croissance de BN cubique,
- les gradients ΔP et ΔT au sein de la cellule de synthèse, notamment entre le précurseur BN-h et le site de nucléation.

Les travaux du LCS-CNRS ont tout d'abord été guidés par la recherche

de nouveaux flux. Les nitrures alcalins et alcalino-terreux sont généralement utilisés comme précurseurs de flux. Afin d'accroître le caractère ionique du flux, les études menées à Bordeaux, lors de la thèse de Docteur Ingénieur de Gilles BIARDEAU [112], ont conduit au développement des nitrofluorures et au dépôt d'un brevet CNRS étendu aux USA, au Japon, en Irlande et en Afrique du Sud [42].

Les avantages apportés par de tels flux sont de deux ordres:

- abaissement notable des conditions de pression (5,5 GPa au lieu de 7 GPa) et de température (1320 K au lieu de 1870 K) et accroissement important des rendements de conversion,

- non-hygroscopicité des précurseurs de flux facilitant leur utilisation à l'échelle industrielle.

Les résultats obtenus lors de la conversion BN-h→BN-c à l'aide de tels flux nitrofluorés ont permis de conclure que la solubilité du nitrure de bore était notablement accrue par rapport aux flux nitrurés classiques. Cette propriété était également susceptible de conduire à un meilleur contrôle de la cristallogénèse de BN-c.

En Novembre 1986, SICN-Supradiamant a entamé une collaboration avec le LCS et signé une option sur licence. L'année 1987 a été principalement consacrée à montrer que le procédé de conversion BN-h→BN-c mis au point au LCS-CNRS pouvait être reproduit sur les presses industrielles et ce, malgré le facteur d'échelle et malgré les différences de technologies entre les équipements générateurs de hautes pressions utilisés au laboratoire et dans l'industrie.

Afin de mieux gouverner l'élaboration des cristallites de BN cubique, les efforts du LCS-CNRS ont principalement portés sur deux axes de recherche:

- une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques gouvernant la nucléation et la croissance de BN cubique,

- l'optimisation des paramètres thermodynamiques gouvernant l'élaboration des cristallites de BN-c.

La cristallogénèse de BN-c orange au sein du système boronitrofluoré ($\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$) a été plus particulièrement étudiée, les précurseurs de flux renfermant du calcium ayant conduit lors des travaux de G. BIARDEAU à des cristallites de plus grande taille que les systèmes à base de magnésium.

Nous avons préalablement défini le domaine de formation de BN-c au sein d'un tel flux, puis étudié l'influence des paramètres composition (x), pression (P) et température (T) sur le rendement et la taille des cristallites, donc sur la solubilité des deux phases. Ce travail a ensuite été étendu à d'autres fluorures susceptibles de modifier en particulier la température de formation in situ du flux boronitrofluoré.

La première partie de ce mémoire résume les différentes voies de synthèse de BN cubique et ses principales applications, liées aux propriétés physico-chimiques de ce matériau.

CHAPITRE I

**CUBIC BORON NITRIDE:
synthesis, physico-chemical properties and applications**

CUBIC BORON NITRIDE: synthesis, physico-chemical properties and applications

Laurence VEL et Gérard DEMAZEAU

MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B (Solid State Materials for Advanced Technology) en cours de parution

1. Introduction

Diamond, which crystallizes in the zinc-blende structure, is so far the hardest natural material. Its synthesis from graphite was performed successfully between 1954 and 1955 by General Electric [1] and ASEA [2].

Boron and nitrogen being, in the periodic table, on each side of carbon, boron nitride (BN) is thereby isoelectronic with carbon. Moreover, hexagonal boron nitride, h-BN (also called g-BN or α -BN in some papers), crystallizes in the graphite-type structure. It is a white and soft solid used as refractory and lubricant.

The phase diagram of boron nitride is expected to be analogous with that of carbon. The resemblance of the h-BN structure to that of graphite leads to a zinc-blende structure for the cubic form of boron nitride. Starting from h-BN, Wentorf synthesized, in 1957, the diamond-like form of BN [3], c-BN (also called zinc-blende or z-BN mostly in Japan and sphalerite or β -BN in USSR). The synthesis of such a material requires the use of both high pressure and high temperature. The equipments allowing to achieve these conditions are similar to those developed for diamond. Since 1969, c-BN is commercially

available.

Nowadays c-BN is produced mainly by General Electric (USA), De Beers (South Africa, Ireland), Sumitomo, Showa Denko (Japan) and some factories in USSR. Such superhard materials, diamond and c-BN, are used for grinding, tooling and as abrasives. The low chemical reactivity of c-BN with the iron group metals and its high thermostability, in particular in oxidizing conditions, make it a better candidate for engineering materials than diamond. It is used as powder for abrasive processes (i.e. wheel) and as sintered ceramics for sawing, cutting or crushing applications. Sintered c-BN is particularly inserted in high speed machining equipments for hardened steels, chilled cast iron, carbides and nickel or cobalt-base super alloys.

A third form of boron nitride (w-BN), isotypic with the hexagonal diamond crystallizing in a wurtzite-type structure was stabilized [4]. It can be obtained by static high pressure or dynamic shock methods. The limits of its stability are not well defined. Nevertheless, the existence of this variety underlines again the structural similarity between BN and carbon. Contrary to carbon for which the three structures can be found in nature, the three varieties of boron nitride are only synthetic materials. However, using free energy calculations of polymorphic graphite→diamond and h-BN→c-BN transformations, Solozhenko [5,6] and Maki et al. [7] claimed that if diamond is well a metastable phase, c-BN could be the stable form of BN in normal pressure conditions ($\Delta G_r^\circ (298.15 \text{ K}) \approx -13.9 \text{ kJmole}^{-1}$ [5,6]).

More than one thousand papers on c-BN were published these last thirty years in the scientific and patent litterature. This review gives the main results and developments concerning this material but obviously, this selection is correlated to the available informations.

2. Crystal forms of BN

The hexagonal BN lattice, given in figure 1-a, consists of a stacking arrangement along the c-axis of planar layers of hexagonal rings, boron and nitrogen occupying alternately the corners. The layer sequence in h-BN is ABAB... (boron and nitrogen atoms being also alternated along the c-axis). The intralayer B-N bonds are strongly covalent (sp^2) whereas the interlayer bonds are weak (van der Waals-type). Due to its bonding anisotropy, h-BN has a higher compressibility along the c-axis than along the a-axis.

Some derivated varieties with a less defined tridimensional arrangement exist beside this hexagonal phase: amorphous (a-BN) [8], turbostratic (t-BN) with a random-layer lattice [9] and rhombohedral (r-BN) with a ABCABC layer sequence [10]. These two last structures show layers of (B,N) hexagonal rings as observed in h-BN but with a different stacking arrangement along the c-axis.

The interplanar spacing of h-BN could be reduced by compression at high pressure, with a deformation of the hexagons leading to a hybridization change from sp^2 to sp^3 . Each (001) planar layer of the lattice splits into two planes, one contains boron atoms, the other nitrogen atoms along the c-axis. In this description, the ABAB layer sequence [capital letters describing mixed (B,N) layers as previously] is replaced by the ab'a'b sequence [small letters indicating the alternated B and N layers: a for B layers and b for N layers] of the wurtzite lattice (figure 1-c). This transformation can be performed by application of a pressure above 13.0 GPa at room temperature [4,11,12]. Such a spacial arrangement of both B and N atoms induces specific properties reviewed by Wills [13]. However the wurtzite form of BN is described as being not thermodynamically stable [11]. From calculations of equilibrium lines

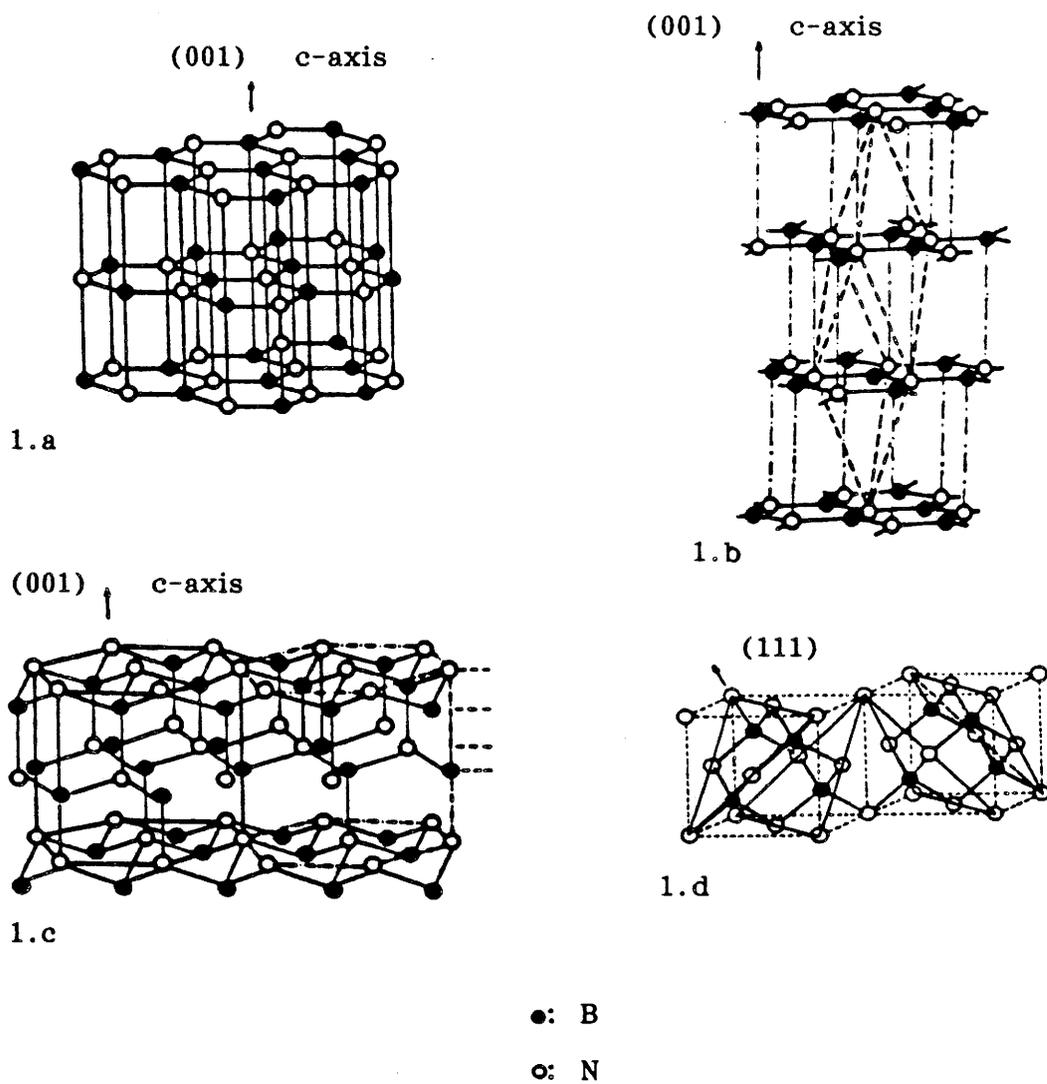


figure 1: crystal structure of the BN structural varieties

- 1.a- hexagonal BN (h-BN)
- 1.b- rhombohedral BN (r-BN)
- 1.c- wurtzite-type BN (w-BN)
- 1.d- cubic zinc blende BN (c-BN)

h-BN \leftrightarrow w-BN and c-BN \leftrightarrow w-BN, Solozhenko [14] concludes on the absence of w-BN stability region in the BN phase diagram.

The zinc-blende lattice of BN cannot be obtained from the h-BN form using only compression. Due to the change of the B-N tridimensional order, it requires both breakage and change of the nature of the chemical bonds. This can be achieved directly using either very high pressures and temperatures [11] or a flux-precursor in order to decrease the high activation energy through a dissolution-reprecipitation process. In this diamond-like cubic structure, B-N bonds are strongly covalent, boron and nitrogen being tetrahedrally coordinated (sp^3). It consists of cubically closest-packed layers of boron and nitrogen (figure 1-d).

3. Phase diagram of boron nitride

The h-BN \rightarrow c-BN equilibrium line was determined in 1961 by Wentorf [15] for the BN system. The corrected form [16] of this equilibrium curve can be expressed by the equation:

$$P \text{ (kbar)} = 0.030 T \text{ (K)} - 10.3$$

$$(1 \text{ kbar} = 0.1 \text{ GPa})$$

As subsequently discussed in section 4, the real equilibrium boundary should lie at higher temperature than that found by Bundy-Wentorf. This observation is in agreement with the results of Sirota and Mazurenko [17] as well as those of Corrigan and Bundy [11] who have obtained c-BN at temperatures higher than that corresponding to the Bundy-Wentorf equilibrium line under a given pressure. Rapoport [18] proposed a new equilibrium line plotted also in figure 2. But this equilibrium line has never been experimentally redetermined

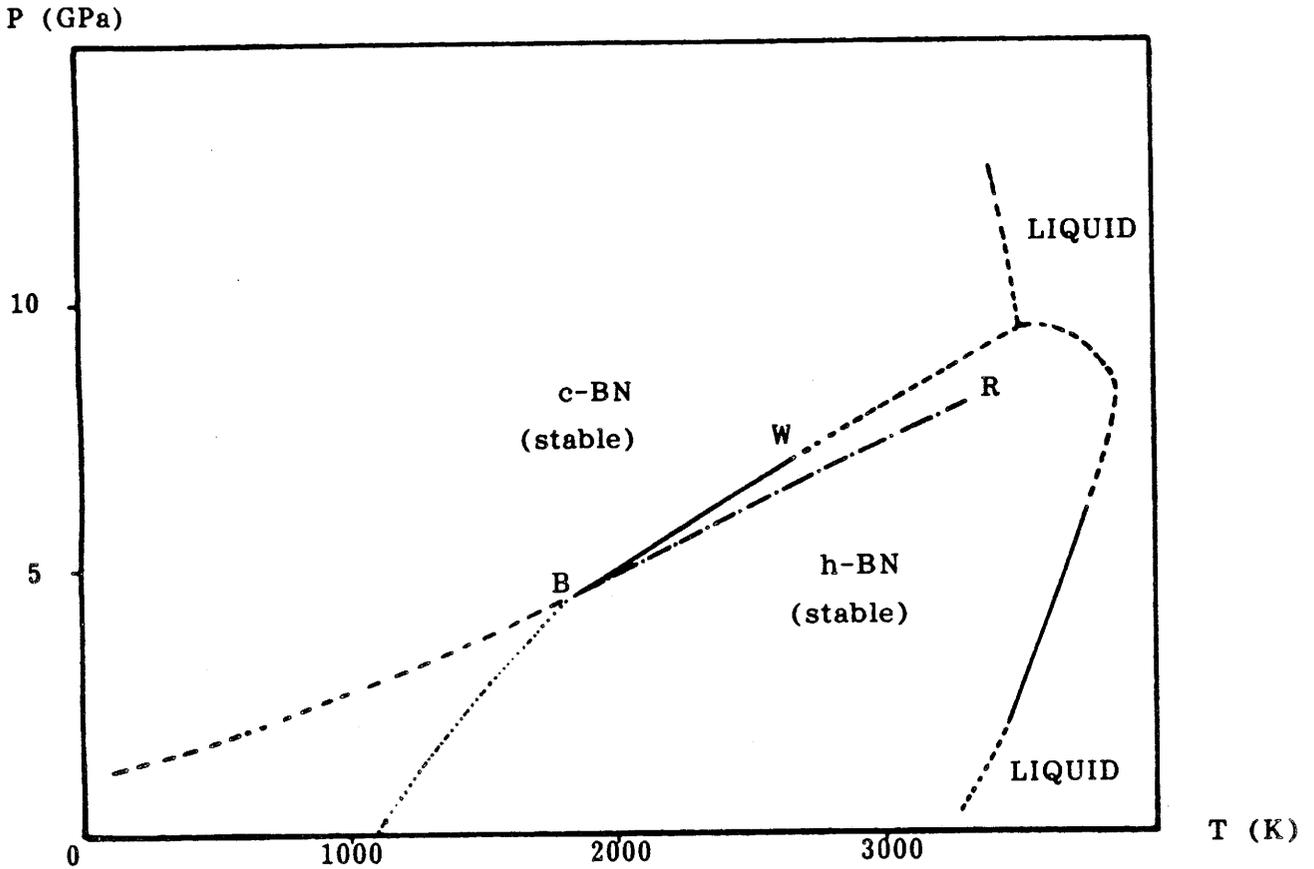


figure 2: the phase diagram of Boron Nitride

B-W: Bundy - Wentorf equilibrium line [5,16]

B-R: equilibrium line corrected by Rapoport [18]

---: extrapolated equilibrium lines

...: equilibrium line from thermodynamic calculations [5,6,7]

(broken lines). Moreover, the h-BN→c-BN equilibrium line was not determined at pressures below 4.5 GPa.

If the melting line of h-BN was determined by Wentorf [19] from 2.0 to 6.0 GPa, the h-BN/c-BN/liquid triple point and the melting line of c-BN were only estimated by Bundy and Wentorf [4] and Corrigan and Bundy [11] by analogy with the diamond system.

4. Direct conversion of h-BN into c-BN

The direct conversion of pure h-BN to c-BN was performed by Bundy and Wentorf [4]. These authors used a specific belt apparatus designed to reach pressures up to 18 GPa in a very small volume (1 mm³). At room temperature, the threshold pressure for a transformation into wurtzite dense form is close to 12.5 GPa. w-BN is formed preferentially at low temperatures contrary to c-BN which is obtained at high temperatures (3000 to 4000 K). The lowest threshold pressure ranges between 11 and 12 GPa at temperatures close to 2000 K and higher. The size of the resulting crystallites of both forms is quite small (1 μm and less).

Nine years later, Wakatsuki et al. [20] reported a direct conversion process at lower pressure (around 6 GPa) than that claimed previously [4]. Thereby, the authors evidenced the role played by the starting h-BN materials. The criteria characterizing such precursors are both particles size (less than 0.1-0.3 μm size-range) and crystallinity (deduced from the broadening of the X ray diffraction lines). In optimum conditions, the h-BN can be transformed at the end of 15 min. into c-BN at pressure close to 6.0 GPa and 1470-1720 K temperature range. Furthermore, the c-BN particles are polycrystalline, with

color varying from white to dark grey, some of them being quite translucent. The crystal grains are very fine and randomly oriented. These sintered bodies have a very high mechanical strength (see table I). The sintering occurs after the h-BN→c-BN conversion and is accompanied by grain growth.

According to the standard reference named Graphitization Index (defined by Thomas et al. [9]), Ichinose et al. [21] classified the h-BN powders in relation with their facility of conversion from the lower structural ordering to the well crystallized hexagonal structure. However knowing that water is a catalyst [22] and due to the absorption of moisture on the surface of h-BN grains, the authors, in order to avoid a catalytic process, dried h-BN in an inert gas before experiments. They observed that pressure between 6 and 6.8 GPa is required for the conversion of dried h-BN (h-BN containing moisture is converted around 5.5 GPa).

Wakatsuki and Ichinose [12] showed that the degree of crystallinity orientates also the direct conversion of BN either to the zinc-blende or to the wurtzite form. So, a poorly crystallized h-BN is converted into c-BN at $P=6.0$ GPa and $T=1470$ K but never into w-BN even at pressures as high as 13.2 or 13.5 GPa. Wurtzite form of BN seems to be prepared from well-crystallized h-BN as starting material. Crystallinity of the h-BN starting compound induces both pressure used and structure of the final form of BN either c-BN or w-BN.

BN of wurtzite-type is formed via a diffusionless mechanism of phase transformation, caused by the compressive deformation along the c-axis. Such a mechanism, where a coherent crystal interface must be formed between the h-BN matrix and the w-BN produced, can explain the necessity to use the h-BN form as starting material with sufficient large size (see section 2 and [12]).

The formation of c-BN occurs via a destructive-reconstructive diffusion-like process [12]. The very high activation barrier is lowered by

the use of a h-BN starting material with a poor crystallinity and small particle size, the destruction of the lattice and the diffusion of atoms being easier in such a h-BN exhibiting a high concentration of defects.

In 1983, Sumiya et al. [8] studied the extreme case of amorphous BN (a-BN) as starting material. They found that a-BN can be converted into c-BN at pressures above 7.0 GPa and temperatures above 1070 K. If the threshold pressure is higher than that required in the case of poor crystalline h-BN as starting material, on the other hand, the threshold temperature is lowered by about 400 K. A kinetic study of the conversion underlines the possibility of two mechanisms. One is the direct crystallization from a-BN into c-BN and the other is a two step-process in which h-BN is formed in an intermediate stage: a-BN→h-BN→c-BN.

In the case of turbostratic BN (t-BN) as starting material, where the B,N layers are randomly distributed along the c-axis, very small crystallites of c-BN only appeared in P,T conditions close to 6 GPa and 1250 K (Gladskaya et al. [23]).

In parallel to the Wakatsuki's works, Sirota and Mazurenko [17] reported that, in the P,T phase diagram of BN, it could be possible to stabilize c-BN on the high temperature side under the equilibrium line (c-BN/h-BN) given by Bundy and Wentorf [15]. This discussion prompted Corrigan and Bundy [11] to study the direct transformation among the three BN forms h, w, c. Starting from various grades of h-BN, including well-crystallized and hot-pressed powder as well as pyrolytic BN with a disordered turbostratic structure, the authors underlined that at about 6.5 GPa, all h-BN undergo at least partial conversion to c-BN at sufficiently high temperatures (2370 to 2670 K). It should be noted that Corrigan and Bundy obtained c-BN at 2670 K under a pressure of 6.5 GPa. The temperature is largely higher than that

corresponding to the Bundy-Wentorf equilibrium line [15] in the same pressure range. Such a result is in agreement with the Sirota and Mazurenko's works [17]. In order to remove this discrepancy, Rapoport proposed, in a review paper [18], a new equilibrium line (figure 2) from the low point of the Bundy-Wentorf (B-W) line (noted B) to a point higher than the high point of B-W line (noted W). The slope of this line is deduced from the different (P,T) conversion point of the pyrolytic BN [11].

The lowest conversion conditions were obtained by Corrigan and Bundy [11] with the h-BN powder containing the smallest B_2O_3 concentration. A dense pyrolytic BN without B_2O_3 was found to be resistant to the conversion up to temperature within a range 2570-2770 K. Furthermore, the same authors proposed a value of the activation energy (Q^*) for the h-BN→c-BN transformation which ranges between 630 and 1050 kJ/mole.

It is worthwhile noting that, in pressure ranges going from 4 to 7 GPa, 8.5 GPa and 13.0 GPa, wurtzite-type BN was never found to be thermodynamically stable [11].

In 1985, Rapoport and Nadiv [24] tried to lower the conditions of the direct conversion from h-BN to c-BN through a mechanochemical activation of the starting hexagonal form. This treatment was performed in order to induce a free energy activation in starting powder through an increase of the specific surface area and lattice strains as well as deformation faults, in particular near the grain surface. From a well-crystallized h-BN with a particle size ranging between 1 and 5 μm , despite lattice strains and deformation defects (indicated by a broadening of the peaks on the X ray diffraction spectra), no c-BN could be formed at 6.6 GPa and 1970 K for 15 min.

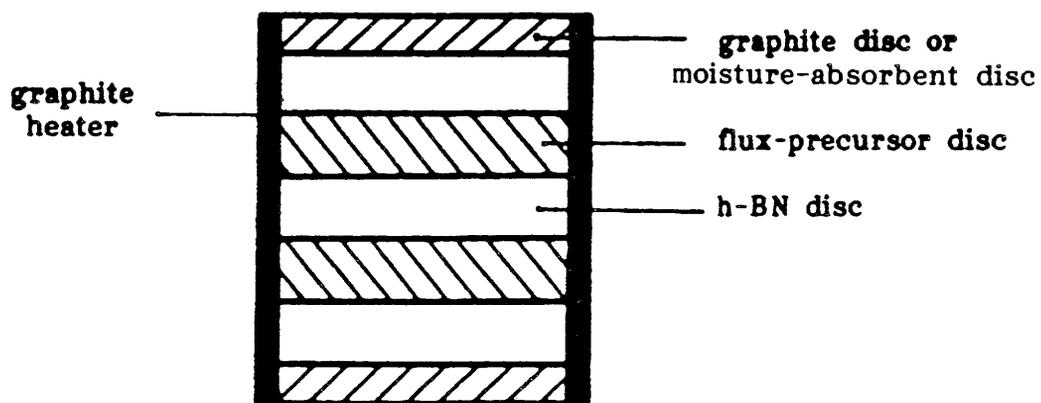
Therefore the h-BN→c-BN conversion seems to depend on several

factors (perfection of the starting material structure, purity of the used product,...). Their influence is however not well defined in most cases.

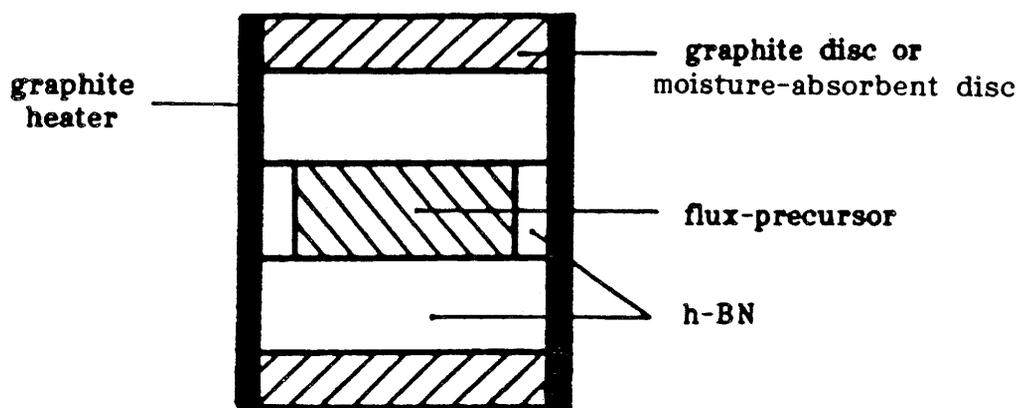
5. h-BN→c-BN conversion by using the "catalyzed process"

The so-called "catalyzed process" is the main method used for getting c-BN at the industrial scale. Some compounds added to h-BN in order to decrease the high activation energy barrier are commonly named "catalysts" or "solvents". These terms are not appropriate since these starting products do not act as a catalyst but rather as "flux-precursors", giving a eutectic with h-BN. Boron nitride is partially dissolved into this eutectic.

In such a process, the starting h-BN material is either intimately mixed or only put in contact with the flux-precursor. In the latter case, an arrangement of alternate discs of these two phases or the use of a cylinder of h-BN containing the flux-precursor powder is set up in the high pressure cell (figure 3). The driving force for c-BN formation is the solubility difference between h-BN and c-BN varieties in the eutectic flux, under fixed high pressure and high temperature conditions. In the P,T domain of c-BN stability, cubic BN is spontaneously nucleated and can grow rapidly. The c-BN powder obtained by this method is generally small in size (from submicron to 0.4 mm). Crystals have predominant tetrahedral or octahedral shapes (usually truncated) - see table I and figure 4. They are often yellow, amber or honey in color. However the crystallites usually contain flux-precursors residues as inclusions. In order to prepare p or n-type semiconductor, c-BN crystals can be doped by impurities introduced into the zinc-blende lattice using



3.a



3.b

figure 3: high pressure cells used for c-BN synthesis

3.a- arrangement of alternate discs

3.b- h-BN sleeve containing the flux-precursor powder

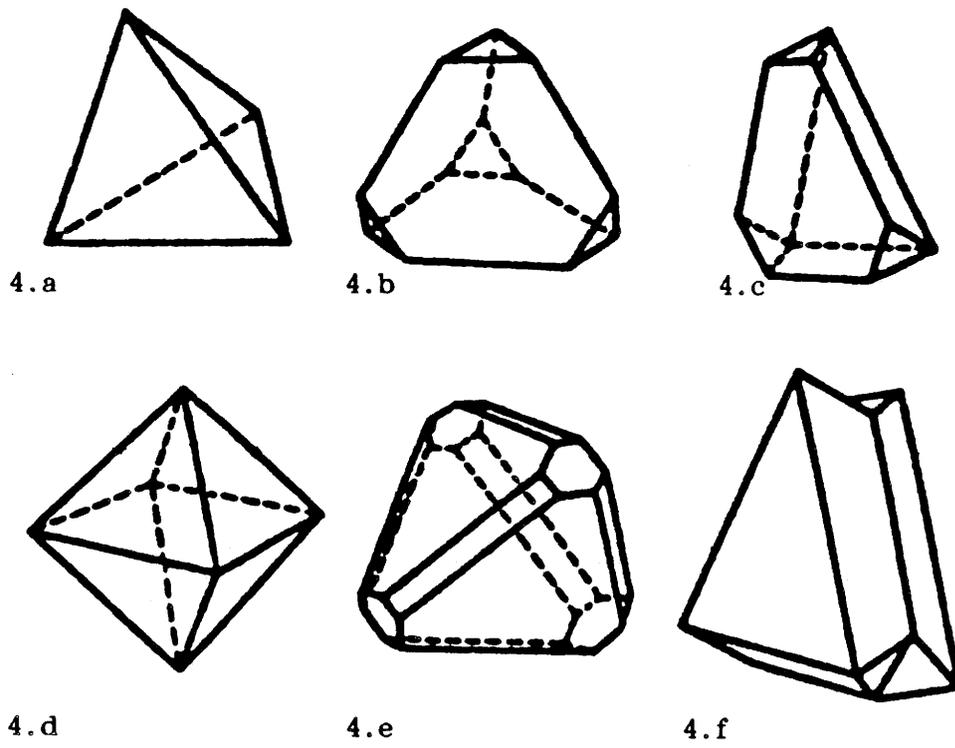


figure 4: common forms and habit of c-BN crystallites

4.a- $\{111\}$

4.b and 4.c- $\{111\}$ and $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$

4.d- equal development of $\{111\}$ and $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$

4.e- $\{111\}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ and $\{100\}$

4.f- c-BN twinned on $\{111\}$

high-purity starting materials.

A list of some flux-precursors reported in the scientific and patent literature is given in table II.

After high pressure and temperature treatments, the recovered c-BN particles are separated by specific chemical or physical methods (for example acids and/or molten alkalis - usually molten $\text{NaOH-Na}_2\text{CO}_3$ mixtures - are used) in order to remove the flux precursors and by-products as well as unreacted h-BN residues.

5.a- Alkaline and alkaline-earth metals used as flux-precursors

Alkaline and alkaline-earth metals Li, Mg and Ca were used as flux-precursor in the first c-BN synthesis by Wentorf [3,25]. The molten metal reacts with h-BN to form either the corresponding nitride (Li_3N , Mg_3N_2 and Ca_3N_2 respectively) and elemental boron or the borides of these metals [26]. In a second step, the metal nitride reacts with h-BN to form a eutectic. Such a flux is able to dissolve partially h-BN. Due to the difference of solubility between the hexagonal and cubic forms, c-BN crystallizes if the process is experienced within the thermodynamic region of c-BN stability. The color of c-BN crystals which varies generally from black to brown is due to the boron content according to Wentorf [3,25]. The elemental boron issued from the first step of the reaction might provide nucleation centres for growing c-BN. These c-BN crystals are mainly precipitated at the interface between the flux-precursor and the raw BN zones [27].

Fukunaga et al. [27], using Mg as flux-precursor, found the lowest pressure limit at 5.5 GPa for 2070 K and the lowest temperature limit at

Group	Material	references
a1	Li Mg Ca	[2,25,27,28]
a2	Li_3N Mg_3N_2 Ca_3N_2	[25,27,29,31,32,33,34]
a3	Li_3BN_2 $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$ $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$	[18,29,30,35,36,37,39]
a4	Mg_2NF Mg_3NF_3 Ca_2NF $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$ $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$	[40,41,42]
b1	H_2O	[21,22,43,44]
b2	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ NH_4NO_3 H_3BO_3 $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$	[46,44,45]
c	NaF LiBF_4 MgF_2 NH_4F Na_2SiF_6 $(\text{NH}_4)\text{SiF}_6$	[47]
d1	Si Si_4N_3 Si-alloys	[48,49,50]
d2	AlN	[26,51]
d3	Sb Sn Pb various alloys	[25]

table II: different groups of flux-precursors for the h-BN→c-BN conversion

2020 K under a pressure of 6 GPa.

Endo et al. [28] underlined the importance of oxygen content in the starting material using two h-BN samples with the same Graphitization Index (well-crystallized), with comparable particle size and different oxygen concentration. Mg was used as flux precursor, under 6 GPa. In these conditions, the temperature limit of h-BN→c-BN transformation is close to 1970 K for the h-BN with the highest oxygen content against 1630 K for the sample with the smallest oxygen content. Pressure and temperature required for the formation of c-BN decrease when the oxygen content decreases in the h-BN starting material. At 6.5 GPa, the c-BN crystals show a truncated tetrahedron morphology for temperature reaching 1920 K and octahedral shape for temperature above 1920 K. Their surface is smooth in the case of the low oxygen content h-BN sample but very irregular and pitted in the other case.

5.b- Alkaline and alkaline-earth nitrides used as flux-precursors

The nitrides being compounds formed during the h-BN→c-BN conversion when the alkaline or alkaline-earth metals act as flux-precursors, their possible role as flux-precursor was studied. By use of metal nitrides, no free boron is formed and the c-BN crystallites produced are yellow and transparent [25]. However, Wentorf [25] observed a decrease of both yield and crystal quality. The role played by these metal nitrides as flux-precursor under high pressure and high temperature is very complex.

As early as 1961, Wentorf [25] noticed the apparition, in the Li_3N -BN system, of a lithium boronitride and it was only in 1972 that DeVries and Fleischer [29] identified the active component in this system as being the

high pressure modification of Li_3BN_2 formed by the reaction of Li_3N and BN. The high pressure form, named $\text{Li}_3\text{BN}_2(\text{w})$, melts under HP-HT conditions and could dissolve further quantities of h-BN. Cubic BN crystallizes from this solution due to a lower solubility. Cubic-BN is only observed when the liquid phase in the Li_3BN_2 -BN system is formed. At 5.5 GPa, this system exhibits a eutectic at 6% BN and 1883 K. The pressure limit for which c-BN occurs is close to 4.8 GPa [29]. However, Fukunaga et al. [27], using Li_3N as flux-precursor, claimed a pressure limit about 5.3 GPa and a lower temperature limit at about 1920 K. They used a high pressure cell with alternate discs of h-BN and Li_3N . They observed c-BN crystals of 10 to 100 μm at the edge of the flux-precursor disc and only, after a long thermal or a very high temperature treatment, at the centre.

The existence of a possible compound in the Mg_3N_2 -BN system playing a similar role as Li_3BN_2 described previously, was mentioned in 1972 by DeVries and Fleischer [29]. In 1974, Fukunaga et al. [27], in a c-BN crystal growth study from the Mg_3N_2 -BN system, estimated that the equilibrium line with a positive slope at pressures above 6.5 GPa (figure 5) would indicate the existence of a eutectic line. Moreover, they observed a lowest pressure limit of about 5.2 GPa at 1570-1670 K, a lowest temperature limit close to 1320 K at 7 GPa and a boundary line of the lower side with a negative coefficient of dP/dT at pressure below 6.5 GPa. This slope means that the minimum temperature for c-BN growth decreases with increasing pressure in this region. In 1979, Endo et al. [26] identified a complex nitride $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$ as active flux in the system Mg-BN, forming a eutectic with h-BN at 1568 K and 2.5 GPa. In 1986, Yamaoka et al. [30], using a high pressure and temperature X ray experiment, followed the h-BN \rightarrow c-BN conversion with Mg_3N_2 as flux-precursor. They detected at a temperature close to 1448 K the formation of a new phase attributed to a

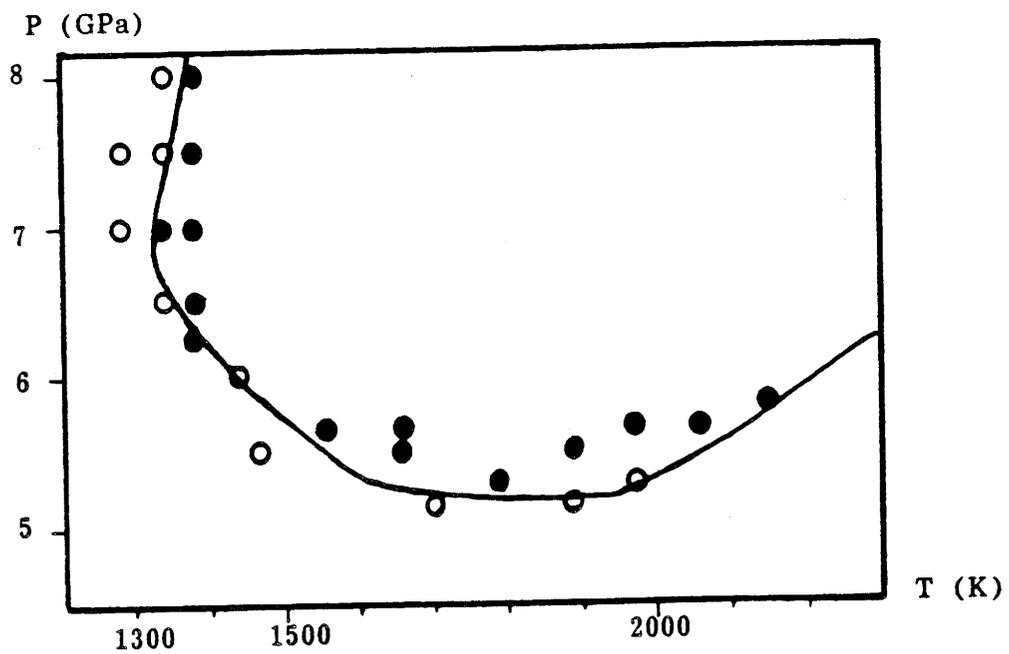


figure 5: the growth region of c-BN from the system BN-Mg₃N₂ [27]

The solid circles represent the (P,T) points at which c-BN is formed. Two h-BN samples were used as starting material.

change of the flux-precursor.

Using Mg_3N_2 as flux-precursor, Lorenz et al. [31] in 1988 studied the temperature dependence of crystal growth and conversion rates in the temperature range 1600 - 2200 K at 6.5 GPa. They observed two domains for the conversion rate. From 1700 to 2200 K, isolated single crystals show predominantly a tetrahedral morphology and the maximum of the conversion rate occurs at a temperature different from that of the maximum of the growth rate. The classical theory of homogeneous nucleation and layer growth describes well the experimental results. It is suggested that the effect of the flux consists in the lowering of the enthalpy corresponding to the nucleation. On the other hand, at lower temperatures, from 1600 to 1650 K, the conversion rate is more important and the crystals with a small size tend to form aggregates. The mechanism of transformation in this temperature range remained unexplained. Using a calculation of the P and T dependences of both the nucleation and growth rates, Lorenz and Lorenz [32] underlined, in 1989, that the pressure effect is strong in comparison with the temperature dependence of the conversion rate.

In contrast with the Mg-BN system, the oxygen content in the starting h-BN material has little influence on the lower pressure and temperature values [27] for the c-BN synthesis. But unusual c-BN crystal morphologies are observed in the samples obtained from h-BN with a high oxygen content [33]. Acute corners and sharp edges of tetrahedral or octahedral crystals are replaced by rough and triangular sides which become circular. Furthermore, small tetragonal pits are observed on the surface of c-BN crystals. Sato et al. [69] attributed such defects to MgO crystals precipitated during the process and trapped on the surface of the c-BN crystal. With the same nitride Mg_3N_2 as flux-precursor, Lorenz et al. [34]

studied also the influence of MgO on the growth of c-BN. As the previous authors [33], they observed many pits on the c-BN crystals surface but with acute corners and sharp edges. They detected a thick layer of MgO on the crystal surface of c-BN, hindering the diffusion to the crystal surface and explaining the lower crystal growth rates.

Similarly to $Mg_3B_2N_4$, the compound $Ca_3B_2N_4$, as previously expected by DeVries and Fleischer [29], is found to be the active component of the Ca-BN system [35,36]. $Ca_3B_2N_4$ melts at 1685 K and 2.5 GPa and forms a eutectic with h-BN at 1589 K and 2.5 GPa according to Endo et al. [35].

DeVries and Fleischer [29] compared the c-BN formation domain when Li_3N , Mg_3N_2 or Ca_3N_2 are used as flux-precursor and they underlined the differences in the temperature minimum for the occurrence of c-BN, the pressure minimum remaining approximately constant.

In the subsequent studies of c-BN growth, preformed $M_3B_2N_4$ (where M is Mg, Ca, Sr or Ba) made by reacting h-BN and M_3N_2 in N_2 atmosphere at ambient pressure is used. In these four systems, the "catalytic mechanism" is based on the dissolution of the h-BN not involved in the eutectic between $M_3B_2N_4$ and BN and the precipitation of c-BN in the P,T conditions where such a material is thermodynamically stable. In these conditions the solubility of c-BN is lower than that of h-BN. Studying the $Ca_3B_2N_4$ -BN system, Sato et al. [37] proposed that c-BN grains crystallize behind the thin layer of flux. Such a layer seems thus to move into the h-BN layer. Although the nucleus of c-BN was necessarily formed in contact with the flux, c-BN was rarely grown in the flux zone. The phase diagram of the $Ca_3B_2N_4$ -BN system was discussed by Lorenz et al. [38] using DTA measurements in a specific toroid high pressure chamber. Their values for the melting point of $Ca_3B_2N_4$ and the pressure dependence of the eutectic temperature are in good agreement with the results of Endo et al.

of Endo et al. [35] but their interpretation of the thermal diagram for the eutectic temperature is different. They consider that the eutectic between $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ and BN is at 1335 K and 2.5 GPa because DeVries and Fleischer [29] observed the h-BN→c-BN conversion at 1275 K and 6 GPa. This temperature has been attributed by Endo et al. [35] to the melting of Ca. They show, as Endo et al [35], that the lower temperature limit of c-BN appearance is related to the temperature of liquid formation. Mishima et al. [39] used a mixed boronitride of lithium and calcium LiCaBN_2 as flux-precursor.

5.c- Alkaline or alkaline-earth fluoronitrides used as flux-precursors

Demazeau et al. [40,41,42] used fluoronitrides of alkaline-earth metals or mixed fluoronitrides of alkaline and alkaline-earth metals as flux-precursors. With the magnesium fluoronitrides Mg_2NF and Mg_3NF_3 , they observed a P,T diagram of c-BN formation almost similar to that obtained with the pure nitride Mg_3N_2 but the conversion rates were much higher. In the case of calcium fluoronitride Ca_2NF , the observed results are similar. The partial replacement of nitrogen by a more electronegative element such as fluorine is able to modify the properties of the flux formed in situ, in particular its ability to dissolve BN. They also employed nonpreformed fluoronitrides by mixing a nitride or a boronitride (M_3N_2 or $\text{M}_3\text{B}_2\text{N}_4$ where M is Mg, Ca or Ba) and a fluoride (fluorides of alkaline and alkaline-earth metals, fluoride of manganese or zirconium, fluoroborate of ammonium,...). In this case, they concluded that the dissolution of h-BN and the crystallization of c-BN is made in a molten complex boronfluoronitrided flux (eutectic). The behaviour of these compounds is very similar to that of the nitrides and boronitrides of

alkaline and alkaline-earth metals but the solubilities of BN forms in the fluxes can be strongly modified.

5.d- Ammonium borate precursors

Water was found to be active for the conversion h-BN→c-BN [21,22]. The pressure and temperature conditions which are the lowest among those used with other additives (minimum pressure of 5 GPa at 1770 K and minimum temperature around 870-970 K at 6 GPa) lead to tiny c-BN crystallites (under 6 GPa, average size close to 100 Å at 1170 K and 2000 Å at 1770 K). This fine c-BN powder is specially appropriate for sintering.

The active component in such a process was identified to be anhydrous ammonium borate $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ [43,44], which acts as a flux from which c-BN grains crystallize. Furthermore the ratio $\text{NH}_4^+ / \text{B}_2\text{O}_3$ plays an important role in the h-BN→c-BN conversion. This led to the discovery of a group of rather unusual flux-precursor (group d2 in the table II): urea, ammonium nitrate, boric acid, ammonium borate tetrahydrate [44,45].

These flux-precursors, like water, react with h-BN to form products derivated from anhydrous ammonium borate. The nature and the composition of this compound vary somewhat according to the initial flux-precursor used. The synthesis region is determined by (i) the lower temperature limit (1070-1270 K), (ii) the cubic-hexagonal BN equilibrium line and (iii) the lower pressure limit (4.8 GPa for H_2O , 4.3 GPa for urea and 4.6 GPa for boric acid). As in the case of alkaline and alkaline-earth nitrides (or boronitrides), a lower pressure limit [29] exists but it is more pronounced. Kobayashi [45] attributes the shift of the c-BN formation region towards the highest pressure values to the high oxygen content dissolved into the c-BN

lattice. However a more important shift exists for the M_3N_2 -BN (M is alkaline or alkaline-earth metal) systems which have a very low oxygen content.

A very surprising result observed by Kobayashi et al. [46] was the reconversion from c-BN to h-BN at pressure below 4.2 GPa between 1470 and 1870 K, i.e. in the thermodynamic stability region of c-BN (with growth of h-BN crystallites).

5.e- Inorganic fluorides used as flux-precursors

Another group of unusual flux-precursors is the inorganic fluorides also developed by Kobayashi [47]. These materials characterized by a low melting point act as flux in the molten state. However no correlation between the h-BN→c-BN conversion rate and the fluoride melting point or the cation group was found.

Alkaline metal fluorides, alkaline-earth metal fluorides, gallium fluoride, bismuth fluoride as well as fluosilicates and fluoborates act as flux for the h-BN→c-BN conversion. When ammonium fluoride is used as flux-precursor, the minimum temperature at 6.0 GPa is about 1120 K (almost the same as urea is used) but the minimum pressure decreases down to 4.0 GPa (the lowest pressure value observed). However, even when fluorides flux-precursors are used, synthesis pressure could not be decreased below a certain value. A few amount of fluorine dissolved in the BN lattice would tend to stabilize h-BN [47]. Cubic BN crystals observed have all a tetrahedral shape and always a very small size (between 0.2 and 0.4 μm).

5.f- Other flux-precursors

Silicon, silicon nitride, silicon alloy or nitride as well as mixtures containing silicon and aluminium can be used as flux-precursors for the synthesis of c-BN as patented by Kobayashi [48]. They are used preferably in a finely divided form. At pressures higher than 5.2 GPa and temperatures above 2000 K, c-BN can be produced. The conversion rate can reach 60% but is often very weak (below 2%). So far the mechanism of synthesis is not well known. Hexagonal-BN and metal would interact at high pressure and temperature to form a compound between h-BN and metal: $\text{Si}(\text{BN})_x$ [49]. This phase would act as a molten flux which dissolves residual h-BN leading to the precipitation of c-BN grains at decreasing temperature. The rate of the h-BN→c-BN conversion increases with the silicon concentration [50]. However, in the case of silicon flux-precursor, the threshold pressure and temperature involved in the transformation are shifted towards the highest pressures and temperatures. If the presence of Si has no effect on the thermal stability of c-BN, the wear resistance, the yield point and the microhardness increase till an optimal Si concentration [50].

The action of AlN as flux-precursor for the h-BN→c-BN conversion was reported by Hirano et al. [51]. They experienced the process under a reducing atmosphere and obtained conversion to c-BN. A mechanism of epitaxial growth of c-BN on closest-packing of nitrogen atoms of AlN was proposed. The existence of a cubic phase of AlN under high pressure as recently evidenced by Vollstädt et al. [52] seems to confirm such an explanation. The binary phase diagram AlN-BN is unknown but apparently, AlN doesn't form a complex nitride or an eutectic with BN in the P,T conditions used. The formation domain of c-BN in the presence of AlN is defined by the hexagonal-cubic BN equilibrium line on

the higher temperature side and the pressure limiting line of 5.5 GPa. The lowest synthesis temperature is about 1270 K at 7 GPa.

Rapoport and Nadiv [24] operated a mechanochemical activation on the h-BN + AlN powder mixture in order to decrease these synthesis conditions. They obtained the h-BN→c-BN conversion at 6.6 GPa and 1970 K with a high rate, although they didn't prepare their samples under a non-oxidizing atmosphere (under the same conditions, the non activated mixture cannot produce c-BN). The c-BN particles are greyish-yellow aggregates and have an uniform size in the range of 1.0 to 1.3 μm . This specific activation is effective in reducing the energy barrier for the h-BN→c-BN conversion in the presence of AlN but is not sufficient for pure h-BN (see section 4).

Metals as Sb, Sn and Pb having a low melting point were mentioned by Wentorf [25] as flux precursors for the h-BN→c-BN conversion but no further details were given. Low melting point alloys including Ag-Cd, Al-Ni, Al-Co alloys were found to be active in the h-BN→c-BN conversion by Japanese researchers and Wentorf [18].

6. Synthesis diagram of c-BN for the different flux-precursors used

The c-BN growth region on a temperature-pressure phase diagram is shown in figure 6. It is limited by:

- the Bundy-Wentorf equilibrium line on the upper temperatures side,
- the melting line of the flux formed in the BN - flux-precursor system on the lower temperatures side,
- a minimum synthesis pressure required for the conversion h-BN→c-BN.

A minimum pressure value is required in all of the cases, as well as for the

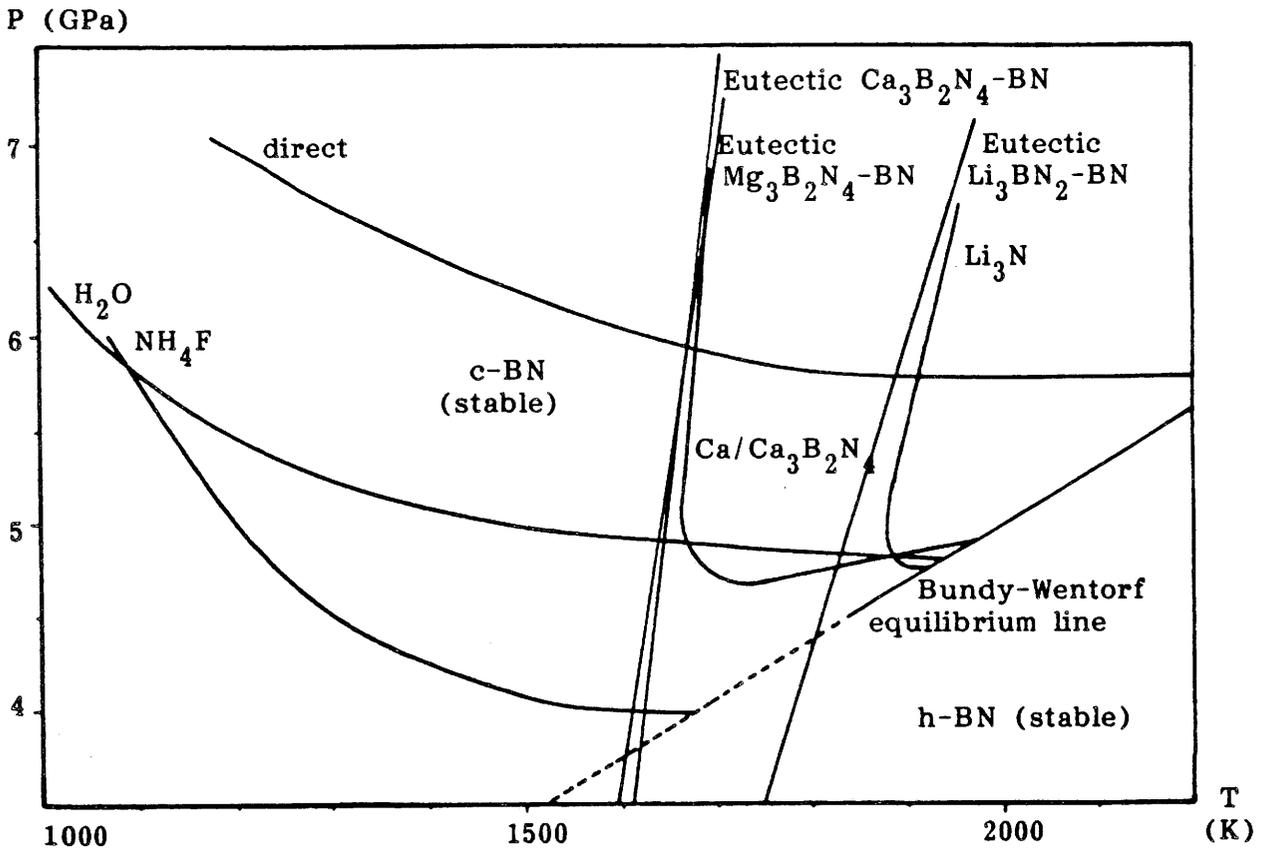


figure 6: the formation regions of c-BN using catalyzed
or non-catalyzed processes

direct conversion [11] (well marked on the phase diagram) than for the use of AlN as flux-precursor although it doesn't form neither complex nor liquid with BN [51] and for the use of H₂O as additive compound.

The experimental P-T values characterizing the c-BN formation domain are always higher than those expected from the thermodynamic calculations. Such a phenomenon could be attributed to kinetic factors [29], the c-BN growth mechanism depending primarily on the breaking of B(sp²)-N(sp²) bonds and the making of new B(sp³)-N(sp³) ones. However, this anomalous feature is also observed in the noncatalytic process [20]. This comparison between catalytic and non-catalytic BN-conversion underlines that the metal in the flux does not play an important role. By analogy with the diamond synthesis, Fukunaga et al. [27] explained this anomalous feature by the overpressure necessary to destabilize the B-N bond (stronger than the metal-N bond). This overpressure is defined by the difference from the c-BN formation pressure to the equilibrium pressure at a given temperature. The authors thought that this anomaly can be moderated if the same order of bond strength between B-N and metal-N is assumed.

On the other hand, the h-BN→c-BN depends not only on the chemical purity of the starting compound but also on the composition of the flux. For example, the surprising results of Kobayashi [45] concerning the c-BN→h-BN reversion at pressure below 4.2 GPa (i.e. minimum pressure synthesis) in ammonium borate flux indicate a shift of the original cubic-hexagonal equilibrium line to the higher pressure side. This behaviour is attributed by the authors to the oxygen dissolved in BN.

Nevertheless these results and this minimum synthesis pressure deserve further studies.

The melting line of the eutectic in systems as BN-Li₃BN₂(w),

BN-Mg₃B₂N₄ and BN-Ca₃B₂N₄ are given in figure 6.

7. Other methods used for the synthesis of c-BN

7.a- Crystal growth under static high pressure

This process called "temperature difference method" involves the transport of BN with the help of a solvent from a hot zone containing h-BN to a cold region where one or more c-BN seeds are placed. The time required for crystal growth is much longer than that used for the synthesis described previously and can reach several days. The flux-precursors used are generally those of the group a of table II.

Yazu et al. [53] patented a pressure cell whose design consists of different chambers separated by unreactive layers. In order to obtain crystals of good quality, they have selected flux-precursors as Li₃BN₂, Mg₃B₂N₄, Ca₃B₂N₄, Sr₃B₂N₄, Ba₃B₂N₄ or a mixture of these compounds. For example, they can obtain, at the end of 60 h, a 0.25 carat (50 mg) crystal at 5.5 GPa using a 1890 K-1540 K temperature gradient.

The temperature difference between nutrient and seed can be changed using two main methods [39]: (i) by moving the growth cell in a vertical furnace, considering the existence of a temperature gradient between the middle and the top of the heater tube or (ii) by inserting a thin molybdenum sheet with a hole, as a baffle, between the flux and the h-BN source and changing the diameter of this hole. These two techniques allow the control of the supersaturation which is responsible for the difference observed in the crystal growth shape. The crystal shapes can change from polyhedral to

dendritic geometries as the supersaturation increases.

7.b- Dynamic high pressure process

This technique is mainly used for compacting cubic BN powders. The formation mechanism of BN dense form under shock compression was studied by Sawaoka and Akashi [54]. By single shock compression, they observed only the transformation to wurtzite-type BN (w-BN) with a large decrease of the particle size (by about 10) compared to the starting material. A double shock compression leads to an amorphous material and a small quantity of c-BN (several percents). These c-BN particles are two dimensional-seeds. The synthesis of c-BN requires multiple shock compressions. If w-BN is submitted to a shock compression at pressure above 10 GPa, c-BN can be obtained. The authors suggested the following process to achieve the c-BN transformation. By single shock treatment, a large number of lattice strains is present in the w-BN crystals and these defects are increased with a second shock compression. Since the energy difference between wurtzite-type and zinc blende-type stackings is very small, the lattice strains are sufficient for achieving the w-BN→c-BN transformation.

Sato et al. [55] patented a process for producing c-BN from rhombohedral BN by shock wave-compression.

Dremin et al [56] studied the detonation at the weak regime and the particle velocity for TNT/RDX mixtures with additives of h-BN. They reviewed the works in which signs of the "weak detonation regime" have been found.

7.c- Gas phase deposition of c-BN

New processes of deposition of polycrystalline c-BN thin layers from gas phase using physical methods or high temperature reactions, without high pressure, appeared recently in the literature.

The used methods consist, generally, in degrading by hot filament, plasma or laser a BN precursor. The reactive chemical species are deposited on a substrate. This deposit can be produced by an electrically negative bias imposed on the substrate. The nucleation is hence initiated.

Beale [57] patented a method in which thin layers are deposited by a process named "activated reactive evaporation method".

Shanfield and Wolfson [58] reported the synthesis of thin films containing the cubic BN phase using an ion beam extracted from a borazine ($B_3N_3H_6$) plasma. The substrates used can be: ceramics, glass, TiN - coated WC. These deposited films are analyzed by X ray diffraction and hardness tests (in order to check the presence of the cubic phase) and Auger analysis.

Lin et al [59] developed a new technique where c-BN films can be prepared by evaporating boric acid in NH_3 plasma.

Many physical as well as chemical vapor deposition processes are explored to synthesize c-BN films. Nevertheless, the reproducibility of these different processes is often very difficult and the preparation of pure c-BN film seems always a challenge (First European Conference on Diamond and Diamond like Carbon Coatings - CRAN-MONTANA, Sept. 17-19, 1990).

8. Physical and chemical properties of c-BN

Table I gives both physical and chemical properties data of cubic BN. They were collected from recent papers.

Cubic BN has a zinc-blende structure with a tetrahedral symmetry (space group T_d^2). Studied by Raman scattering, such a cubic structure without inversion centre, must exhibit two intensive lines corresponding to the Stokes components of first order Raman scattering with the emission of transverse- and longitudinal-optical phonons in the centre of the Brillouin zone ([83] and table I). Although the B-N bond is very covalent, a partial charge transfer occurs [94].

Cubic BN, the lightest of the (III-V) semiconductors with the zinc-blende structure, has the largest band gap (see table I). This material is an indirect gap insulator, in which the valence band maximum occurs at Γ (Brillouin zone centre) and the conduction band minimum is at X (point of the first Brillouin zone surface with $4/mmm$ as symmetry). These valence and conduction bands are formed from the outermost filled 2s and partially filled 2p electrons shells of boron and nitrogen atoms [89]. The charge density is similar to those of typical (III-V) semiconducting materials and is strongly localized near the region close to the N atom [62]. With increasing pressure, the gap of BN increases (as in the case of diamond) [62].

Tkachev et al. [95] have determined, by cathodoluminescence method, three different optical centres with zero phonon lines at 1.76, 1.63 and 1.55 eV, marked GC-1, GC-2 and GC-3 respectively (GC stands for General Cubic). GC-1 centre, which is revealed in the spectra of all samples depends on the c-BN elaboration process. By analogy with the well-known diamond optical centre GR-1 originating from the neutral vacancy, the GC-1 could

vacancy-type defect, perhaps due to nitrogen vacancies.

9. Industrial and potential applications of c-BN

9.a- Mechanical applications

Cubic BN, comparable in hardness to diamond, is much harder than the conventional abrasive materials such as Al_2O_3 , SiC and boron carbide. Thus grinding performance is considerably increased with c-BN wheels over the conventional SiC or Al_2O_3 ones in grinding chilled cast irons, hardened and high speed steels. Diamond tools cannot generally be used in such cases because of its chemical reactivity with ferrous metals, whereas c-BN is resistant to chemical attack in presence of ferrous metals up to 1500-1600 K.

For cutting tools, c-BN is used under the form of sintered c-BN. Sintering of c-BN must be performed in the thermodynamic stability region of c-BN in order to prevent reconversion into h-BN at high temperatures during the sintering process. Just like diamond, c-BN is a typically "hard to sinter material", due to its strong covalent bonding and its stability at high temperatures and pressures. Two processes are possible: the simultaneous sintering of c-BN during the conversion of h-BN [96,97] or the two-step sintering. In this latter case, the first step is the conversion from h-BN to c-BN (using a conventional high temperature - high pressure flux-conversion method) followed by the separation and purification of c-BN powder and the second step involves the sintering under static or dynamic high pressure conditions.

Hirano et al. [96] reported about the one-step process, the simultaneous sintering and conversion to c-BN from h-BN by addition of AlN.

The P-T conditions used are those of c-BN formation. Fukunaga [97] operates by using less than 2 mol % magnesium nitride (Mg_3N_2) additives to promote transformation and sintering. He obtained a complete conversion after a treatment at 5.0 GPa and 1770 K for 1 h. Using Mg_3BN_3 as sintering agent, Fukunaga et al. [98,99] prepared, at 6 GPa and 1770 K, translucent c-BN polycrystals with 99% of the theoretical density.

The sintering of c-BN powder by shock compaction has been studied by Akashi and Sawaoka [100,101]. The powders are directly treated by shock compression without additives. The starting powders must be coarse. The density and microhardness of resulting c-BN compacts are strongly dependent upon the size of the starting powder. They obtained compacts with 98% of the theoretical density and microhardness of 51.3 GPa. Shintani et al. [102] compared the microstructure and mechanical properties of two sintered c-BN materials. Singh [103] reviewed on sintered superhard materials (diamond, c-BN and w-BN), studying them by X ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X ray analysis (EDX).

In most cases, the compacted c-BN powder is cemented on tungsten carbide or ceramic substrates. Sintered cutting tools allow to machine ferrous metals, chilled cast irons and hardened steels. The cutting speed is augmented and the tool life is increased by a factor of 7 to 50 (in comparison with tungsten carbide tools). The high quality of the surface-finish dispenses with further grinding and polishing actions in many cases.

9.b- Applications in electronics

Cubic BN is a (III-V) semiconductor compound. Its very wide band gap makes it a very good insulator. Furthermore, c-BN has one of the highest

thermal conductivity, property which allows its use as heat sink for semiconductor lasers, microwaves devices, ... In these applications, the surface of c-BN ceramics is coated with a group VIII metal or Al (or Al alloy) by chemical vapor deposition (CVD). It can be metallized as patented by Tanji and Kawasaki [104,105] with Ni by CVD or with Au or Al by sputtering.

Cubic BN can be doped with Si and Be in order to get n-type or p-type semiconductors respectively. Mishima et al. [106] patented a method to grow semiconducting c-BN crystals. For example, when they used a LiCaBN_2 + Si mixture as flux precursor for the h-BN→c-BN conversion at 5.5 GPa and 2070 K for 18 h, they obtained n-type c-BN crystals of 1.2 mm in size. These doped c-BN crystals can be used to make p/n junction diodes which can work at high temperatures due to the high thermal stability of c-BN [107]. An injection luminescence in the UV was observed from a c-BN p/n junction made at high pressure. This light emission occurs near the junction region only in certain conditions [108]. Several methods of manufacturing p/n junction from c-BN semiconductor, prepared through a high pressure and temperature process, have been patented [109,110]. Recently, Ahmad and Lichtman [111] have studied c-BN thin films for ultraviolet-sensor applications.

The electronic applications of c-BN begin only to be developed, their use should be increased considerably in the coming years. Due to the size reduction of the components in electronics, compounds or thin films with high thermal conductivity and electronic insulator properties are needed.

table I: chemical and physical properties of c-BN

property	value	reference
crystallographic		
crystal structure	cubic, zinc blende space group $F\bar{4}3m$ (2 atoms/cell)	
lattice constant	$a = 3.615 \pm 0.001 \text{ \AA}$	[3]
	$a = 3.615 \text{ \AA}$	[60]
	$a_{\text{calc}} = 3.59 \text{ \AA}$	[61]
	$a_{\text{calc}} = 3.606 \text{ \AA}$	[62]
B-B or N-N distance	2.56 \AA	[61]
ionic distance B-N	1.57 \AA	[63]
density	$3.4879 \pm 0.003 \text{ g/cm}^3$ 3.45 g/cm^3	[64] [3]
crystal habit (see also fig. 2)	{111} first-order tetrahedra { $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ } second-order tetrahedra (=truncated corners of the {111} form) octahedra (sometimes truncated) flat platelets twinned on {111} irregular blocky forms	[25, 65]
cleavage planes	6 (110) cleavage planes	[65]
mechanical		
hardness	60-70 GPa (Knoop scale)	[20]
	58-76 GPa (Knoop scale)	[11]
	47 GPa (Knoop scale)	[65]
	75 GPa (Micro Vickers scale)	[66]
	60-75 GPa (Micro Vickers scale)	[21]
	9-10 (Moh's scale)	[65]
compressive strength	4.15-5.33 GPa	[20, 21]
compressibility	$0.24-0.37 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$	[63]

Table I (continued)

	optical and electrical	
color	some varieties of yellow (amber, honey), orange, black (B-doped), brown, deep blue (Be-doped)	[63]
electrical resistivity	- p-type (Be-doped) 10^2 - 10^4 Ωcm activation energy for conduction: 0.19-0.23 eV - n-type (B, S, Si-doped) 10^3 - 10^7 Ωcm activation energy for conduction: 0.05-0.41 eV - undoped 10^{10} (298 K) 10^7 (773 K)	[63]
thermal		
thermal conductivity	13 $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (theoretical value) 2-9 $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$	[67] [18]
Debye temperature	1625 K 1700 K	[5] [60]
linear thermal expansion	4.80 10^{-6} K^{-1} (700 K) 5.60 10^{-6} K^{-1} (1170 K) 6.45 10^{-6} K^{-1} (1200 K) 5.80 10^{-6} K^{-1} (1430 K)	[63] [63] [5] [63]
thermal stability	- in air, oxygen stable to 1570-1670 K (B_2O_3 layer produced by slight oxidation protects against further oxidation) - no conversion to h-BN at 1670 K - some conversion in nitrogen at 1798 K, 12 h and under vacuum (10^{-7} torr) between 1820-1870 K	[20, 63, 65]
cubic - hexagonal transformation	$P(\text{kbar}) = 0.030 T(\text{K}) - 10.3$ (1 kbar = 0.1 GPa)	[15, 16]

Table I (continued)

chemical reactivity

- Ni in 10^{-4} mm vacuum - wets c-BN at 1630 K	[63]
- Fe, Ni, Co in argon: reaction with c-BN starts at 1620-1670 K	[63]
Al in 10^{-5} mm vacuum, 1630 K: wetting and reaction with c-BN (also with h-BN)	[63]
- Fe and/or Ni base alloys containing Al: reaction with c-BN at 1520-1570 K	[63]
- Mo in 10^{-4} mm vacuum: reaction with c-BN at # 1610 K	[63]
- acids and bases: insoluble in usual acids	[3, 63]
- soluble in molten alkalis: LiOH, NaOH, KOH NaOH - Na_2CO_3 (used as etchants)	[63]
- soluble in molten nitrides: Li_3N , Mg_3N_2 , Sr_3N_2 Ba_3N_2 , Li_3BN_2	[63]
- soluble in ammonium borate at high pressure (reconverts into h-BN below 4.2 GPa)	[46]

thermodynamical

enthalpy of formation:	[68]
$\Delta H_{\text{f}}^{\circ}$ (c-BN, 298.15 K) = - 266.88 \pm 2.2 kJ/mole	
enthalpy of reaction	[5, 6]
h-BN \rightarrow c-BN $\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$ (298.15 K) = - 16.3 kJ/mole	
entropy of reaction	[5, 6]
$\Delta S_{\text{r}}^{\circ}$ (298.15 K) = - 8.22 J/Kmole	
free energy of reaction	[5, 6]
$\Delta G_{\text{r}}^{\circ}$ (298.15 K) = - 13.9 J/Kmole	

Table I (continued)

	dissociation energy	
(method)		
Lippincott potential function	3.36 ± 0.16 eV	[69]
Gaydon	4.0 ± 0.5 eV	[70]
Darwent	4.03 ± 0.22 eV	[71]
Hildenbrant and Murat	4.57 eV	[72]
Hultgren et al.	3.98 ± 0.47 eV	[73]
Ghodgaonkar and Ramani	3.98 eV	[74]

	structural	
cohesive energy	13.2 eV (experimental value)	[62]
	14.2 eV (calculated value)	[62]
	12.8 eV (calculated value)	[75]
	12.2 eV (calculated value)	[76]
bulk modulus	465 GPa (experimental value)	[77]
	367 GPa (calculated value)	[62]
	367 GPa (calculated value)	[78]
	353 GPa (calculated value)	[61]
	362.62 GPa (calculated value)	[79]
elastic moduli	$C_{11} = 831$ GPa	[80]
	$C_{12} = 420$ GPa	[80]
	$C_{44} = 450$ GPa	[80]

TO = transverse-optical phonon

LO = longitudinal-optical phonon

c-BN possesses a cubic structure without inversion centre. So two intensive lines are found on the Raman spectra.

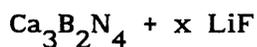
from infrared	$\omega_{TO} = 1065$ cm ⁻¹	[81]
measurments	$\omega_{LO} = 1340$ cm ⁻¹	
from raman scattering	$\omega_{TO} = 1056$ cm ⁻¹	[82]
	$\omega_{LO} = 1304$ cm ⁻¹	
	$\omega_{TO} = 1055.6 \pm 0.5$ cm ⁻¹	[83]
	$\omega_{LO} = 1305.9 \pm 0.5$ cm ⁻¹	

Table I (continued)

	direct and indirect band gap		
(calculation method)	indirect	direct	ref.
Orthogonalized-Plane-Wave (OPW)	2.9 eV	7.7eV	[84]
OPW Pseudo-potential study	10.47 eV	14.28 eV	[85]
Empirical Pseudo-potential Method	7.6 eV	8.36 eV	[86]
semi-empirical Augmented-Plane-Wave (APW)	7.2 eV	8.9 eV	[87]
Empirical Pseudo-potential Method	8.0 eV		[88]
local-density formalism	8.7 eV	10.8 eV	[75]
exact-exchange Hartree-Fock	11.3 eV	14.6 eV	[76]
APW (composite wave variationnal version)			
without ionicity	9.16 eV	10.47 eV	[89]
with ionicity ($ I =0.35$)	8.6 eV	10.86 eV	[89]
non-local pseudo-potential	4.20 eV	8.19 eV	[79]
Full-potential Linear APW (FLAPW)	4.4 eV	8.8 eV	[61]
Plane-Wave-Gaussian (PWG)	4.3 eV	9.2 eV	[90]
semi-ab-initio approach	7.6 eV	9.9 eV	[91]
Local Density Approximation (LDA)	4.2 eV	8.6 eV	[62]
(experimental method)	indirect		ref.
Infra-Red (optical properties)	8.8 eV		[81]
UV absorption	6.4 ± 0.5 eV		[92]
X-Ray emission spectra	6.0 ± 0.5 eV		[93]

CHAPITRE II**CRISTALLOGENESE DE BN cubique EN PRESENCE DE $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$**

CRISTALLOGENESE DE BN cubique EN PRESENCE DE



Les travaux de G. BIARDEAU [112] sur le système (Ca, Li, B, N, F) à pression atmosphérique suggéraient l'existence d'un boronitride mixte de lithium et de calcium de structure cubique. Ce matériau serait lacunaire et sa formulation correspondrait à $\text{Ca}_{3-x}\text{Li}_x\text{B}_2\text{N}_{4-x/3}\square_{x/3}$ avec $0 \leq x \leq 0,3$. Le paramètre de maille de ce composé varie linéairement, en fonction du taux x de lithium dans le mélange de départ $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$, de 5,16 Å (paramètre de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$, $x=0$) à 5,03 Å pour $x=0,3$. Au delà de $x=0,3$, le paramètre demeure constant. Simultanément à ce boronitride, est formée une quantité de fluorure CaF_2 dépendant du pourcentage de LiF dans le mélange initial. La substitution d'une toute petite partie de l'azote par du fluor n'avait pu être totalement écartée du fait de la limite de précision des mesures des paramètres et de la faible différence de taille de ces atomes.

Les résultats de l'étude de la conversion $\text{BN-h} \rightarrow \text{BN-c}$ en présence du système (Ca, Li, B, N, F) sous haute pression et haute température ont conduit G. BIARDEAU à émettre l'hypothèse d'un processus de type dissolution-recristallisation de BN au sein d'un flux. Celui-ci serait issu d'un eutectique entre le boronitride mixte de lithium et calcium ($\text{Ca}_{3-x}\text{Li}_x\text{B}_2\text{N}_{4-x/3}\square_{x/3}$) et le fluorure de calcium (CaF_2), la température minimale de formation de BN-c étant la température de l'eutectique. Le taux de fluorure, le pourcentage de précurseur de flux et la température de synthèse déterminent alors la quantité de phase liquide présente in situ et sa composition et induit donc ses propriétés physico-chimiques. Ces paramètres influencent donc la germination. Les vitesses de solubilisation et de

recristallisation de BN semblent principalement varier en fonction de la pression. Des cristaux de taille comprise entre 5 et 200 μm avaient ainsi pu être obtenus, cependant leur qualité cristalline décroissait notablement lorsque la taille augmente.

Les cristallites de BN-c obtenues étaient de plus grande taille que celles provenant des systèmes au magnésium dans le même domaine de pression et de température. Ce système semblait susceptible de favoriser la cristallogénèse de BN-c. Il a donc été sélectionné pour être développé industriellement.

Lors des premières expériences menées à l'échelle pilote en 1987, dans des cellules où les réactifs sont disposés en couches alternées (structure appropriée à la croissance car défavorisant la nucléation par le nombre réduit d'interfaces BN/flux), il est apparu que les grains de BN-c n'étaient localisés que dans les couches de précurseur de flux. Cette observation suggérait que l'ensemble de la couche de précurseur de flux était fondu. Or pour réduire le phénomène de nucléation, il est préférable que seule l'interface flux/BN-h soit fondue.

L'influence des paramètres pression, température de synthèse et composition du flux n'ayant été antérieurement précisée au laboratoire que pour des rapports $\text{LiF}/\text{Ca}_2\text{B}_3\text{N}_4$ compris entre 0,75 et 3, nous avons entrepris l'optimisation de ces facteurs, afin de permettre un meilleur contrôle des étapes de nucléation et de croissance. Au préalable, le domaine de formation de BN-c, dans le système $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 1 \text{LiF}$, a été défini.

1. Domaine de formation de BN-c

L'établissement du domaine de formation de BN-c lors de l'utilisation du boronitride de calcium et du fluorure de lithium avait deux objectifs:

- une comparaison avec celui défini dans le cas où le boronitride seul est utilisé,
- une étude de l'influence de la pression et de la température sur le rendement en BN-c lors de la conversion BN-h→BN-c.

Pour ce type d'étude, les réactifs, dans la cellule, sont en mélange intime. La proportion de BN-h demeure égale à 50% de la masse de l'ensemble des réactifs. La composition du précurseur de flux est: $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 1 \text{LiF}$. Les conditions de pression et de température sont maintenues constantes pendant 10 mn.

Le domaine pression-température de formation de BN-c déterminé expérimentalement sur la base d'une analyse radiocristallographique est donné à la figure 7.

La pression minimale de synthèse de BN-c est de l'ordre de 5 GPa à 1770 K.

La température minimale de conversion BN-h→BN-c a pour valeur environ 1120 K à 6,5 GPa.

Les rendements diminuent rapidement lorsqu'on s'approche de la limite P,T de ce domaine. Ce phénomène peut être expliqué par la reconversion du BN-c formé induite par la diminution de pression locale entraînée par la formation de BN-c (la transformation BN-h→BN-c correspondant à une contraction de volume d'environ 33%).

Ce domaine de pression-température demeure assez proche de celui

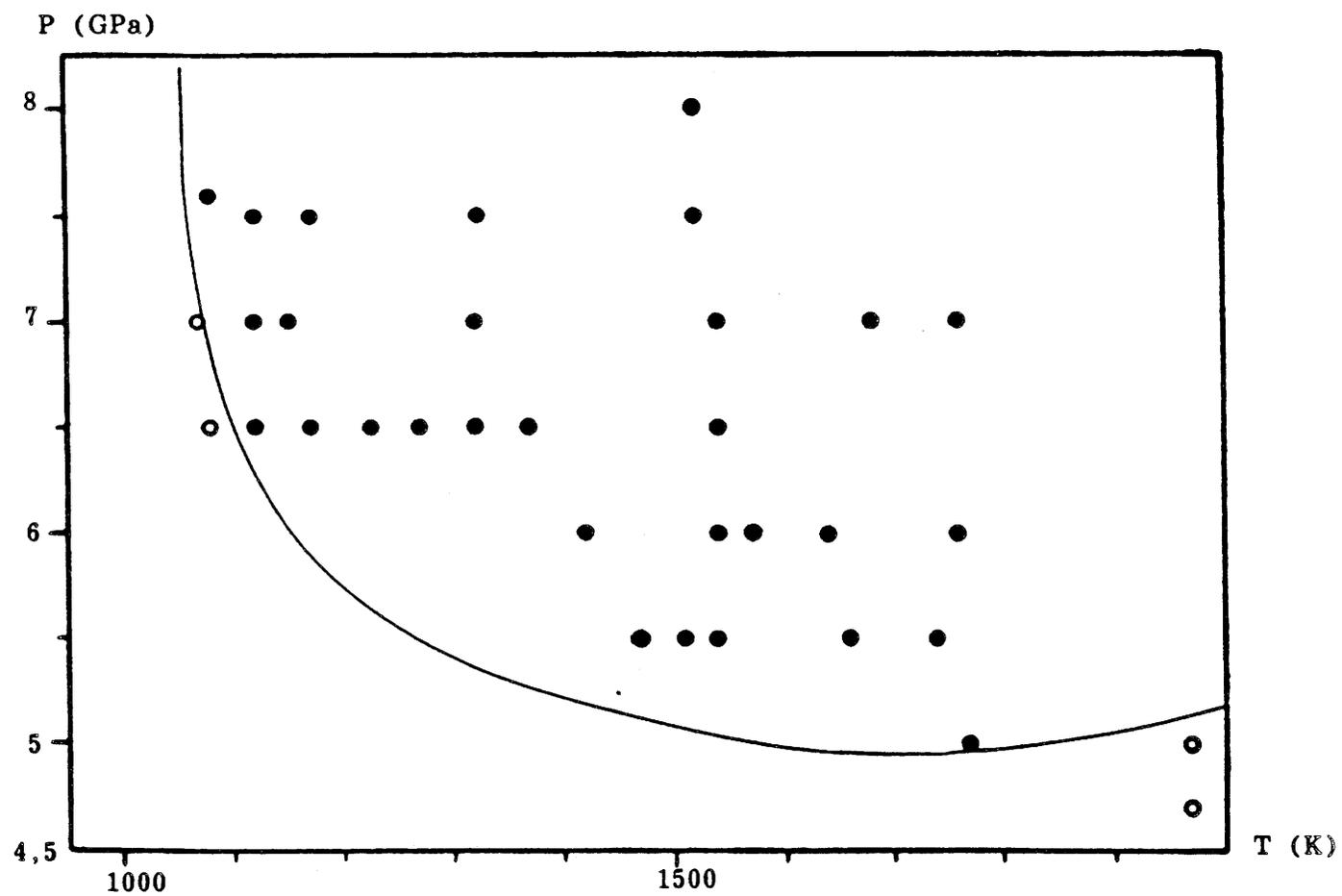


figure 7: domaine de formation de BN-c en présence de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 1 \text{LiF}$

obtenu dans le cas de la synthèse de BN-c en utilisant uniquement $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ comme précurseur de flux [35]. Cependant, si les pressions minimales de synthèse sont du même ordre de grandeur, les températures-seuils de conversion sont, en revanche, très différentes, celle mentionnée par ENDO [35] étant de l'ordre de 1650 K.

Les résultats concernant l'influence de la pression et de la température sur le rendement en BN-c sont présentés au tableau III. Ses variations en fonction de la pression sont illustrées par la figure 8, la figure 9 donnant sa dépendance vis-à-vis de la température.

On observe que l'obtention de rendements importants implique des pressions relativement élevées. Cependant, la taille des cristallites de BN-c est inversement proportionnelle au rendement.

De plus, nous avons remarqué que le taux de conversion varie avec la température et la pression selon des profils relativement proches. Il augmente assez rapidement, à température constante ($T \approx 1520$ K), de 5,5 à 7 GPa, pression pour laquelle il semble présenter un maximum. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'influence de la pression sur les solubilités respectives des formes hexagonale et cubique du nitrure de bore. La solubilité de BN-c croîtrait plus vite que celle de BN-h au sein de tels flux nitrofluorés, ce qui conduirait à un équilibre.

Du fait de la structure de la cellule, mélange intime des constituants de départ, favorisant la nucléation de BN-c, la taille des cristallites semble peu modifiée et très faible ($\leq 15 \mu\text{m}$, cf. planche 1). De plus, la présence d'agglomérats de cristallites dans pratiquement tous les échantillons suggère que le flux boronitrofluoré serait capable d'éroder le BN-c formé conduisant ainsi à une cémentation des particules.

pression (GPa)	température (K)	rendement (%)
5	1770	3
5,5	1470	1
5,5	1510	traces
5,5	1540	1
5,5	1660	1
5,5	1740	traces
6	1420	2
6	1540	7
6	1570	8
6	1640	25
6	1760	63
6,5	1120	5
6,5	1170	10
6,5	1270	14
6,5	1320	6
6,5	1370	6
6,5	1540	14
7	1120	2
7	1150	7
7	1320	14
7	1540	57
7	1680	56
7	1760	78
7,5	1120	3
7,5	1170	9
7,5	1320	19
7,5	1520	59
8	1520	51

tableau III: variations du rendement en fonction de la pression et de la température dans le système $\text{BN} - \text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 1 \text{LiF}$

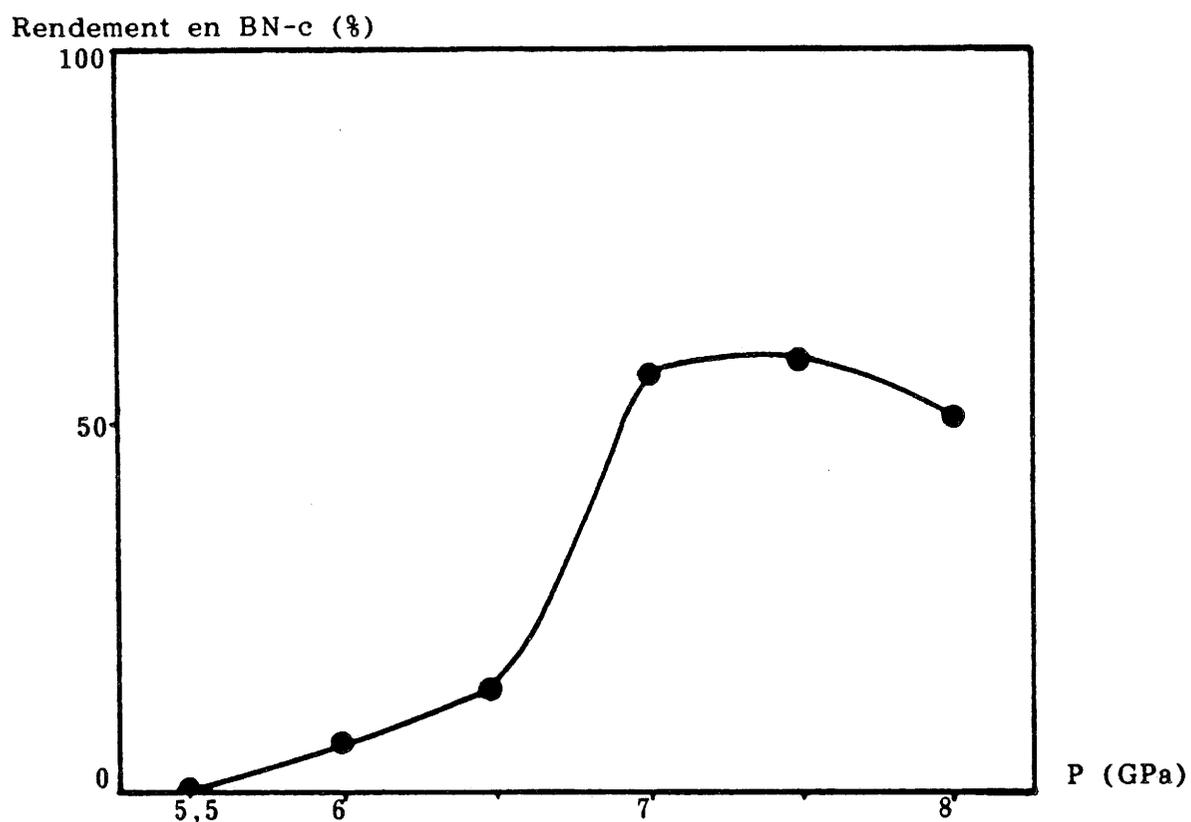


figure 8: variations du rendement en fonction de la pression
à température constante

Conditions expérimentales

$T \approx 1520$ K (durée = 10mn)

réactifs: $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 1 LiF et BN-h

structure de la cellule: mélange dans le rapport massique 1/1

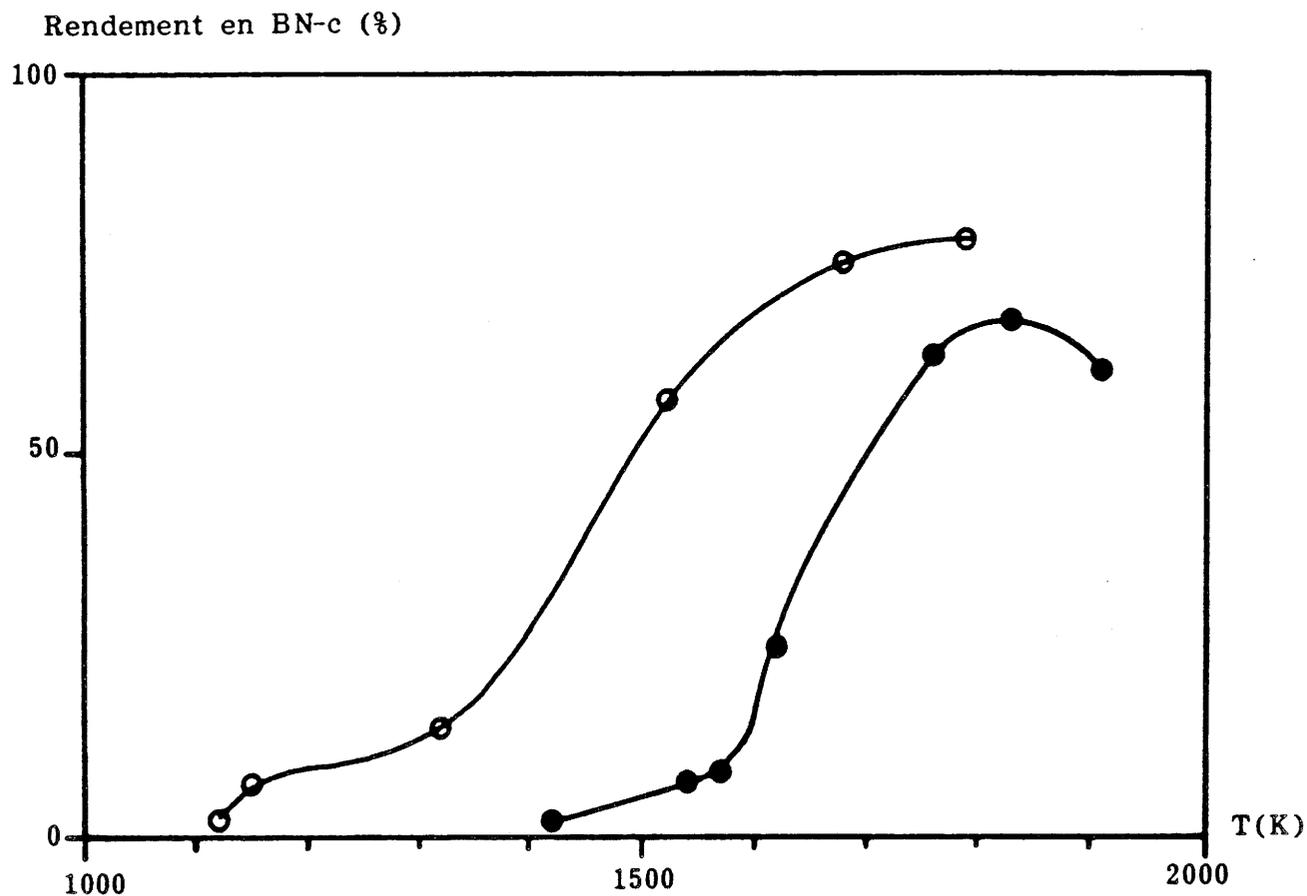


figure 9: dépendance du rendement vis-à-vis de la température
à pression constante

Conditions expérimentales

● P = 6 GPa

○ P = 7 GPa

réactifs: $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 1 LiF et BN-h

structure de la cellule: mélange dans le rapport massique 1/1

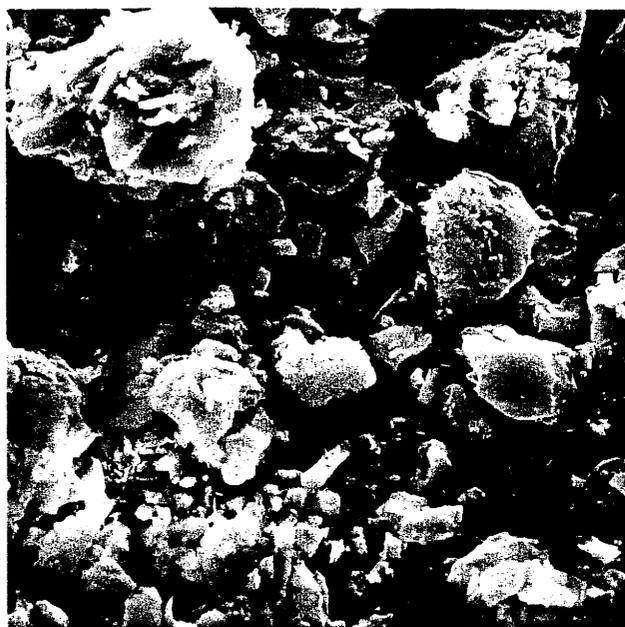
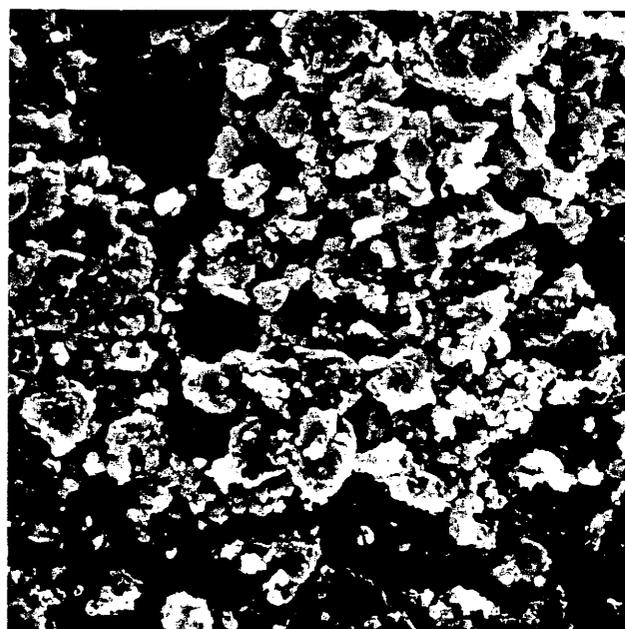
1.a 10 μ m1.b 10 μ m1.c 10 μ m1.d 10 μ m

planche 1: influence de la pression et de la température sur la taille
des cristallites de BN-c

1.a- P = 6 GPa et T = 1540 K / 1.b- P = 6 GPa et T = 1630 K

1.c- P = 6,5 GPa et T = 1540 K / 1.d- P = 8 GPa et T = 1520 K

conditions expérimentales: mélange de BN-h et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 1 LiF

2. Influence de la concentration x en fluorure dans le système $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF} - \text{BN}$

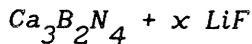
G. BIARDEAU [112] avait étudié l'influence du rapport molaire $\text{LiF}/\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ sur la cristallogénèse de BN-c, pour des valeurs comprises entre 0,75 et 3. Il avait noté que les rendements en BN-c demeuraient sensiblement constants quelque soit la quantité de fluorure dans le mélange réactionnel. En revanche, des variations notables de la taille des grains de BN-c avaient été observées lorsque la concentration de fluor augmentait. De tels résultats expérimentaux avaient conduit à émettre l'hypothèse que, d'une part, la solubilité de BN-h variait en fonction du taux de fluorure dans le flux, phénomène influençant fortement la germination et que, d'autre part, une valeur critique du rapport fluorure/boronitruure existait pour laquelle la taille est minimale, valeur pouvant être liée à une concentration limite en fluor au sein du flux.

Tous nos échantillons - tant ceux obtenus à partir de cellules contenant les réactifs en mélange, que ceux résultant de cellules où les constituants initiaux étaient disposés en couches alternées - comportaient un pourcentage important d'agglomérats de cristallites de BN-c plus ou moins frittées. La faible taille des grains ainsi que leur association suggéraient que le flux se formait pour des températures peu élevées et s'infiltrait alors au sein de la couche de BN hexagonal bien avant d'atteindre le domaine P,T de synthèse de BN-c. Toute la couche de BN-h se retrouvait ainsi rapidement mouillée par le flux et lorsque les conditions P,T de stabilité du BN cubique étaient atteintes, de nombreux grains de BN-h étaient donc simultanément concernés par la conversion $\text{BN-h} \rightarrow \text{BN-c}$ et constituaient ainsi autant de sites

de nucléation.

La température de fusion du flux dépendant de sa composition, donc de la quantité de fluor introduite initialement dans le précurseur, il nous est apparu primordial d'étudier les variations du rendement et de la taille des cristallites de BN-c pour de très faibles taux de fluor (<1).

2.a- Variations de x de 0,4 à 1 au sein du précurseur de flux



Dans une première étape, des boronitrures de différentes compositions x en fluor (x variant de 0,4 à 1) ont été élaborés. Dans tous les cas, le rapport azote/fluor dans le précurseur de flux était supérieur ou égal à 1 et correspondait à la formation du boronitruire mixte de calcium et de lithium de paramètre a = 5,03 Å. La pression choisie est celle à partir de laquelle le rendement devenait constant, c'est à dire 7 GPa. Deux structures de cellules ont été utilisées: d'une part le mélange intime des réactifs, d'autre part des couches alternées de BN-h et de précurseur de flux. La température sélectionnée était d'environ 1520 K, la durée de chauffe demeurant constante (sensiblement 10 mn).

Les principaux résultats sont résumés dans les tableaux IV et V:

- le tableau IV étant relatif au cas où les constituants sont en mélange intime,
- le tableau V correspondant à une disposition en couches alternées des divers réactifs.

Dans le premier cas (mélange des produits initiaux, tableau IV), le

composition x en fluorure	température (K)	rendement (%)
1	1540	57
0,75	1530	55
0,6	1520	38
0,5	1530	47
0,4	1550	46

tableau IV: variations du rendement en fonction du taux de fluor du précurseur de flux lorsque les constituants initiaux sont en mélange

composition x en fluorure	température (K)	rendement (%)
1	1530	47
0,75	1540	39
0,6	1530	41
0,5	1550	40
0,4	1540	43

tableau V: influence du taux de fluor du précurseur de flux sur le rendement lorsque les produits de départ sont disposés en couches alternées

Conditions expérimentales (pour les tableaux IV et V)

P = 7 GPa (durée du traitement HP,HT = 10 mn)

produits de départ: BN-h et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$

rendement augmente avec le taux de fluorure bien qu'il semble présenter un minimum pour $x=0,6$.

La taille des cristallites, en revanche, semble décroître avec x . Du fait de la structure de cellule favorisant la germination, elle demeure très faible ($< 10 \mu\text{m}$) quelque soit la composition. Les expériences antérieures menées par G. BIARDEAU ayant été effectuées à une pression inférieure ($P \approx 6 \text{ GPa}$), les rendements observés étaient légèrement plus faibles que ceux donnés au tableau IV. Il faut cependant remarquer que les différents travaux semblent présenter une certaine continuité, les résultats correspondant à $x=0,75$ mis à part.

En couches alternées, le rendement ne semble pas très dépendant du taux de fluorure et reste sensiblement constant et voisin de 40%. La taille moyenne des cristallites monodisperses reste faible ($\approx 10 \mu\text{m}$) mais on trouve des particules pouvant atteindre $50 \mu\text{m}$ avec un bon état de surface (planche 2). Le peu de variations des taux de conversion avec la teneur x en fluor du précurseur de flux indique que la quantité de BN hexagonal dissoute dans le flux demeure constante, quelque soit la valeur x (ce qui est en accord avec la structure en couches). Dans les conditions de pression utilisées, la température de synthèse (1520 K) semble supérieure à celle de formation de l'eutectique.

La présence d'agglomérats de cristallites plus ou moins frittées dans tous les échantillons et la constance des rendements suggèrent que, malgré la diminution du taux de fluor, le flux est encore un trop bon solvant de BN. Cette sursaturation importante dans les conditions P,T de synthèse (c'est-à-dire au dessus du point de fusion de l'eutectique et des limites P,T

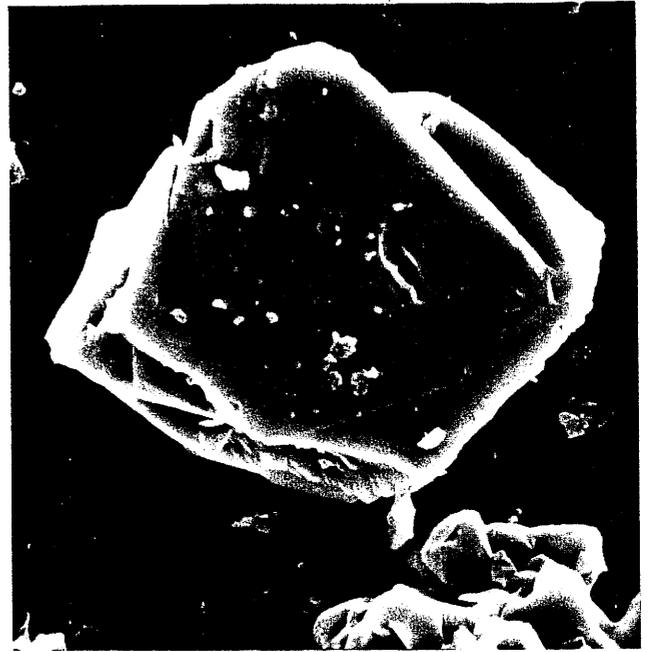
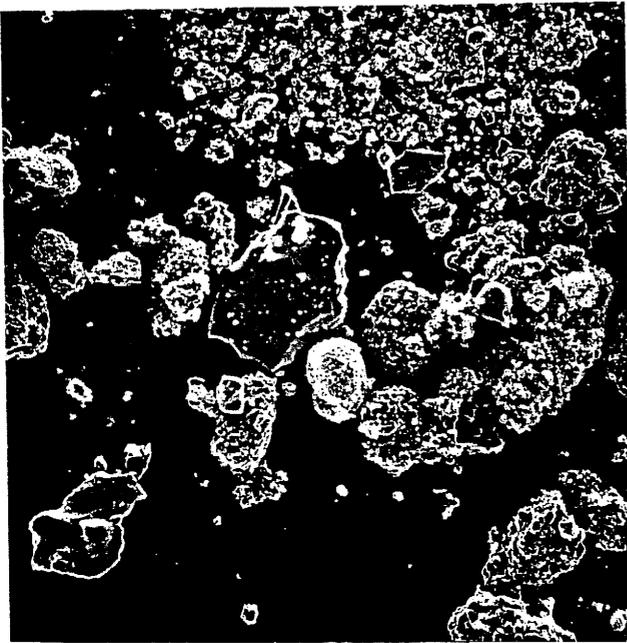
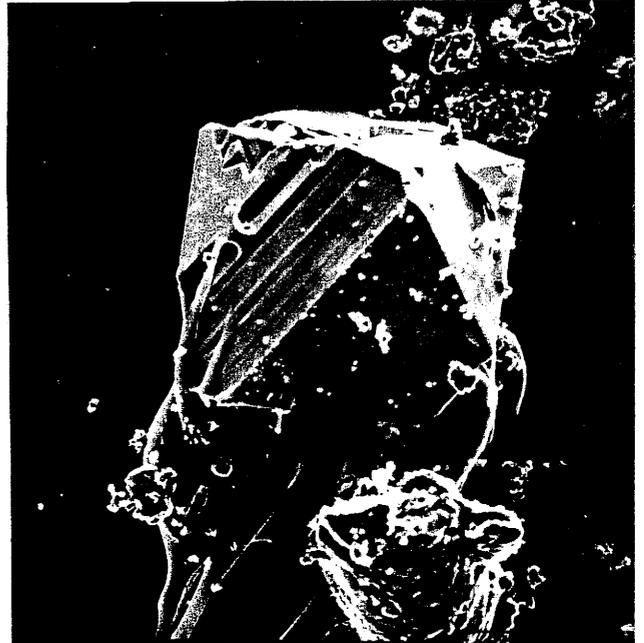
2.a 10 μ m2.b 10 μ m2.c 100 μ m2.d 100 μ m

planche 2: influence du taux de fluor du précurseur de flux

sur la taille des cristallites de BN-c

2.a- $x = 0,4$ (mélange) / 2.b- $x = 0,4$ (structure en couches)

2.c- $x = 0,5$ (structure en couches) / 2.d- $x = 0,6$ (structure en couches)

Conditions expérimentales: BN-h et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$ sous 7 GPa et 1520 K

du domaine de formation de BN-c), entraverait le contrôle de la nucléation. En effet, le fluor dans les réactifs permet d'abaisser le point de fusion du flux et conduit donc à mouiller un plus grand nombre de grains de BN-h.

Afin de mieux appréhender le rôle du fluor, il était alors nécessaire de diminuer la vitesse de croissance de BN-c et donc de choisir des conditions P,T de synthèse proches des valeurs limites définissant le domaine de formation de BN-c.

2.b- Etude de la formation de BN-c pour $x=0,5$ et $x=0,75$ pour des valeurs limites de la pression et de la température

L'interface BN-h/précurseur de flux joue un rôle important dans les étapes de nucléation et de croissance de BN-c. Son étude ne nécessitant pas un nombre important de couches, nous avons donc sélectionné une structure de cellule très simplifiée, trois couches de réactifs seulement sont utilisées: une couche de composition boronitrofluorée $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$ enserrée par deux disques de BN-h.

Les compositions du précurseur de flux choisies ont pour valeurs respectives $x=0,5$ et $x=0,75$.

Les paramètres (composition, durée de chauffe) étant constants, les expériences ont été réalisées pour diverses valeurs P et T proches de la courbe d'équilibre BN-h/BN-c: 6 ou 7 GPa et 1470 ou 1570 K. Afin de mesurer l'influence du taux de fluor sur la nucléation, les expériences ont tout d'abord été menées avec le mélange des réactifs, le phénomène de mouillage des grains de BN par le flux étant, dans ce cas, prépondérant.

composition x en fluorure	pression (GPa)	température (K)	rendement (%)
0,5	6	1470	2
0,5	6	1570	19
0,5	7	1470	54
0,5	7	1570	59
0,75	6	1470	21
0,75	6	1570	28
0,75	7	1470	52
0,75	7	1570	71

tableau VI: influence de la pression et de la température sur le rendement
pour deux compositions du précurseur de flux

Conditions expérimentales

durée du traitement HP,HT = 10 mn

produits de départ: BN-h et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$

structure de la cellule: mélange dans le rapport massique 1/1

Les résultats de ces manipulations sont présentés au tableau VI. Les autres paramètres étant maintenus constants, le rendement croît d'une manière générale avec le taux en fluorure du précurseur de flux, avec la pression et avec la température.

Ces expériences ont ensuite été effectuées avec des cellules à structure en couches qui, après réaction, ont été découpées à la hauteur de l'interface BN/flux et observées en microscopie électronique à balayage.

Les échantillons présentant les particules de meilleure qualité cristalline, c'est-à-dire un grand nombre de grains monocristallins ayant des arêtes vives et un état de surface comparable à celui des produits disponibles sur le marché, ont été obtenus pour les conditions suivantes:

$$x = 0,5, P = 6 \text{ GPa}, T = 1570 \text{ K}.$$

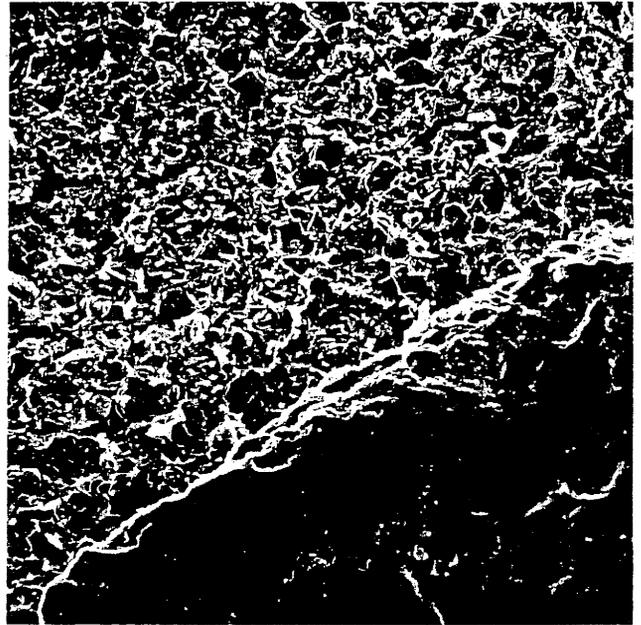
Les cristallites observées ont une taille comprise entre 20 et 50 μm (planche 3).

Ces manipulations ont été reproduites, à l'échelle pilote, sur des cellules ayant un plus grand nombre d'interfaces et où, contrairement aux expériences précédentes, les interfaces ne sont plus seulement centrées sur la zone isotherme de la cellule. Dans ces échantillons, ont été trouvés trois types de cristallites pouvant correspondre à trois zones au sein de la cellule:

- des agglomérats, déjà mentionnés dans les paragraphes précédents, provenant d'une nucléation au sein des couches de flux,
- des particules polycristallines maclées, attribuables à des couches de BN chaudes, c'est-à-dire vraisemblablement situées au coeur de la cellule,
- des grains monocristallins de taille voisine de 80 μm correspondant à des couches froides de BN (externes).



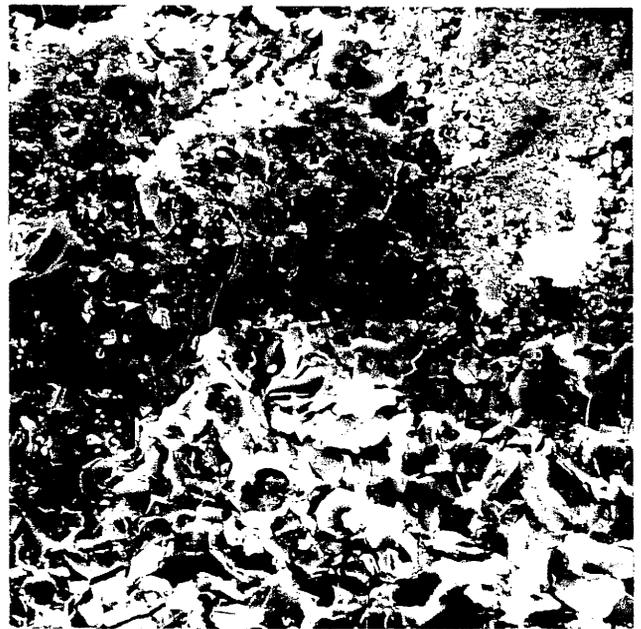
3.a 10µm



3.b 100µm



3.c 10µm



3.d 10µm

planche 3: étude de l'interface BN-h/flux après traitement pendant 10 minutes

sous haute pression et haute température

3.a- $x = 0,5$ $P = 6$ GPa $T = 1570$ K / 3.b- $x = 0,5$ $P = 7$ GPa $T = 1570$ K

3.c- $x = 0,75$ $P = 6$ GPa $T = 1470$ K / 3.d- $x = 0,75$ $P = 6$ GPa $T = 1570$ K

Conditions expérimentales: couches alternées de BN-h et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$

Cependant, on peut observer beaucoup de macles et de stries à la surface de ces cristallites.

2.c- Influence du taux de fluor sur la limite du domaine de formation de BN-c

La température de l'eutectique $\text{Ca}_{3-x}\text{Li}_x\text{B}_2\text{N}_{4-x/3}\text{F}_{x/3}/\text{CaF}_2$ dépend du taux de fluor présent dans le mélange initial $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$. Nous avons observé précédemment que, lorsque le précurseur de flux fond dans un domaine de températures peu élevées, il s'infiltré dans toute la couche de BN-h. Lorsqu'on entre dans la zone P,T de formation du BN-c, tous les grains de BN-h mouillés par le flux sont concernés par la conversion en BN-c. Cette transformation massive induit une chute de pression locale très importante (due à la différence de volume entre les deux structures, $\Delta V/V$ de la transformation $\text{BN-h} \rightarrow \text{BN-c} \approx -33\%$) et un phénomène de reconversion en BN-h (car localement on n'est plus dans les conditions thermodynamiques P,T de stabilité de BN-c).

L'hypothèse suivante a été émise: plus la conversion $\text{BN-h} \rightarrow \text{BN-c}$ était menée près de la limite du domaine de formation de BN-c, plus le taux de fluor du précurseur devait être faible afin de limiter au maximum cette reconversion préjudiciable au rendement.

Dans une première étape, les expériences ont été réalisées à 5,5 GPa et à deux températures 1470 et 1670 K (paramètres proches des limites P,T du domaine de formation de BN-c), ces conditions expérimentales étant maintenues pendant 10 mn. Les résultats sont présentés au tableau VII pour trois taux de fluor différents.

composition x en fluorure	température (K)	rendement (%)
0	1470	3
0,2	1470	1
1	1470	1
0	1670	8
0,2	1670	6
1	1670	2

tableau VII: influence du taux de fluor sur la position de la limite BN-h→BN-c

Conditions expérimentales

P = 5,5 GPa (durée du traitement HP,HT = 10 mn)

mélange dans le rapport massique 1/1 de BN-h et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$

composition x en fluorure	rendement (%)
0	1
0,2	2-3
1	3

tableau VIII: variations du rendement en BN-c en fonction du taux de fluorure

en bordure du domaine de stabilité de BN-c

Conditions expérimentales

cycle P,T défini à la figure 10

mélange dans le rapport massique 1/1 de BN-h et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$

A 1670 K, plus le taux de fluor est important, plus le rendement est faible. A 1470 K, ce résultat est moins net mais on observe une tendance à la diminution des taux de conversion lorsqu'on augmente la teneur en fluor du précurseur de flux. Ces résultats corroborent pleinement notre hypothèse.

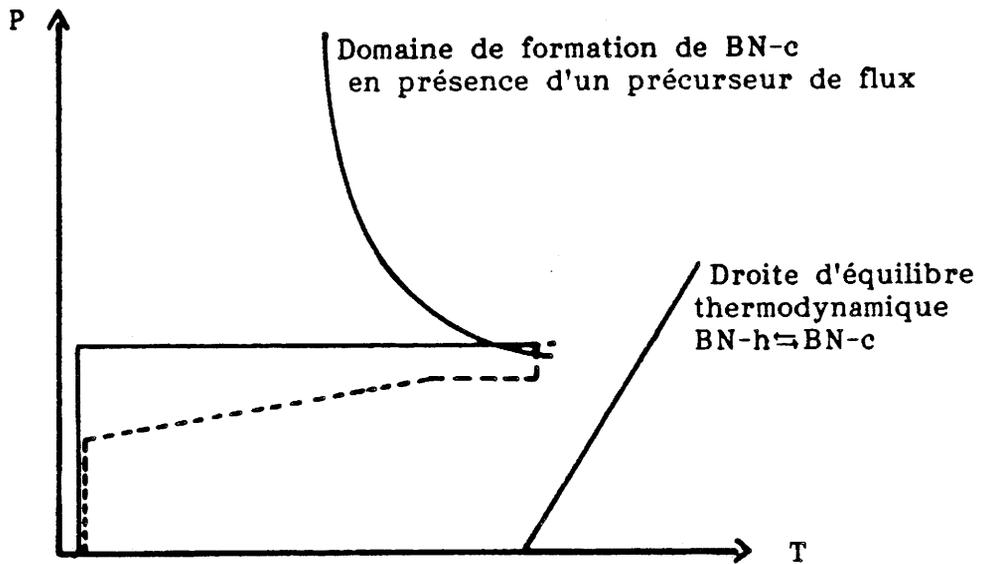
Lors de la seconde étape, nous avons tenté de nous affranchir de cet oscillement de la pression locale autour de la pression minimale de synthèse de BN-c, en utilisant un cycle particulier de montée en pression et température.

Pour l'ensemble des expériences précédentes, l'entrée dans le domaine de formation de BN-c se faisait par augmentation de la température, la pression étant maintenue globalement constante. Pour les manipulations suivantes, les échantillons sont d'abord soumis à une pression inférieure à la pression de synthèse puis chauffés à la température de synthèse. La pression est ensuite augmentée jusqu'au domaine de conversion.

Le profil des expériences est donné à la figure 10. Les résultats sont consignés au tableau VIII pour les trois taux de fluor.

Lorsqu'on contrôle mieux la chute de pression locale liée à la conversion de BN-h en BN-c, on a une meilleure approche du rôle du fluor. Les taux de conversion demeurent cependant très faibles. Une expérience utilisant ce même profil (figure 10), pour $x=0,2$, et des températures supérieures (1570 K au lieu de 1470 K et 1620 K au lieu de 1520 K) a conduit à un rendement de 17%.

On peut donc conclure que le taux de fluor au sein du précurseur de flux ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur la limite du domaine de formation de BN-c, cependant des teneurs trop importantes induisent un



expérience traditionnelle
cycle P, T

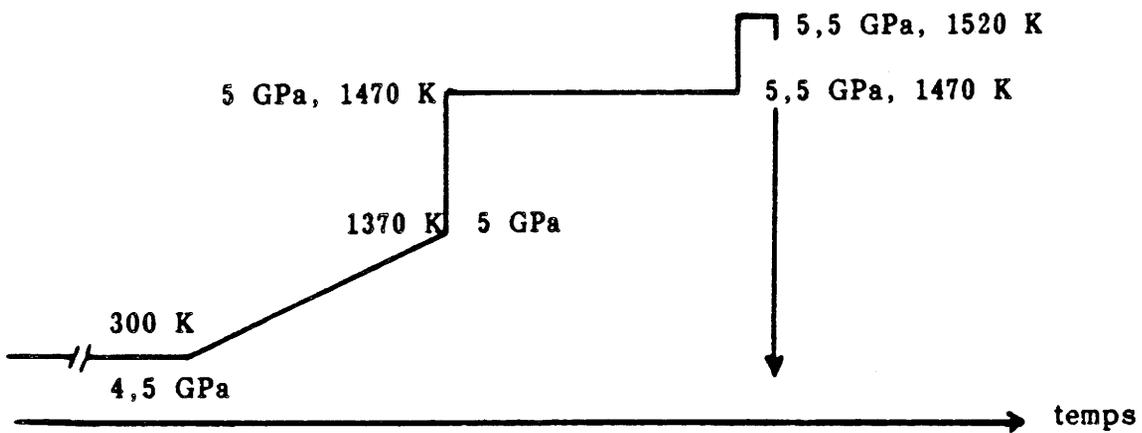


figure 10: profil du cycle P,T permettant de contrôler la chute de pression locale lors d'une expérience sous haute pression

phénomène de reconversion limitant de façon notable les rendements en BN-c.

3. Influence des cycles thermiques sur la croissance de BN-c

G. BIARDEAU [112] avait observé une forte diminution de la taille des cristallites lorsque la température augmentait, les autres paramètres étant maintenus constants. Ce résultat suggérait qu'une température croissante induisait une solubilité plus grande de BN-h et donc accentuait la germination.

Ayant diminué le pouvoir de solubilisation du flux en abaissant la teneur en fluor au sein de son précurseur, notre objectif était de préciser l'influence de la température sur la morphologie et la taille des cristallites de BN-c. Pour cela, nous avons fait varier la température de 1570 K (valeur ayant permis précédemment (cf. § 2.b) d'obtenir des cristallites de belle qualité) à 1870 K, la pression demeurant égale à 6 GPa et la composition du précurseur de flux étant $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{LiF}$.

La taille moyenne des cristallites ne subit pas de modification notable lorsqu'on augmente la température mais les changements de morphologie sont importants (planche 4).

A 1570 et 1670 K, les particules polycristallines peu développées ou agglomérées sont prépondérantes, même si celles-là possèdent des arêtes vives et un état de surface assez satisfaisant.

A 1770 K, on observe une inversion de la répartition des particules, celles monocristallines ou maclées étant alors majoritaires. Leur taille peut atteindre 100 μm mais leur surface est encore érodée et striée ou piquée.

Ces modifications morphologiques pourraient être attribuées à un

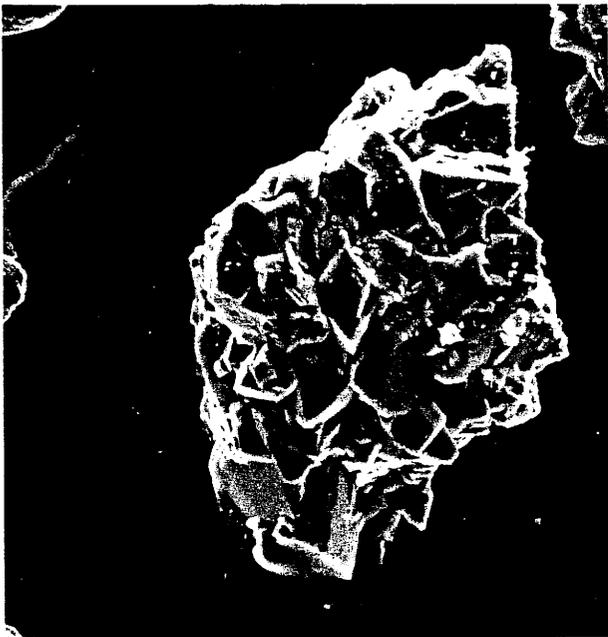
4.a 10 μ m4.b 10 μ m4.c 10 μ m4.d 10 μ m

planche 4: influence de la température sur la morphologie

des cristallites de BN-c

4.a- T = 1570 K / 4.b- T = 1670 K / 4.c- T = 1770 K / 4.d- T = 1870 K

Conditions expérimentales: couches alternées de BN-h et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{ LiF}$

P = 6 GPa (durée du traitement HP, HT = 10 mn)

changement du mécanisme de transformation.

A basse température, la croissance serait limitée par une solubilisation insuffisante de BN.

Une température élevée favorisant les grains monocristallins de BN-c, nous avons étudié des variations peu importantes de la température autour de 1770 K en utilisant des cycles thermiques avec différents profils, afin de ménager les équipements de synthèse en ne les exposant pas à une haute température pendant un temps trop long. La pression et la composition du précurseur de flux ont été maintenues constantes et égales respectivement à 6 GPa et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{ LiF}$.

Une haute température en début de manipulation favorisera une nucléation et une croissance sous forme de grains monocristallins. En abaissant ensuite celle-ci, soit de manière continue, soit par palier, jusqu'à la trempe finale, il sera alors possible de contrôler la croissance des cristallites de BN-c tout en évitant une nucléation parasite favorisant également l'agglomération des particules.

Deux cycles, notés respectivement A et B (figure 11), nous ont donnés des particules monocristallines ou maclées pouvant atteindre la taille de 100 μm (planche 5).

Le cycle A permet la nucléation et le début de croissance de grains monocristallins grâce à un maximum de température à 1700 K. La croissance cristalline est ensuite assurée par un palier à une température légèrement inférieure (1570 K). Cette diminution de la température en fin de manipulation permet alors de privilégier la croissance.

Le cycle B, malgré un palier à 1700 K destiné à transformer un maximum de particules de BN-h en BN-c et à favoriser leur croissance sous

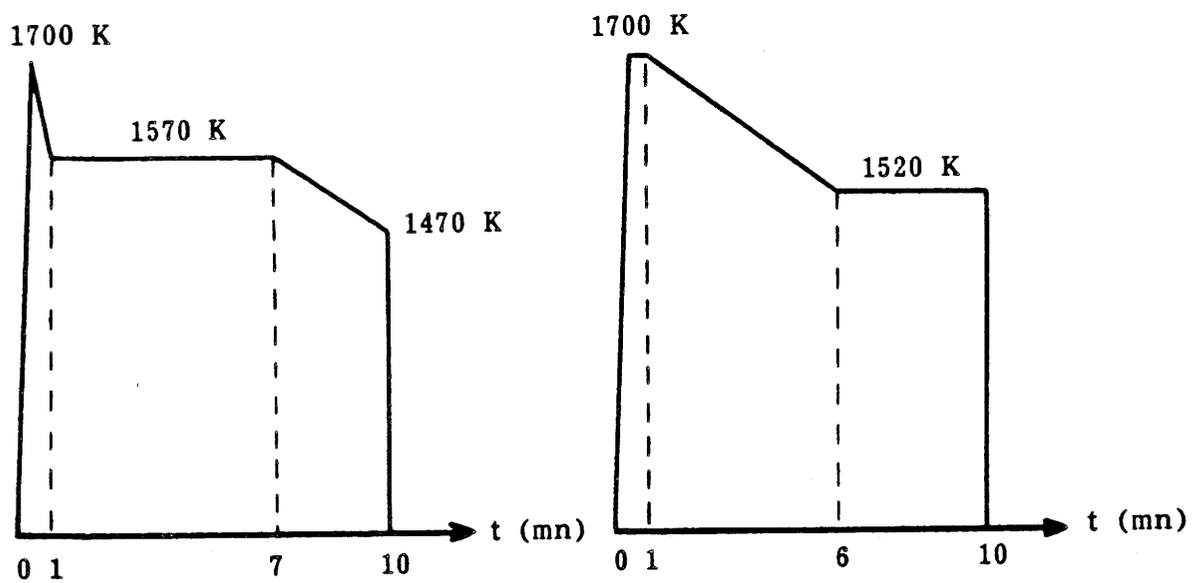


figure 11: profil des cycles thermiques notés A et B

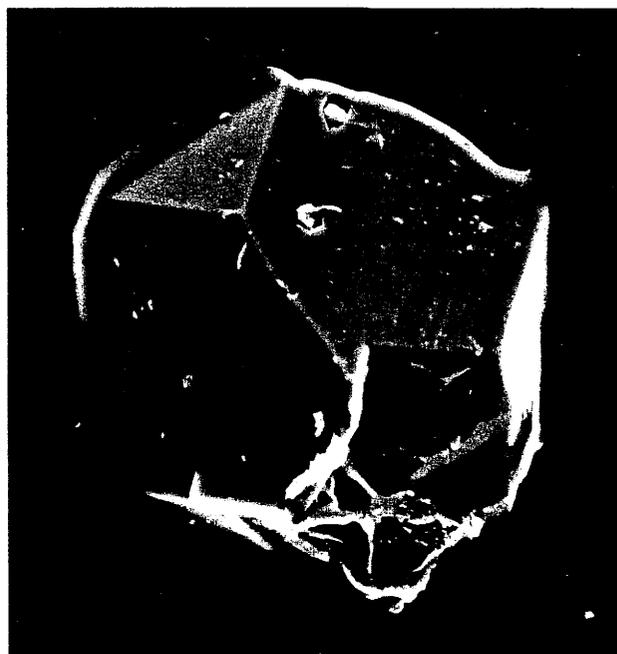
5.a 100 μ m5.b 10 μ m5.c 10 μ m5.d 10 μ m

planche 5: influence du profil du cycle thermique sur la taille
des cristallites de BN-c

5.a- interface BN/flux 5.b- cristallites extraites cycle A

5.c- interface BN/flux 5.d- cristallites extraites cycle B

Conditions expérimentales: couches alternées de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{LiF}$ et BN-h

forme de grains monocristallins, ne conduit pas à une croissance suffisante des cristallites car on trouve un grand nombre de particules polycristallines ou agglomérées dans ces échantillons. Le deuxième palier à plus basse température (1520 K) se situe vraisemblablement trop en dessous de la température minimale de croissance des grains monocristallins. De plus, les particules semblent avoir été attaquées par le flux.

4. Cycles Pression - Température

Nous avons préféré des modifications quasi-simultanées des paramètres P et T à des variations de pression. En effet, une augmentation trop importante de celle-ci, d'une part, entrave la croissance des cristallites et, d'autre part, n'est pas toujours réalisable sur des presses industrielles. Une diminution de la pression en cours de manipulation est souvent difficile à mettre en oeuvre car source de fluage des joints entraînant la destruction de l'échantillon.

Dans le paragraphe 2.c, les cycles P,T utilisés étaient de même type afin de limiter le phénomène de reconversion en BN-h lié à une chute notable de la pression locale accompagnant l'importante variation de volume ($\Delta V/V \approx -33\%$). Aborder la synthèse de BN-c par le biais d'un accroissement de température revenait à favoriser ce phénomène.

Le cycle P,T sélectionné (figure 12) nous permet de pénétrer dans la zone de stabilité de BN-c par une augmentation de la pression.

L'utilisation de tels cycles a permis d'obtenir des particules mono- et polycristallines de taille comprise entre 80 et 100 μm (planche 6). Cependant elles demeurent très comparables à celles produites en mettant en

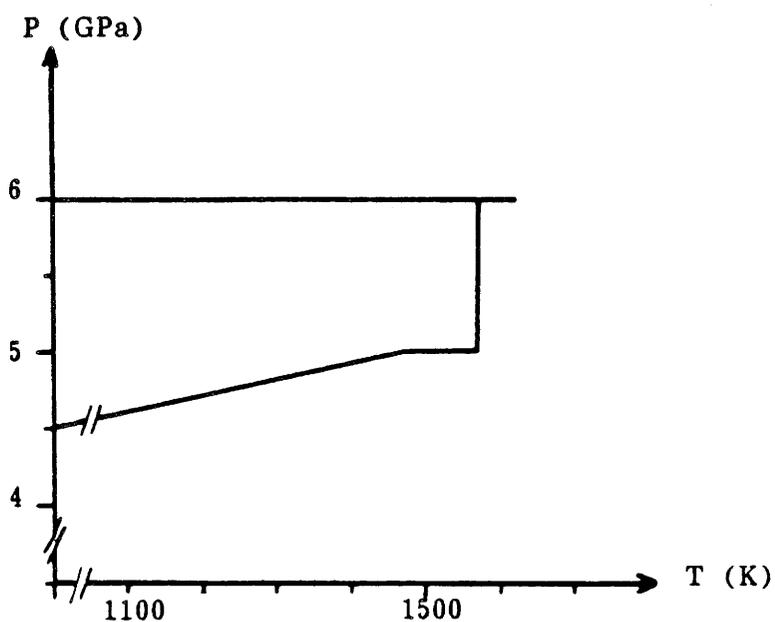
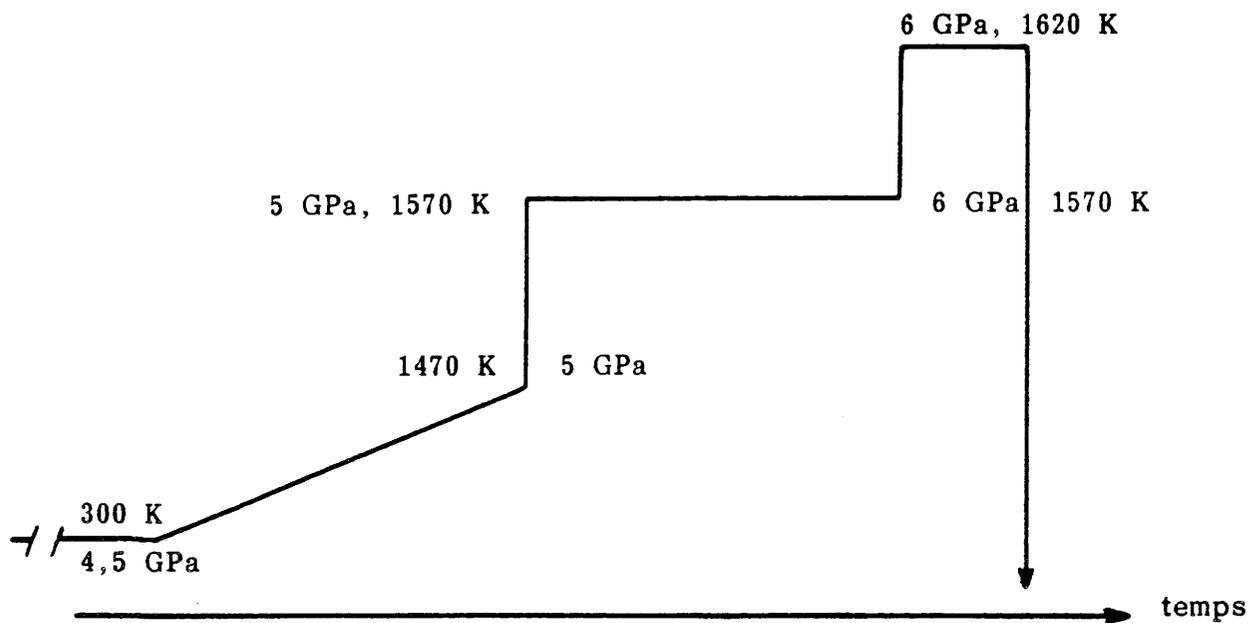


figure 12: profil des cycles P,T de montée simultanée
en pression et en température

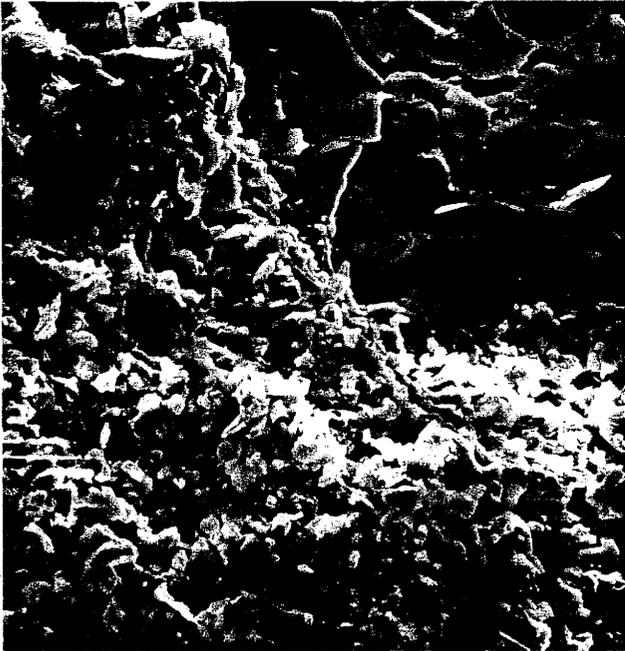
6.a 10 μ m —6.b 10 μ m —

planche 6: cristallites de BN-c obtenues à partir d'un cycle P,T

6.a- interface BN/flux 6.b- cristallites extraites

Conditions expérimentales: couches alternées de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 0,5 LiF et BN-h

oeuvre un cycle thermique appliqué à pression constante.

De tels cycles présentent un intérêt très important lorsqu'on travaille près des limites du domaine de formation de BN-c.

5. Etude du précurseur BN

L'un des facteurs influençant la nucléation et la croissance de BN-c est la densification initiale du BN-h. Elle gouverne le mouillage des grains par le flux ainsi que la cinétique de solubilisation du nitrure de bore. Si elle n'est pas optimale, la germination aura lieu dans le précurseur de flux. En effet, dans ce cas, le disque de BN-h se comporte comme une céramique poreuse dans laquelle s'infiltré le flux. Lors de la synthèse du diamant, analogue à celle de BN-c, la localisation de la nucléation dépend essentiellement du précurseur (le graphite en l'occurrence) du fait de la densité de la céramique et de son état de surface.

Dans un premier temps, la réactivité de différents précurseurs BN de structure plus ou moins ordonnée a été étudiée. Nous avons, en outre, mis en évidence l'effet de prétraitements du BN-h initial sur sa compaction et sur sa réactivité.

5.a- Méthodes de synthèse des BN désordonnés

La première étape a consisté en la préparation de diverses formes de BN caractérisées par une structure moins ordonnée que celle de la phase hexagonale (BN-h).

Ces différentes structures se distinguent par le degré d'ordre entre

les couches de B-N (cf. chapitre I, paragraphe 2 et figure 1). Ce sont, en particulier, en les classant par ordre d'arrangement tridimensionnel croissant, le BN amorphe (BN-a), le BN turbostratique (BN-t) et le BN rhomboédrique (BN-r). On peut passer du BN-t au BN-r par un phénomène de graphitisation analogue à celui du carbone et qui, si on le mène à son terme, donnera du BN-h avec un ordre à la fois intra- et intercouches.

* Elaboration de BN amorphe (méthode brevetée par MATSUDA et KATO [113])

Un mélange de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et de mélamine $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$, dans un rapport molaire de 1/3 est chauffé à 1170 K sous courant d'azote pendant 4 h. Le produit obtenu est ensuite lavé dans HCl 5% puis rincé avec de l'eau désionisée jusqu'à ce que le pH de la solution soit égal à 6. Il est ensuite filtré et lavé dans du méthanol. Les particules observées ont alors une taille inférieure au micron (cliché 7.a et figure 13).

* Préparation du BN turbostratique (méthode décrite par O'CONNOR [114])

Un mélange d'acide orthoborique H_3BO_3 et de mélamine $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$, dans un rapport molaire de 1, est chauffé, sous pression réduite ou sous courant d'azote, à 870 K. On obtient alors un résidu solide blanc annoncé comme un oxynitride de bore de formule globale "BNO" qui, traité sous courant d'ammoniac à 770-1220 K, conduit uniquement à un nitrure.

Des essais ont été effectués dans différentes conditions expérimentales.

- Sous pression réduite, ils ont conduit uniquement à la formation d'oxyde de bore B_2O_3 .

- Sous courant d'azote, le produit observé est amorphe et de couleur jaune. Ce dernier a ensuite été recuit sous courant d'azote à 970 K.

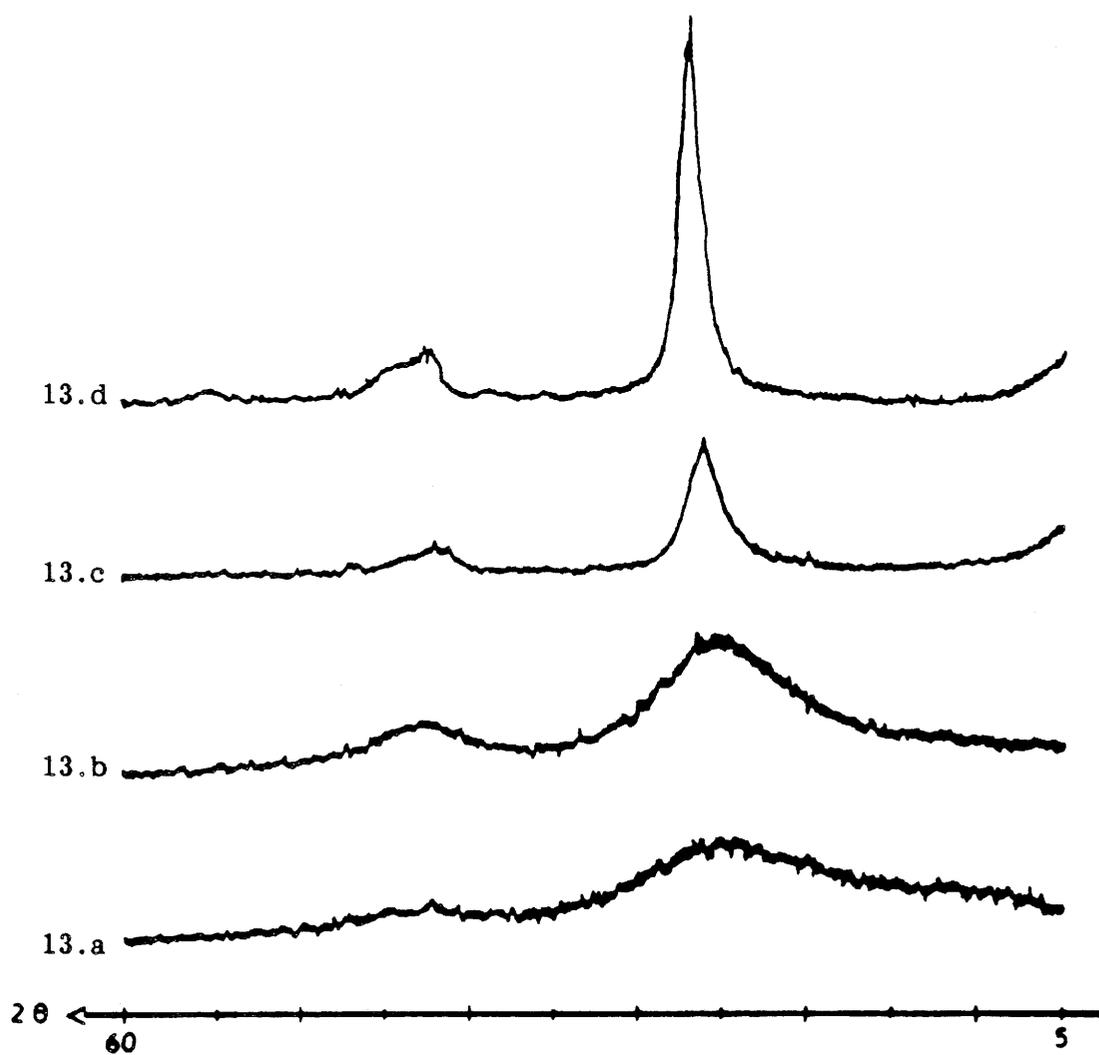


figure 13: spectres de diffraction des rayons X

13.a- BN amorphe

13.b- BN turbostratique préparé selon la méthode O'CONNOR

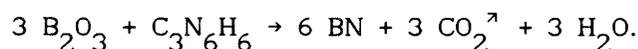
13.c- BN turbostratique élaboré d'après le procédé décrit par LENIHAN

13.d- BN turbostratique de type LENIHAN recuit à 1170 K sous courant d'azote

Le matériau obtenu présente, sur le spectre de diffraction des rayons X, les raies à 3,3 et 2,1 Å caractéristiques de BN-t. Il est lavé avec du méthanol à froid afin d'éliminer toute trace d'oxyde B_2O_3 (figure 13).

* Elaboration de BN turbostratique (méthode signalée par LENIHAN et REIDL [115])

Un mélange d'oxyde de bore B_2O_3 et de mélamine $C_3N_6H_6$, dans un rapport molaire $B_2O_3/C_3N_6H_6$ voisin de 3, est porté à 1070 K sous courant d'azote ou d'ammoniac:



Les deux voies expérimentales ont été testées.

- Sous courant d'ammoniac, l'ensemble de la préparation a été fondu,

- Sous courant d'azote, l'analyse radiocristallographique a montré l'existence de deux phases: l'une B_2O_3 et l'autre caractérisée par deux raies importantes à 3,3 et 2,1 Å (BN-t). Ce produit a été par moitié recuit à 1170 K puis lavé avec du méthanol afin d'éliminer les traces de B_2O_3 tandis que l'autre moitié était directement lavée avec le méthanol. Les diffractogrammes des deux solides résultants sont donnés à la figure 13 (cliché 7.b).

* Préparation de BN rhomboédrique

BN-r peut être obtenu à partir de BN-t en orientant la graphitisation à l'aide d'un ion monovalent ou directement.

La première méthode définie par LENIHAN et REIDL [115] consiste à mélanger du BN-t et du KCN puis à chauffer à 1310 K. On observe, sur le diffractogramme, un mélange des deux variétés (BN-t et BN-r),

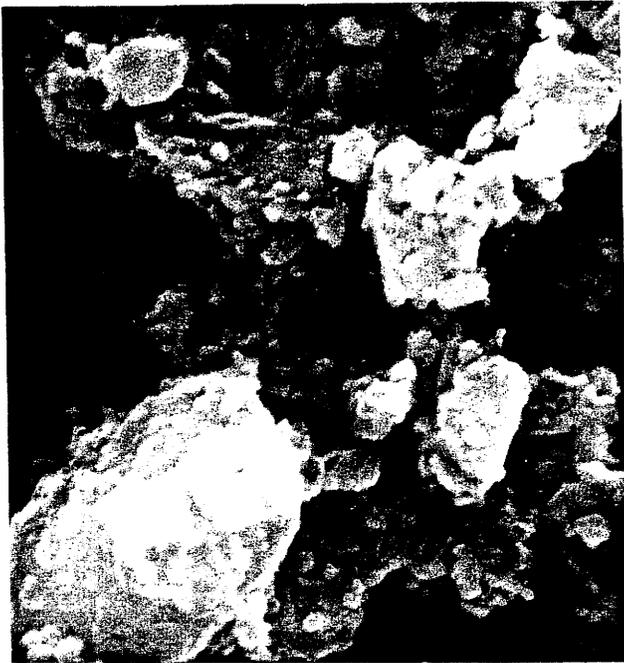
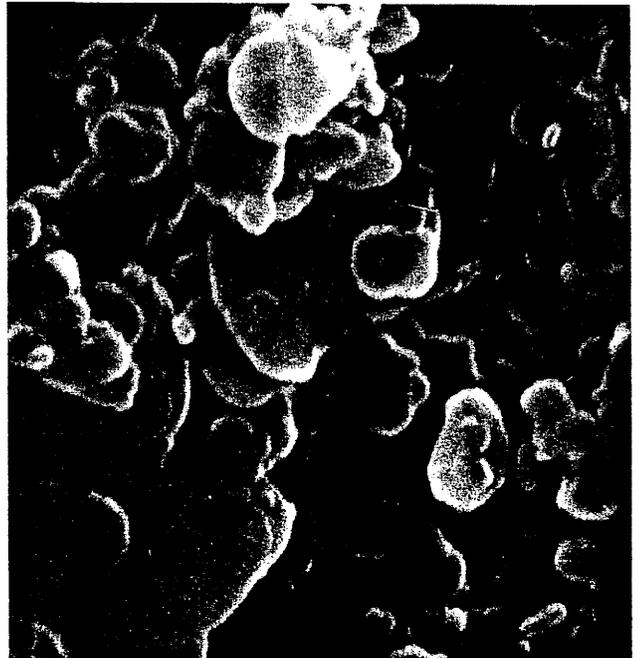
7.a 1 μ m —7.b 1 μ m —7.c 1 μ m —7.d 1 μ m —

planche 7: précurseurs BN présentant un désordre bore-azote décroissant

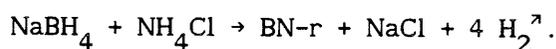
7.a- BN amorphe

7.b- BN turbostratique synthétisé selon la méthode LENIHAN

7.c- BN rhomboédrique obtenu à partir du procédé SATO

7.d- BN hexagonal commercial (VENTRON)

La seconde a été étudiée par SATO [116]. Du tétrahydroborure de sodium NaBH_4 et du chlorure d'ammonium NH_4Cl , dans un rapport molaire voisin de 1 (un excès de NH_4Cl est ajouté du fait de sa température de début de sublimation à 610 K), sont portés à 1170 K pendant 24 h sous courant d'ammoniac. Afin d'obtenir un meilleur rendement et une meilleure cristallinité de BN-r, on peut réduire la température de réaction (870 K). Après refroidissement de cette préparation et addition de KCN, un traitement thermique à 1320 K pendant 24 h conduit à la formation de BN-r:



Malgré un certain nombre de recuits, les produits obtenus n'ont jamais été très bien cristallisés (de structure proche du BN-t) ou constitués d'un mélange des deux variétés (BN-t et BN-r).

5.b- Résultats de la conversion en BN-c à partir des différentes variétés de nitrure de bore

Le précurseur de flux utilisé était $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 1 \text{LiF}$ et les deux réactifs étaient en mélange. Deux pressions, 6 et 6,5 GPa, et deux températures, 1570 et 1520 K, ont été utilisées, la durée de ces expériences étant de 10 mn.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau IX.

La seule phase dense décelée après conversion est la forme cubique, aucune trace de BN de structure wurtzite n'a été observée. Le BN-c est de couleur orange. Il est accompagné de BN hexagonal, ce qui permet de penser que la structure désordonnée se réarrange selon l'axe c avant de se densifier.

Le tableau IX montre que les BN moins ordonnés que BN-h sont plus réactifs.

BN méthode	pression (GPa)	température (K)	rendement (%)
amorphe	6	1570	54
	6,5	1520	39
turbostratique (procédé O'CONNOR)	6,5	1520	0
turbostratique (méthode LENIHAN)	6	1570	7
	6,5	1520	30
turbostratique (idem recuit à 1170 K)	6,5	1520	42
hexagonal	6	1570	8
	6,5	1520	14

tableau IX: influence du désordre bore-azote du précurseur BN sur le rendement

Conditions expérimentales:

durée du traitement HP,HT = 10 mn

mélange dans le rapport massique 1/1 de BN-h et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 1 LiF

A 6,5 GPa et 1520 K notamment, la réactivité du BN-a et du BN-t (préparé selon la méthode de Lenihan) est multipliée par 3 par rapport au BN-h en se référant aux taux de conversion. Il est à noter que le BN-t (type Lenihan) recuit sous courant d'azote à 1170 K est aussi réactif que le BN-t initial bien qu'un peu mieux cristallisé.

A 6 GPa et 1570 K, cependant, si le taux de conversion du BN amorphe est encore important, la réactivité du BN-t (méthode Lenihan) est voisine de celle du BN-h.

Ce net accroissement des taux de conversion, lorsqu'on utilise du BN amorphe ou de faible cristallinité, peut s'expliquer par la faible taille des particules du précurseur et l'existence d'un nombre important de défauts (cf. conversion directe, chapitre I, paragraphe 4).

On obtient, lors de la conversion de BN-a ou de BN-t, malgré la structure en mélange des constituants initiaux, structure peu favorable à la croissance, des cristallites de BN-c dont la taille peut atteindre 50 à 60 μm , présentant des arêtes vives (planche 8). Ces particules sont mieux cristallisées et de taille plus importante que celles obtenues dans les mêmes conditions expérimentales lors de la conversion de BN-h. Le réarrangement structural à partir de BN de basse cristallinité nécessite moins d'énergie car ces phases présentent une énergie réticulaire plus faible facilitant leur dissolution dans le flux et permettant d'atteindre rapidement la sursaturation. On peut, cependant, observer des piqûres à la surface des cristallites mais ces figures d'attaques ne ressemblent pas à celles relevées lorsque le catalyseur est trop riche en fluor, elles pourraient résulter de la présence d'oxygène due à la méthode de synthèse des BN.

Dans une deuxième étape, les expériences ont été menées avec du BN-t

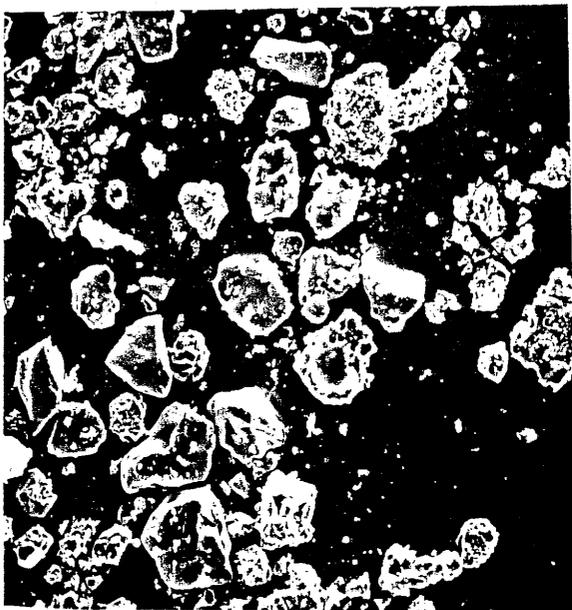
8.a 10 μ m —8.b 1 μ m —8.c 100 μ m —8.d 10 μ m —

planche 8: cristallites de BN-c obtenues à partir de BN désordonnés

8.a et 8.b- produit de départ = BN turbostratique de type LENIHAN

8.c et 8.d- produit de départ = BN amorphe

Conditions expérimentales: P = 6,5 GPa et T = 1520 K pendant 10 mn

mélange dans le rapport massique 1/1 de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 1 LiF et BN-h

(type Lenihan) et une structure de cellule, où les constituants sont disposés en couches alternées, plus favorable à la croissance cristalline. Le précurseur de flux est $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{LiF}$.

La qualité cristalline semble peu dépendante de la composition en fluor du précurseur de flux. En revanche, la taille des cristallites s'accroît notablement lorsque le rapport molaire $\text{LiF}/\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ diminue.

En conclusion, on observe, d'une part, que les précurseurs BN présentant un désordre bore-azote sont plus réactifs que le BN hexagonal (qui est ordonné selon l'axe c) et, d'autre part, que les particules ainsi élaborées sont relativement mieux cristallisées. La moins grande stabilité de ces précurseurs permet d'expliquer ces phénomènes.

5.c- Influence des prétraitements du BN hexagonal

Deux types de prétraitements chimiques du BN-h ont été entrepris. Ils ont été effectués dans un dispositif de type "lit fluidisé":

- le premier sous hydrogène (H_2) afin, comme dans le cas de la synthèse du diamant, d'activer la surface des cristallites de BN-h en introduisant en surface le passage hybridation $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$,

- le second sous ammoniac (NH_3) dans le but d'assurer une nitruration des additifs oxygénés du BN-h (ajoutés pour permettre une meilleure compaction).

Ces prétraitements n'améliorent pas vraiment la compaction du BN-h. En outre, ils semblent peu modifier les étapes de nucléation et de croissance de BN-c, les cristallites de BN-c obtenues étant, pour des conditions expérimentales identiques, de taille et de morphologie comparables.

6. Rôles des gradients thermiques. Introduction d'un puits de chaleur

Il existe deux sortes de gradients thermiques dans une cellule.

- Le gradient global est lié à la géométrie même de la cellule et à la technique de chauffage utilisée. Dans la plupart des cas, les extrémités sont plus froides que la zone médiane.

- Les gradients locaux, entre deux couches successives, sont induits par la différence de leur nature physico-chimique (capacité calorifique, conduction thermique,...).

En intercalant une couche de matériau susceptible d'absorber les calories, notre objectif était d'augmenter les gradients naturels afin d'induire la nucléation au sein du BN-h et non dans le flux (dans ce dernier cas, par un processus de dissolution en surface, le flux boronitrofluoré peut altérer les faces des cristallites et perturber ainsi la croissance du BN-c).

Le matériau utilisé comme puits de chaleur doit, afin de modifier les gradients locaux, être réfractaire avec en particulier un point de fusion supérieur aux températures des diverses expériences de conversion ainsi qu'être aisément éliminable après réaction. Il est, en outre, nécessaire qu'il n'intervienne pas dans la formation de l'eutectique car il perturberait la croissance du BN-c.

Nous avons testé plusieurs matériaux.

- Le chlorure de sodium NaCl: dans ce cas, les cristallites obtenues sont petites et agglomérées. Elles sont, en outre, très érodées, ce qui suggère que NaCl participe à l'eutectique ou qu'il est partiellement soluble dans le flux (clichés 9.a et 9.b)

- La pyrophyllite: elle avait l'avantage d'être un bon transmetteur de

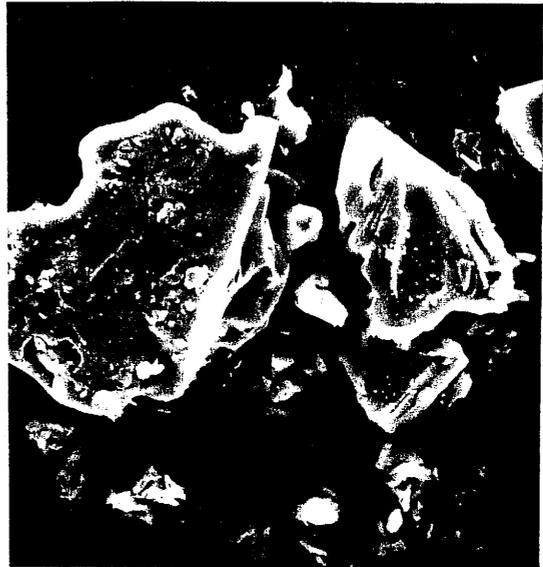
9.a 10 μ m —9.b 10 μ m —9.c 10 μ m —9.d 10 μ m —

planche 9: influence des différents puits de chaleur utilisés

9.a et 9.b- puits de chaleur = NaCl / P = 6 GPa et T = 1570 K

9.c- puits de chaleur = MgO / P = 6 GPa , cycle thermique A

9.d- puits de chaleur = MgO / P = 6 GPa , cycle thermique B

Conditions expérimentales: couches alternées de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 0,5 LiF et BN-h

pression mais son élimination est difficile et son influence n'a pu être clairement montrée,

- La magnésie MgO: son caractère réfractaire, son point de fusion élevé et son élimination par l'acide nitrique dilué en font, selon nos critères, un bon puits de chaleur.

Nous avons repris les expériences, avec comme précurseur de flux le mélange de composition $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{ LiF}$.

Quatre types de cycles ont été utilisés. Les trois premiers à une pression de 6 GPa avec soit une température constante voisine de 1700 K, soit des cycles thermiques tels que ceux notés A et B (figure 11). Le quatrième concerne une variation simultanée de P ($P_{\text{max}} = 6 \text{ GPa}$) et T ($T_{\text{max}} \approx 1570 \text{ K}$) comme indiquée à la figure 12.

La structure de la cellule est dérivée de la structure à trois couches et comporte, entre les couches de BN-h et les bouchons de " La_2O_3 " (destinés à absorber un maximum d'humidité avant et pendant le traitement sous hautes pressions et températures) une mince couche de MgO (figure 14).

Les particules de BN-c obtenues, dont la taille peut atteindre et dépasser les 100 μm , sont mono- ou polycristallines mais leur surface est lisse, leurs arêtes sont vives et les angles aigus. Elles présentent parfois des stries de croissance, notamment à 6 GPa et 1570 K (elles sont moins nettes dans les autres cas) et très souvent des piqûres (clichés 9.c et 9.d et planche 10).

Cependant, on peut observer encore des grains dont la surface ou les arêtes ont été attaquées par le flux mais ce n'est plus l'essentiel des particules et on peut supposer qu'elles ont crû dans une zone proche du

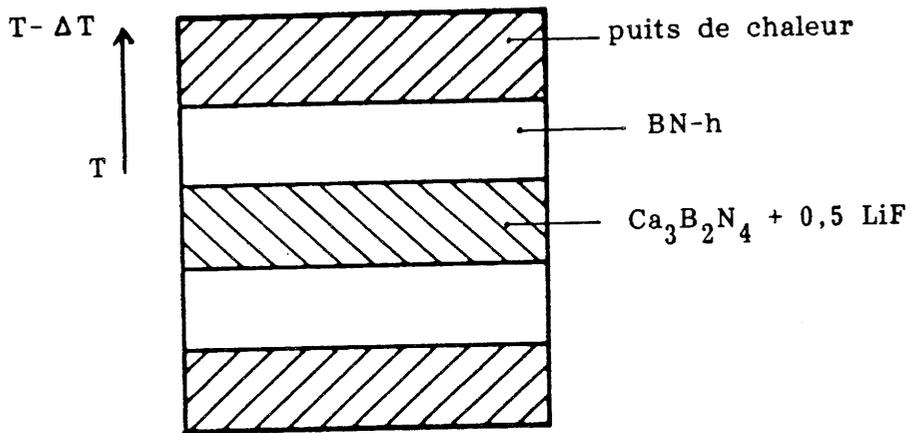


figure 14: cellule haute pression avec puits de chaleur

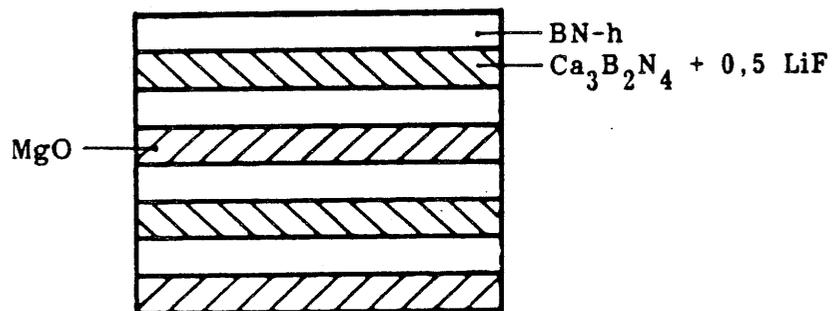


figure 15: schéma d'une cellule haute pression pilote

lors de l'utilisation d'un puits de chaleur

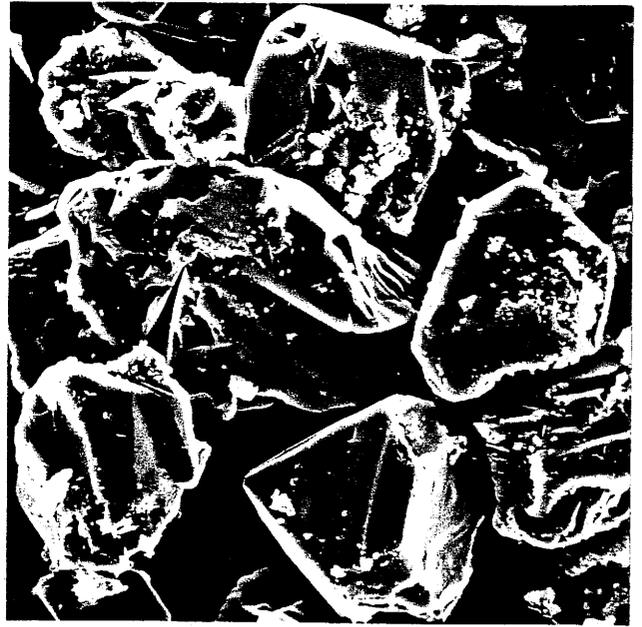
10.a 10 μ m —10.b 10 μ m —

planche 10: cristallites de BN-c obtenues lors de l'utilisation d'un cycle P,T
 en présence de MgO comme puits de chaleur

Produits de départ: MgO, BN-h et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 0,5 LiF en couches alternées

pression (GPa)	température (K)	rendement (%)
6	1570	10
6	cycle A	13
6	cycle B	12
	cycle P,T	8

tableau X: variations du rendement en BN-c lorsque différents traitements HP,HT sont utilisés

Constituants initiaux: BN-h et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 0,5 LiF en couches alternées

pression (GPa)	température (K)	rendement (%)
6	1570	14
6	cycle A	10
6	cycle B	20
	cycle P,T	10

tableau XI: influence de la présence du puits de chaleur MgO sur le rendement en BN-c

Produits de départ: MgO, BN-h et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 0,5 LiF en couches alternées

précurseur de flux. Certaines des cristallites préparées à l'aide d'une telle structure initiale ont une qualité cristalline proche de celles de type BN-c noir, les faces externes des grains étant bien développées.

La présence de MgO ne semble pas, en outre, modifier les rendements en BN-c obtenus dans ces expériences, lorsqu'on les compare avec les résultats des manipulations sans puits de chaleur (tableaux X et XI).

L'extrapolation à l'échelle pilote de la structure de cellule avec puits de chaleur (MgO) a entraîné, par comparaison avec celle comportant uniquement des disques de BN-h et de précurseur de flux, une diminution des rendements et de la qualité cristalline des grains. Ce résultat très différent de ceux obtenus sur des volumes plus faibles avec une telle structure de cellule pourrait s'expliquer par la différence de géométrie des cellules. Le puits de chaleur, dans le cas des synthèses au LCS-CNRS, n'est placé qu'aux extrémités des cellules et augmente ainsi leur gradient total alors que, dans le cas des expériences industrielles, il est introduit aussi au coeur des échantillons et joue sur les microgradients entre couches.

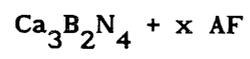
7. Conclusion

Cette étude de l'influence de la composition en fluor du précurseur de flux, des profils de montées en température et/ou en pression et des gradients de température a permis d'optimiser les conditions expérimentales permettant la croissance de BN-c dans les conditions les plus favorables et donc l'obtention de particules bien cristallisées avec un état de surface satisfaisant et une taille pouvant atteindre 80 μm . La transposition de ces

valeurs à l'échelle industrielle s'est faite au travers de la résolution d'un certain nombre de problèmes notamment ceux liés au facteur d'échelle. De plus, la géométrie des presses du LCS-CNRS et de celles de type pilote est différente. La pression dans les dispositifs de type "belt" est principalement uniaxiale, en revanche, sur les presses industrielles, elle est appliquée triaxialement. La faible aptitude du BN-h à la compaction nous a contraint à utiliser des cellules chargées manuellement, la poudre étant directement tassée dans la capsule. Les réactifs, lors des expériences au LCS, étaient en contact avec le microfour en graphite, dans les cellules industrielles, on utilise une capsule métallique et des résistors cylindriques.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION ASSOCIE AU FLUORURE DANS LE SYSTEME



INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION ASSOCIE AU FLUORURE
DANS LE SYSTEME $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{AF}$

Lors d'une étude antérieure du rôle, sur la conversion $\text{BN-h} \rightarrow \text{BN-c}$, des nitrofluorures de magnésium en utilisant des mélanges de nitrure de magnésium Mg_3N_2 et de divers fluorures (fluorure de magnésium MgF_2 , de lithium LiF , de manganèse MnF_2 et de zirconium ZrF_4), l'influence de la nature du fluorure sur le rendement ou la cristallogénèse de BN-c n'a pu être mise en évidence [41,112]. Les cations plus électronégatifs que le magnésium conduisaient à des résultats comparables à ceux obtenus avec des éléments plus électropositifs.

Dans une première étape, nous nous sommes proposés d'observer, dans le cas du boronitrure $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$, l'influence de la taille du cation associé au fluor en prenant d'autres éléments de la colonne des alcalins, le sodium et le potassium. Dans une seconde étape, l'ion ammonium a également été étudié au travers des fluorures NH_4F et NH_4HF_2 . Ces matériaux se subliment à basse température et leur réactivité pouvait diminuer la température de l'eutectique donc du flux. En outre, la présence de l'ion ammonium était susceptible de générer in situ une atmosphère nitrurante.

1. Fluorures alcalins

Dès 1987, G. BIARDEAU avait mis en évidence, lors de l'étude à pression ambiante et à 1220 K du mélange $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$, un boronitrure mixte

de calcium et de lithium. Il était donc intéressant d'étendre cette étude à d'autres alcalins: le sodium et le potassium.

Les propriétés des cations M^+ correspondants sont rappelées au tableau XII. La taille des cations augmente lorsqu'on passe du lithium au potassium, tandis que l'électronégativité diminue.

1.a- Etude à pression ambiante et à haute température

L'objectif de cette étude était de déterminer si, comme dans le cas du lithium, il pouvait exister un boronitride mixte de calcium et de l'élément alcalin.

Les expériences ont été menées à 1220 K dans une nacelle en alumine et à l'intérieur d'une enceinte sous atmosphère d'azote (cf. figure 16).

Des mélanges de différentes compositions de boronitride de calcium $Ca_3B_2N_4$ et de fluorure de sodium ou de potassium, NaF ou KF, ont ainsi été traités thermiquement.

L'analyse par diffraction des rayons X des produits obtenus n'a pas permis de mettre en évidence un boronitride mixte de calcium et de sodium ou de potassium stable à basse température. Seules les phases suivantes ont été détectées: une phase isotype du boronitride de calcium $Ca_3B_2N_4$ avec des paramètres très voisins, le fluorure de calcium, l'oxyde de calcium et le fluorure de sodium ou de potassium lorsque la quantité de fluorure est assez importante. Il est à noter que la quantité de fluorure de calcium produite augmente avec le taux de fluorure alcalin introduit initialement dans le mélange. Ceci indiquerait qu'à haute température, il y a réaction entre le boronitride de calcium et le fluorure alcalin, la phase obtenue n'étant pas stable à basse température.

cation	rayon ionique (Å)	point de fusion du fluorure (K)	électronégativité de Pauling
Li ⁺	0,60	1118	1,0
Na ⁺	0,95	1266	0,9
K ⁺	1,33	1131	0,8
Ca ²⁺	0,99	1696	1,0

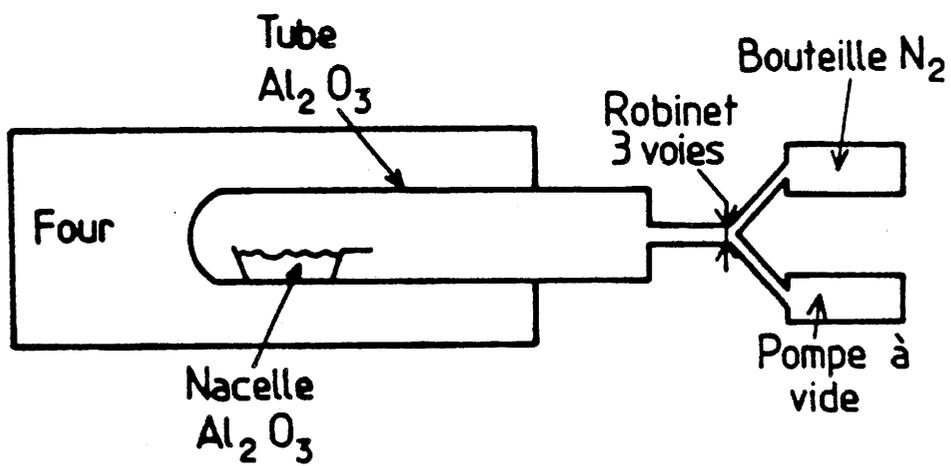
tableau XII: caractéristiques chimiques des cations alcalins
du précurseur de flux

références

[117] rayon ionique

[118] point de fusion du fluorure

[119] électronégativité de Pauling



DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL DE SYNTHÈSE SOUS
ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE

figure 16

Il faut noter que l'on observe, par rapport à $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$, un très léger accroissement des paramètres de maille de la phase isotype dans le cas des mélanges contenant de faibles taux de NaF (tableau XIII). Etant donnée la proximité des valeurs des rayons ioniques de Ca^{2+} et de Na^+ , il est difficile, à partir des données radiocristallographiques sur poudre, de conclure à la formation d'un boronitrure mixte $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{B}_2\text{N}_{4-x/3}\square_{x/3}$ ou à une éventuelle substitution d'un peu d'azote par du fluor.

Dans le cas du potassium, aucune variation de paramètres de la phase isotype de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ n'est décelée (tableau XIV). Etant donné l'accroissement notable de taille de Ca^{2+} à K^+ , cette constance des paramètres cristallins impliquerait une non-substitution cationique.

1.b- Etude dans des conditions de haute pression et de haute température

Les expériences ont été menées à 6 GPa et à deux températures 1470 et 1570 K afin d'être comparées à celles réalisées avec $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{LiF}$ comme précurseur de flux.

Dans une première étape, les réactifs étaient utilisés en mélange au sein de la cellule afin d'étudier les variations du taux de conversion $\text{BN-h} \rightarrow \text{BN-c}$.

Dans une seconde étape, les manipulations ont été effectuées avec une structure de cellule où les réactifs étaient disposés en couches alternées.

La composition du précurseur de flux est maintenue constante et le rapport fluorure/boronitrure est égal à 0,5.

Le tableau XV indique le taux de conversion pour les précurseurs de

$x = \text{NaF}/\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	paramètre de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	
	a (Å)	c (Å)
0,1	5,18	7,33
0,5	5,17	7,31
1	5,17	7,31
0	5,16	7,30

tableau XIII: variations des paramètres cristallins de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ après traitement thermique à 1220 K en présence de divers taux de NaF

$x = \text{KF}/\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	paramètre de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	
	a (Å)	c (Å)
0,1	5,16	7,30
0,5	5,16	7,30
1	5,16	7,30
0	5,16	7,30

tableau XIV: paramètres cristallins de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ après traitement thermique à 1220 K en présence de KF

fluorure	température (K)	rendement (%)
KF	1470	3
	1570	10
NaF	1470	2
	1570	9
LiF	1470	2
	1570	19

tableau XV: influence de la nature de l'alcalin sur le rendement
de la conversion BN-h→BN-c

Conditions expérimentales

P = 6 GPa (durée du traitement HP,HT = 10 mn)

rapport fluorure/boronitride = 0,5

mélange des constituants initiaux

flux à base de fluorure de sodium ou de potassium. Les résultats obtenus avec le fluorure de lithium sont également rappelés pour comparaison.

Les résultats observés pour le sodium et le potassium sont très comparables et les rendements, pour $T \approx 1570$ K, plus faibles que dans le cas du lithium.

Seules les expériences à 6 GPa et 1570 K ont été reproduites avec les constituants disposés en couches alternées. Elles ont permis d'obtenir des grains monocristallins de taille pouvant atteindre 75 μm , bien cristallisés avec des angles et des arêtes vifs mais aussi des agglomérats de très petites particules dans le cas du fluorure de sodium et des grains ayant un mauvais état de surface, souvent polycristallins ainsi que des agglomérats constitués de particules de taille en général inférieure à 10 μm lorsque le fluorure de potassium est utilisé (planche 11).

1.c- Conclusion

Il semble que le boronitride mixte de calcium et de l'élément alcalin joue un rôle important sur la nucléation de BN-c comme le montre la diminution des taux de conversion BN-h \rightarrow BN-c lorsque l'on passe de LiF à NaF ou KF et la variété de la taille des cristallites observées.

2. Etude du rôle joué par les fluorures d'ammonium

2.a- Etude à pression ambiante et à haute température

Cette étude a été réalisée en tube de platine scellé étant donné que

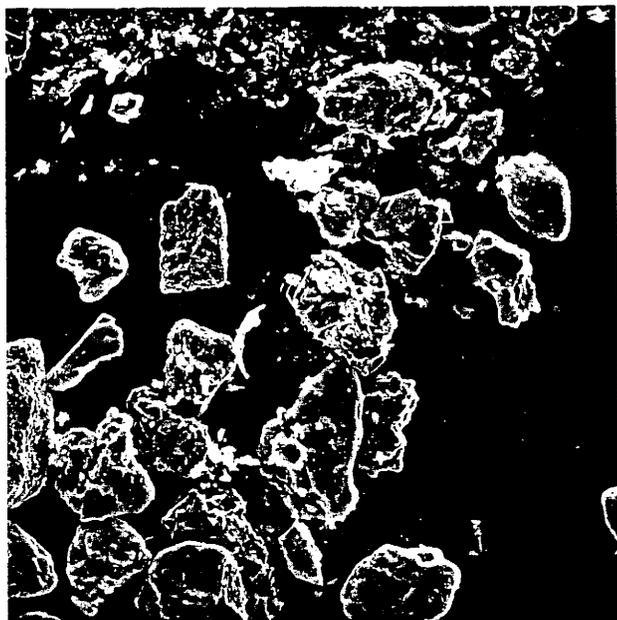
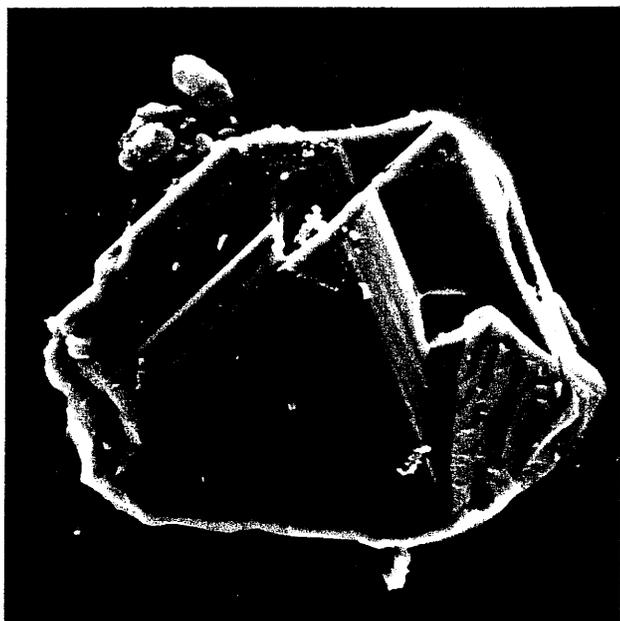
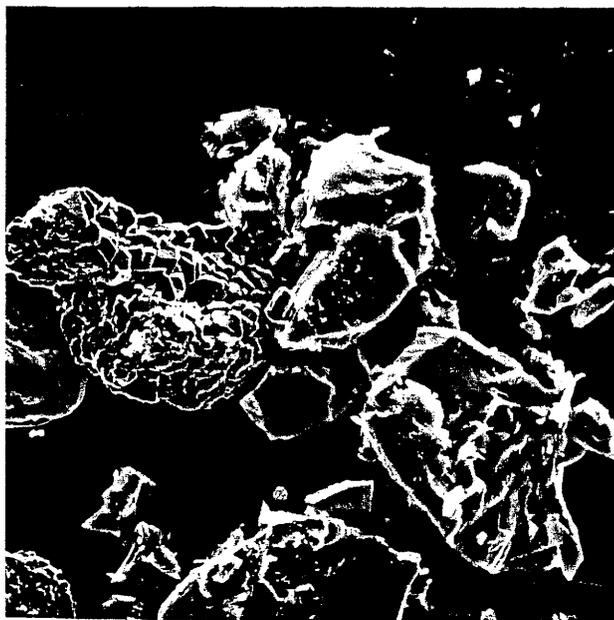
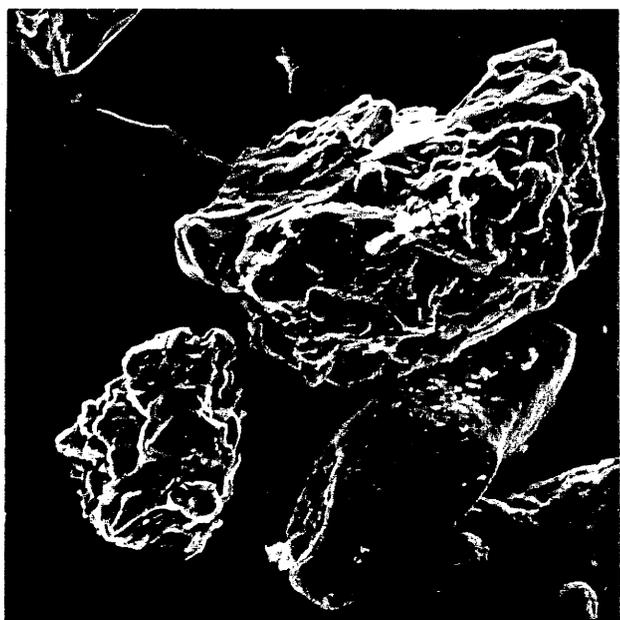
11.a 10 μ m11.b 10 μ m11.c 10 μ m11.d 10 μ m

planche 11: Influence des fluorures alcalins sur la morphologie
des cristallites de BN-c

11.a et 11.b- AF = NaF

11.c et 11.d- AF = KF

Conditions expérimentales: P = 6 GPa et T = 1570 K pendant 10 mn

Couches alternées de BN-h et de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ + 0,5 AF

le fluorure et l'hydrogénodifluorure d'ammonium se subliment à basse température (dès 430 K). Les expériences ont été menées à 1220 K, le rapport fluorure/ $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ variant de 0,1 à 1. L'analyse par diffraction des rayons X a permis de détecter, dans les mélanges, du fluorure de calcium, de l'oxyde de calcium et une phase isotype de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$. Les incertitudes sur le calcul des paramètres ne permettent pas de lever le doute sur une éventuelle insertion de fluor ou d'azote au sein de la maille de ce nouveau matériau. Cependant lorsqu'on augmente le taux initial en fluorure, le paramètre de maille diminue légèrement ce qui suggérerait une participation du fluor au réseau du boronitride.

2.b- Etude à haute pression et à haute température

Les expériences ont été menées, comme dans le cas des fluorures alcalins, une première fois à 6 GPa et à deux températures 1470 et 1570 K avec une cellule où les réactifs sont intimement mélangés afin d'étudier l'influence du fluorure sur la nucléation et la conversion en BN-c. Elles ont ensuite été effectuées dans les mêmes conditions avec une structure de cellule en couches alternées.

Les rendements sont présentés au tableau XVI pour le fluorure d'ammonium NH_4F et l'hydrogénodifluorure NH_4HF_2 , le rapport fluorure/ $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ étant égal à 0,5, ainsi que pour NH_4HF_2 dans le cas où le rapport est égal à 0,25 pour diminuer le taux de fluor et revenir à une composition proche de celle de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{ AF}$ (A = alcalin).

Si on compare ces résultats aux taux de conversion obtenus avec les précurseurs de flux à base de fluorures alcalins (lithium, sodium ou

x = fluorure/ $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	température (K)	rendement (%)
0,5 NH_4F	1470	21
	1570	40
0,5 NH_4HF_2	1470	33
	1570	57
0,25 NH_4HF_2	1470	11
	1570	43

tableau XVI: variations du rendement en BN-c lors de l'utilisation de précurseurs de flux à base de NH_4F ou de NH_4HF_2

Conditions expérimentales:

P = 6 GPa (durée du traitement HP, HT = 10 mn)

mélange des constituants initiaux

potassium), on observe une nette augmentation des rendements tant à 1470 K qu'à 1570 K. Cette différence pourrait être attribuée à une diminution de la température de formation du flux et à une variation des solubilités respectives de BN-h et BN-c.

En outre, lors de sa décomposition, l'ammonium contribue à créer une atmosphère nitrurante in situ, dans les conditions P,T de synthèse, ce qui induirait alors une décroissance du taux d'oxygène (substitué ou adsorbé dans les divers réactifs). En effet, Kobayashi [45] a montré que l'oxygène substitué dans BN a tendance à stabiliser la forme hexagonale (déplacement de la courbe d'équilibre vers les hautes pressions) et Sato et al. [33] observaient une diminution du rendement lorsqu'un BN-h riche en oxygène était utilisé comme réactif.

Les grains monocristallins obtenus pour les mélanges de compositions $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{F}$, $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{HF}_2$ et $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,25 \text{NH}_4\text{HF}_2$ à 6 GPa et 1570 K présentent des arêtes vives et des angles aigus. Leur taille peut atteindre 100 μm (clichés 12.a, 12.b, 13.a et 13.b). Leur surface est assez lisse bien qu'on puisse y observer parfois des stries de croissances (signe d'une croissance lente). Quelques agglomérats de petites particules sont décelés dans certaines préparations.

Etant donnée la qualité des cristallites obtenues avec de tels précurseurs de flux, nous avons cherché à optimiser les différents cycles de pression et de température, sur la base de ceux mis au point lors de l'étude de la cristallogénèse de BN-c dans le système $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$.

Le domaine P,T de formation de BN-c dans le système $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{NH}_4\text{F}$ a également pu être déterminé.

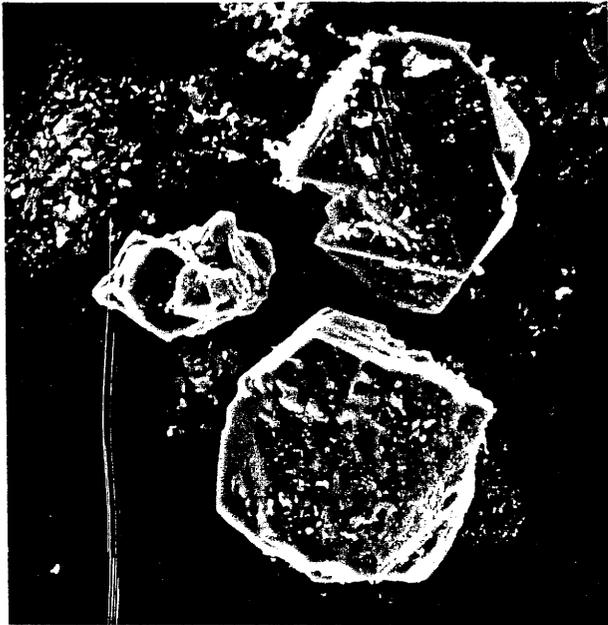
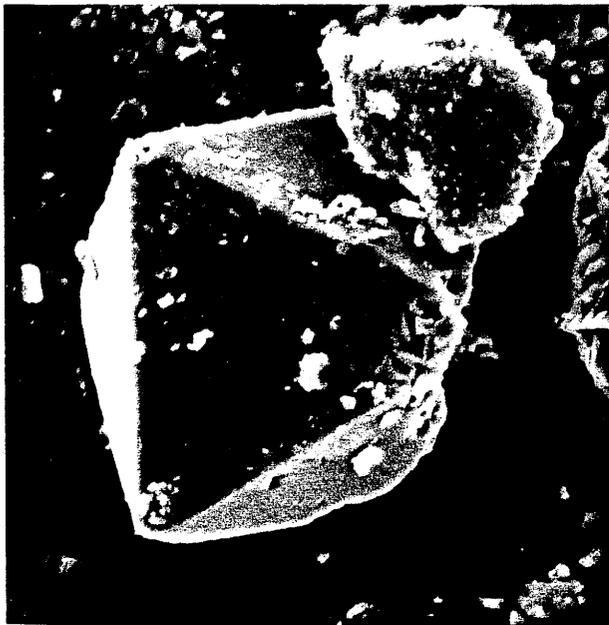
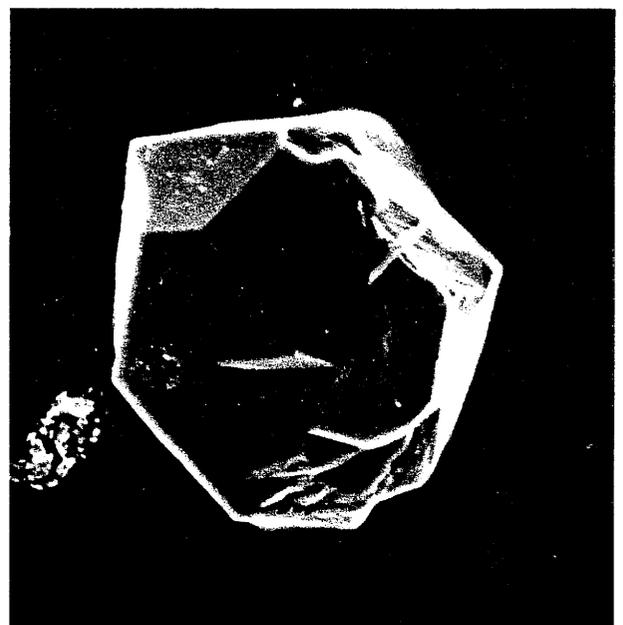
12.a 10 μ m12.b 10 μ m12.c 10 μ m12.d 10 μ m

planche 12: cristallites de BN-c obtenues lorsque $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{HF}_2$
est utilisé comme précurseur de flux (structure de cellules en couches)

12.a- P = 6 GPa et T = 1470 K pendant 10 mn

12.b- P = 6 GPa et T = 1570 K pendant 10 mn

12.c- P = 6 GPa et cycle thermique de type B

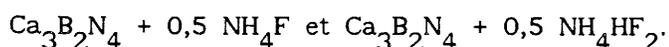
12.d- cycle P,T

2.c- Cycles Pression - Température

Les cycles thermiques notés A et B ainsi que le cycle permettant une montée simultanée en pression et température (cf. figures 11 et 12, chapitre II) ont été appliqués à divers échantillons.

La structure des cellules est constituée de couches alternées.

Les compositions des précurseurs de flux étaient respectivement:



De plus, les diverses expériences ont été reprises avec des cellules comportant un puits de chaleur MgO afin d'augmenter le gradient thermique au sein des cellules.

Dans le cas où NH_4F est utilisé comme précurseur de flux, des cristallites dont la taille peut atteindre et dépasser 100 μm ont été observées. Elles ont des angles aigus et des arêtes vives, même lorsqu'elles sont petites et agglomérées (cliché 13.c et planche 14). On remarque cependant un certain nombre d'agglomérats de particules peu développées.

Lorsque le précurseur de flux est constitué de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{HF}_2$, des particules bien cristallisées ont aussi été obtenues mais elles présentent souvent des piqûres en surface. Les agglomérats constitués de petites cristallites peu développées sont, cependant, en grand nombre (clichés 12.c et 12.d).

2.d- Domaine de formation de BN-c

Le domaine de formation de BN-c, lorsque $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{F}$ est utilisé comme précurseur de flux, a été déterminé à partir de cellules

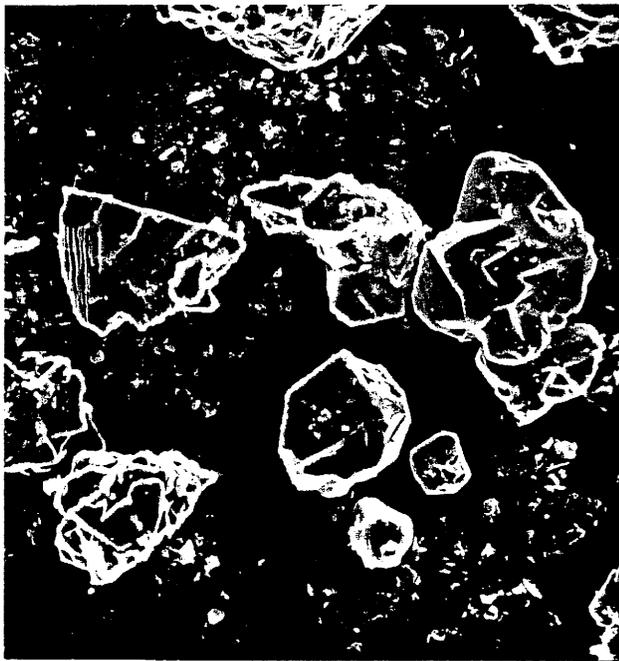
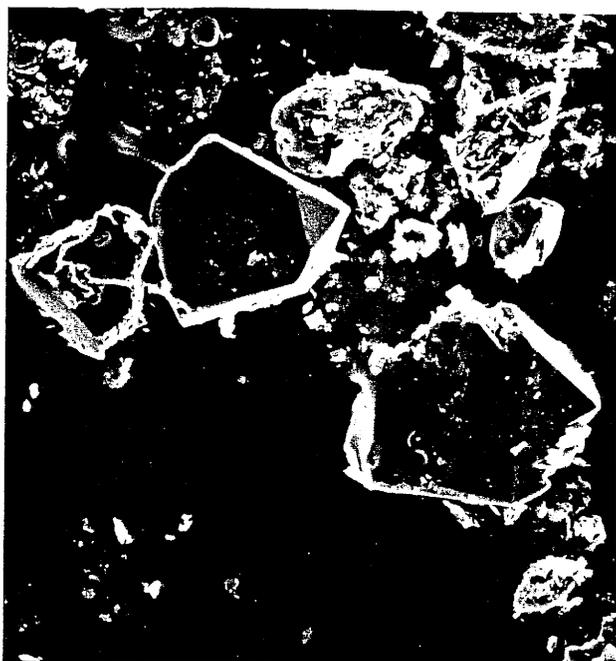
13.a 10 μ m —13.b 10 μ m —13.c 10 μ m —

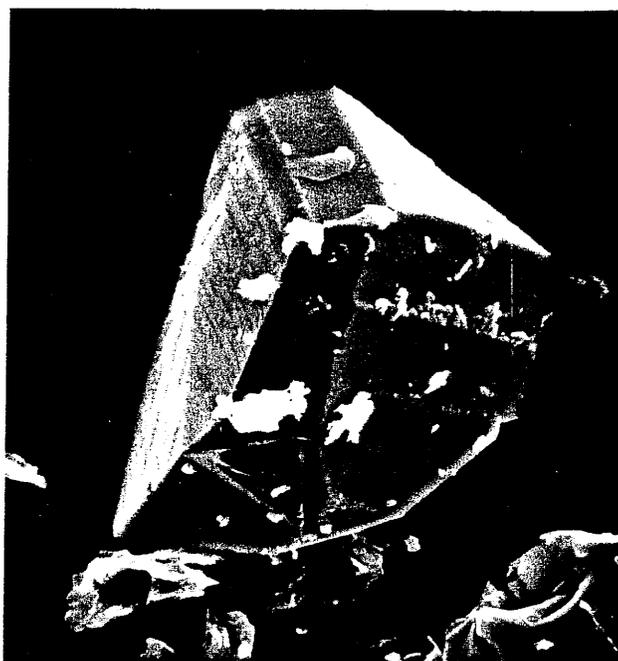
planche 13: cristallites de BN-c obtenues en présence de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{F}$
 dans le cas d'une structure de cellule en couches

13.a et 13.b- P = 6 GPa et T = 1570 K pendant 10 mn

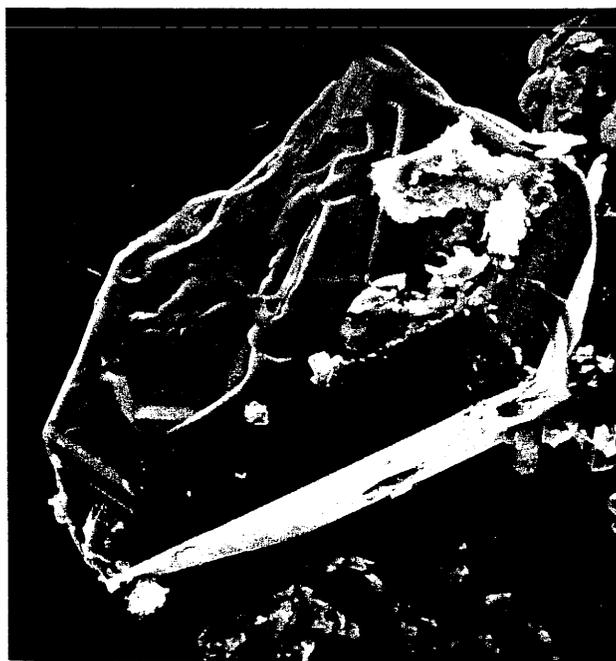
13.c- P = 6 GPa et cycle thermique de type B



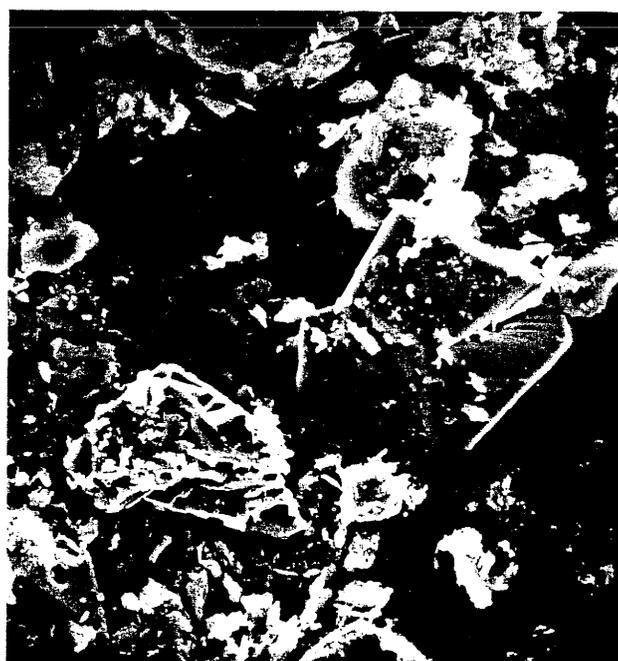
14.a 10μm —



14.b 10μm —



14.c 10μm —



14.d 10μm —

planche 14: cristallites de BN-c obtenues en présence de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{F}$

et d'un puits de chaleur (MgO) dans le cas d'une cellule en couches

14.a, 14.b et 14.c- P = 6 GPa et cycle thermique de type B

14.d- cycle P,T

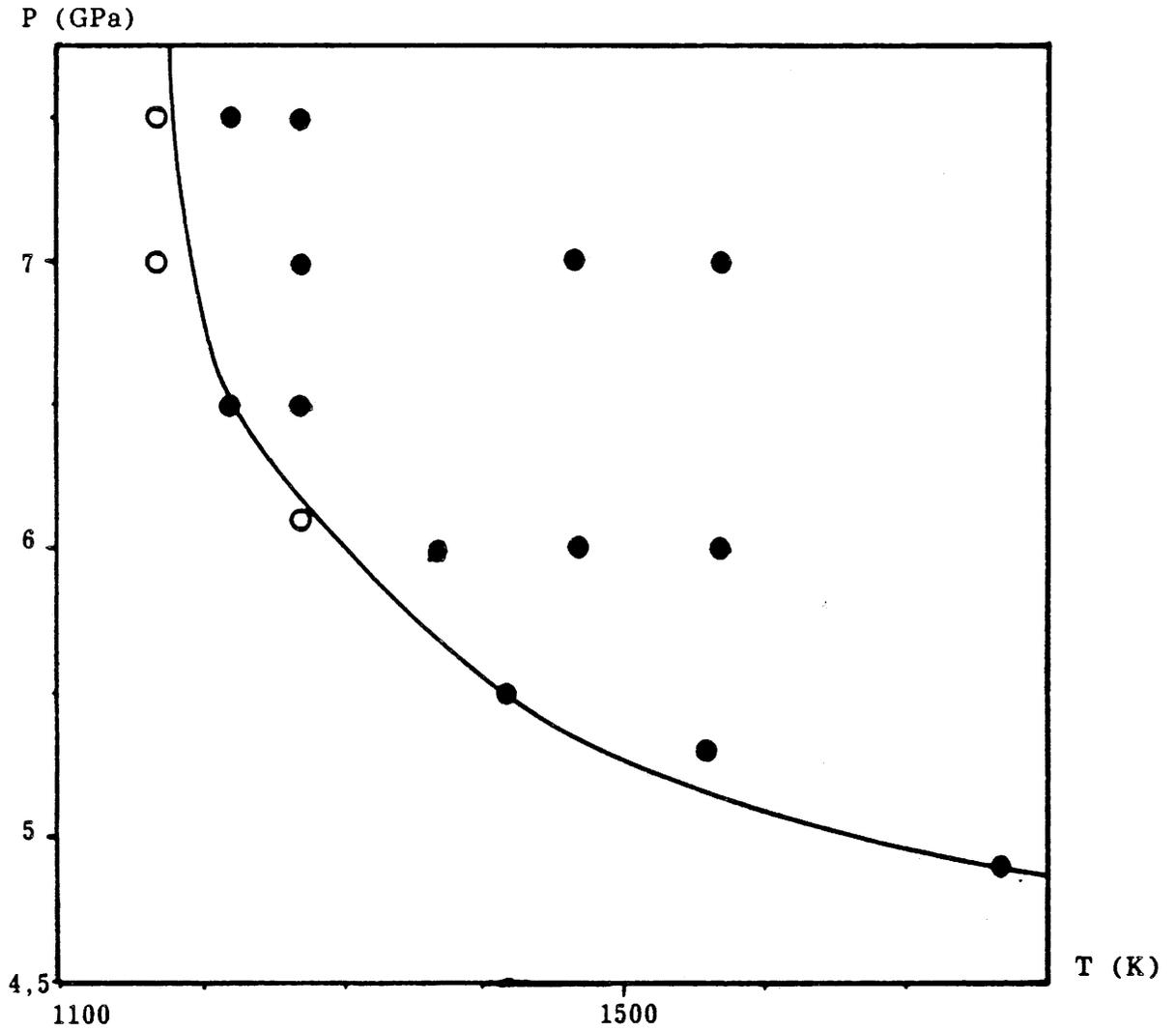


figure 17: domaine de formation de BN-c en présence de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{F}$

renfermant un mélange des réactifs dans une proportion de 1/1 en masse.

La pression-seuil de formation est environ 4,9 GPa à 1770 K.

La température-limite de synthèse de BN-c est 1220 K environ à 6,5 GPa.

Ces conditions limites de formation font de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{NH}_4\text{F}$ un précurseur de flux très prometteur.

Les rendements diminuent brutalement lorsqu'on s'approche des limites du domaine de formation représenté à la figure 17.

2.e- Conclusion

Les précurseurs de flux à base de fluorure d'ammonium ont permis d'obtenir d'une part des rendements élevés, d'autre part des cristallites de taille importante à une température où se forment, avec le précurseur de flux $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$, principalement des particules polycristallines. Ces résultats suggèrent que la réactivité de ces fluorures d'ammonium à basse température, en modifiant les propriétés du flux, induit probablement un meilleur contrôle de la cristallogénèse de BN-c.

3. Conclusion

Les résultats des travaux sur les précurseurs de flux mixtes boronitrure de calcium $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ et fluorure alcalin autre que LiF sont difficiles à interpréter. Si les rendements sont, dans tous les cas, très faibles, les cristallites de BN-c sont parfois de bonne qualité, bien cristallisées avec des arêtes vives. Mais les agglomérats de petites

particules peu développées constituent l'essentiel des échantillons ce qui implique une polynucléation.

Les précurseurs de flux à base de fluorures d'ammonium, tant NH_4F que NH_4HF_2 , ont permis d'obtenir des cristallites de BN-c dont la taille se situe dans une gamme très demandée sur le marché et de qualité comparable à celle des produits commerciaux.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Si les oxydes supraconducteurs ont, ces dernières années, suscité un grand intérêt, les matériaux dits "ultradurs" - diamant et BN cubique - sont susceptibles de part l'extension de leur champ d'applications de modifier rapidement des secteurs clés de l'économie. Il faut, en effet, souligner que ces matériaux cumulent trois propriétés physiques spécifiques: **haute résistance mécanique, excellente conductivité thermique, isolants électroniques**. Les rapports de prospective suggèrent qu'à moyen terme (1995-2000), 60% de leurs applications industrielles concerneront le domaine de la microélectronique.

La première partie de notre travail a consisté en une analyse des diverses voies de synthèse de BN-c.

La seconde étape avait pour objectif d'atteindre une meilleure compréhension du rôle des différents facteurs (nature du BN de départ, composition chimique du précurseur de flux nitrofluoré, pression, température, profil des cycles de synthèse, ...) sur la croissance cristalline des grains de BN-c. Une optimisation de ces paramètres a permis d'obtenir des cristallites de morphologie bien définie et de taille pouvant atteindre 100 μm . Une telle étude ciblait les applications mécaniques du BN-c (réalisation d'outils de coupe ou d'usinage, de meules, ...) mais permettait également d'ouvrir la voie à d'autres types de développements (puits de chaleur, semi-conducteurs dopés n- ou p-, ...).

Les résultats récents concernant les dépôts de diamant en couches minces et ceux relatifs à la cristallogénèse de BN-c sont susceptibles de conduire à des solutions hybrides menant à des applications de haute technologie (polycristallins constitués de grains de BN-c enrobés de

diamant [120] qui sont annoncés comme très performants dans les applications d'usinage - matériau superdur, couche de diamant sur monocristal de BN-c dopé, ...). Ces perspectives de développements soulignent que l'étude de la cristallogénèse de BN-c et celle du dopage des monocristaux constituent, d'une part, un thème de recherche de tout premier plan en chimie du solide et, d'autre part, un important challenge économique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- [1] F.P. BUNDY, H.T. HALL, H.M. STRONG and R.H. WENTORF Jr., Nature (London) 176 (1955) 51
- [2] H. LIANDER, ASEA J. 28 (1955) 97
or H. LIANDER, Ind. Diamond Rev. (1980) 412
- [3] R.H. WENTORF Jr., J. Chem. Phys. 26 (1957) 956
- [4] F.P. BUNDY and R.H. WENTORF Jr., J. Chem. Phys. 38(5) (1963) 1144
- [5] V.L. SOLOZHENKO, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 301(1) (1988) 147
- [6] V.L. SOLOZHENKO and V.Ya. LEONIDOV, Zhur. Fiz. Kh. 62 (1988) 3145
English translation: Russ. J. Phys. Chem. 62(11) (1988) 1646
- [7] J. MAKI, H. IKAWA and O. FUKUNAGA, M. R. S. Proc. 2nd Intern. Conf. NEW DIAMOND, SCIENCE and TECHNOLOGY (1990) in press
- [8] H. SUMIYA, T. ISEKI and A. ONODERA, Mater. Res. Bull. 18 (1983) 1203
- [9] J. THOMAS Jr., N.E. WESTON and T.E. O'CONNOR, J. Am. Chem. Soc. 84(24) (1963) 4619
- [10] T. SATO, Proc. Japan Acad. 61 Ser. B (1985) 459
- [11] F.R. CORRIGAN and F.P. BUNDY, J. Chem. Phys. 63(9) (1975) 3812
- [12] M. WAKATSUKI and K. ICHINOSE, Rev. of Phys. Chem. of Japan (1975) 441
- [13] R.R. WILLS, Intern. J. High Technol. Ceram. 1 (1985) 139
- [14] V.L. SOLOZHENKO, High Pressure Res. (Proc. XXVIIIth EHPRG meeting, 1990) in press
- [15] R.H. WENTORF Jr., Chem. Eng. 68 (1961) 177
- [16] E. TANI, T. SOMA, A. SAWAOKA and S. SAITO, Jap. J. Appl. Phys. 10 (19) 1605
- [17] N.N. SIROTA and A.M. MAZURENKO, British Patent n°1,317,716 (1973)
- [18] E. RAPOPORT, Ann. Chim. Fr. 10 (1985) 607

- [19] R.H. WENTORF Jr., J. Chem. Phys. 63 (1959) 1934
- [20] M. WAKATSUKI, K. ICHINOSE and T. AOKI, Mater. Res. Bull. 7 (1972) 999
- [21] K. ICHINOSE, M. WAKATSUKI, T. AOKI and Y. MAEDA, Rev. of Phys. Chem. of Japan (1975) 436
- [22] K. SUSA, T. KOBAYASHI and S. TANIGUCHI, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 1443
- [23] I.S. GLADSKAYA, G.N. KREMKOVA and V.N. SLESAREV, J. Less Common Met. 117 (1986) 241
- [24] E. RAPOPORT and S. NADIV, J. Mater. Sc. Lett. 4 (1985) 34
- [25] R.H. WENTORF Jr., J. Chem. Phys. 34(3) (1961) 809
- [26] T. ENDO, O. FUKUNAGA and M. IWATA, J. Mater. Sc. 14 (1979) 1676
- [27] O. FUKUNAGA, T. SATO, M. IWATA and H. HIRAOKA, Rev. of Phys. Chem. of Japan (1975) 454
- [28] T. ENDO, O. FUKUNAGA and M. IWATA, J. Mater. Sc. 14 (1979) 1375
- [29] R.C. DeVRIES and J.F. FLEISCHER, J. Cryst. Growth 13/14 (1972) 88
- [30] S. YAMAOKA, O. SHIMOMURA, M. AKAISHI, H. KANDA, T. NAGASHIMA, O. FUKUNAGA and S. AKIMOTO, Physica 139-140 B (1986) 668
- [31] H. LORENZ, B. LORENZ, U. KÜHNE and C. HOHLFELD, J. Mater. Sc. 23 (1988) 3254
- [32] B. LORENZ and H. LORENZ, Semicond. Sc. Technol. 4(4) (1989) 288
- [33] T. SATO, H. HIRAOKA, T. ENDO, O. FUKUNAGA and M. IWATA, J. Mater. Sc. 16 (1981) 1829
- [34] H. LORENZ, U. KÜHNE, C. HOHLFELD and K. FLEGEL, J. Mater. Sc. Lett. 7 (1988) 23
- [35] T. ENDO, O. FUKUNAGA and M. IWATA, J. Mater. Sc. 16 (1981) 2227
- [36] T. ENDO, O. FUKUNAGA and M. IWATA, US Patent n° 4,287,164 (1981)
- [37] T. SATO, T. ENDO, S. KASHIMA, O. FUKUNAGA and M. IWATA, J. Mater. Sc. 18 (1983) 3054

- [38] H. LORENZ, N.A. BENDELYANI, I.S GLADSKAYA, G.N. KREMKOVA and U. KÜHNE, High Pressure Res. (proc. XXVIIIth EHPRG meeting, 1990) in press
- [39] O. MISHIMA, S. YAMAOKA and O. FUKUNAGA, J. Appl. Phys. 61(8) (1987) 2822
- [40] G. DEMAZEAU, G. BIARDEAU, L. VEL, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, C. R. Acad. Sc. II 310 (1990) 897
- [41] G. DEMAZEAU, G. BIARDEAU and L. VEL, Mater Lett. 10(3) (1990) 139
- [42] G. DEMAZEAU, G. BIARDEAU and M. POUCHARD, Brevet Français n° 2.597.087 (1986)
- G. BIARDEAU, G. DEMAZEAU and M. POUCHARD, US Patent n° 4,810,479 (1989)
- [43] K. SUSU, T. KOBAYASHI and S. TANIGUCHI, Intern. Conf. on High Pressure (MOSCOW 1975) abstract
- [44] T. KOBAYASHI, K. SUSU and S. TANIGUCHI, Mater. Res. Bull. 10 (1975) 1231
- [45] T. KOBAYASHI, J. Chem. Phys. 70(12) (1979) 5898
- [46] T. KOBAYASHI, K. SUSU and S. TANIGUCHI, Mater. Res. Bull. 12 (1977) 847
- [47] T. KOBAYASHI, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 1541
- [48] T. KABAYAMA, US Patent n° 3,959,443 (1976)
- [49] N.M. OLEKNOVICH, O.I PASHKOSKII and V.B. SHIPILO, Sverkhtverd. Mater. 3 (1983) 11
- [50] A.M. MAZURENKO, A.A. LEUSENKO, P.P. SHIMANOVICH, V.V. NICHIPOR and N.A. STRUCHKOV, Sverkhtverd. Mater. 5 (1984) 12
- [51] S.I. HIRANO, T. YAMAGUCHI and S. NAKA, J. Am. Ceram. Soc. 64(12) (1981) 734
- [52] H. VOLLSTÄDT and H. RECHT, High Pressure Res. (Proc. XXVIIIth EHPRG meeting, 1990) in press
- [53] S. YAZU, H. SUMIYA and J. DEGAWA, European Patent n° 0,220,462 (1986)
- [54] A. SAWAOKA and T. AKASHI, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 24 (1984) 365
- [55] T. SATO, T. ISHII and N. SETAKA, US Patent n° 4,443,420 (1984)

- [56] A.N. DREMIN, S.V. PERSHIN and D.N. TSAPLIN, Proc. Intern. Symp. High Dynamic Pressure (1989) 127
- [57] H.A. BEALE, US Patent n° 4,412,899 (1983)
- [58] S. SHANFIELD and R. WOLFSON, J. Vac. Sc. Technol. A 1(2) (1983) 323
- [59] P. LIN, C. DESHPANDEY, H.J. DOERR, R.F. BUNSHAH, K.L. CHOPRA and V. VANKAR, Thin Solid Films 153 (1987) 487
- [60] LAMBOLD-BÖRNSTEIN vol III (O. MADELUNG, BERLIN 1972)
- [61] K.T. PARK, T. TERAOKA and H. HAMADA, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 1241
- [62] R.M. WENTZCOVITCH, K.J. CHANG and M.L. COHEN, Phys. Rev. B 34(2) (1986) 1071
- [63] R.C. DeVRIES, Cubic Boron Nitride: Handbook of Properties, General Electric Company Report n° 72 CRD 178 (1972)
- [64] T. SOMA, A. SAWAOKA and S. SAITO, Mater. Res. Bull. 9 (1974) 755
- [65] C.F. GARDINIER, Ceram. Bull. 67(6) (1988) 1006
- [66] S.I. HIRANO, T. YAMAGUCHI and S. NAKA, J. Am. Ceram. Soc. 64(12) (1981) 734
- [67] G.S. SLACK, J. Phys. Chem. Solids 34 (1973) 321
- [68] V.Ya. LEONIDOV, I.V. TIMOFEEV, V.L. SOLOZHENKO and I. RODIONOV, Zhur. Fiz. Kh. 61 (1987) 2851
English translation: Russ. J. Phys. Chem. 61(10) (1987) 1503
- [69] R.R. REDDY, A.S.R. REDDY and T.V.R. RAO, Physica 132 C (1985) 373
- [70] A.G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules (CHAPMAN and HALL, LONDON 1968)
- [71] B.B. DARWENT, Bond Dissociation Energies in Simple Molecules, NSRDS-NBS 31 (National Bureau of Standards, WASHINGTON, D.C., 1970)
- [72] D.L. HILDENBRAT and E. MURAT, J. Chem. Phys. 51 (1969) 807

- [73] R. HULTGREN, R.L. ORR and K.K. KELLY, Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys (Univ. of California, BERKELEY, CALIFORNIA 1967)
- [74] A.M. GHODGAONKAR and K. RAMINI, Acta Phys. Pol. A 61 (1982) 151
- [75] A. ZUNGER and A.J. FREEMAN, Phys. Rev. B 17 (1978) 2030
- [76] R. DOVESI, C. PISANI, C. ROETTI and P. DELLAROLE, Phys. Rev. B 24 (1981) 4170
- [77] J. SANJURGO, E. LOPEZ-CRUZ, P. VOGL and M. CARDONA, Phys. Rev. B 28(1983) 4579
- [78] M.L. COHEN, Phys. Rev. B 32 (1985) 7988
- [79] P.E. VAN CAMP, V.E VAN DOREN and J.T. DEVREESE, Phys. Status Solidi B 146 (1988) 573
- [80] T.D. SOKOLOVSKII, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater. 19(9) (1983) 1484
- [81] P.J. GIELISSE, S.S. MITRA, J.N. PENDL, R.D. GRIFFIS, L.C. MANSUR, R. MARSHALL and E.A. PASCOE, Phys. Rev. 155 (1967) 1039
- [82] O. BRAFMAN, G. LENGYEL, S.S MITRA, P.J. GIELISSE, J.N. PENDL and L.C. MANSUR, Solid State Commun. 6 (1968) 523
- [83] A.I. LUKOMSKII, V.B. SHIPILO, E.M. SHISHONOK and N.G. ANICHENKO, Phys. Status Solidi A 102(2) (1987) K137
- [84] F. BASSANI and M. YOSHIMINE, Phys. Rev. 130 (1963) 20
- [85] L. KLEINMAN and J.C. PHILLIPS, Phys. Rev. 117 (1960) 460
- [86] L.A. HAMSTREET Jr. and C.Y. FONG, Phys. Rev. B 6 (1972) 1464
- [87] D.R. WIFF and R. KEOWN, J. Chem. Phys. 47 (1967) 3113
- [88] Y.F. TSAY, A. VAIDYANATHAN and S.S. MITRA, Phys. Rev. B 19 (1979) 5422
- [89] C. PRASAD and J.D. DUBEY, Phys. Status Solidi B 125 (1984) 629
C. PRASAD and J.D. DUBEY, Proc. Nucl. Phys. Solid State (1982) 386
- [90] H.C. HWANG and J. HENKEL, Phys. Rev. B 17 (1978) 4100

- [91] M.Z. HUANG and W.Y. CHING, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985) 977
- [92] R.M. CHRENKO, *Solid State Commun.* 14 (1974) 511
- [93] V.A. FOMICHEV and M.A. RUMSCH, *J. Phys. Chem. Solids* 29 (1986) 1015
- [94] C.A. COULSON, *Valence* (Oxford University Press, LONDON 1961)
- [95] V.D. TKACHEV, V.B SHIPILO and A.M. ZAITSEV, *Phys. Status Solidi B* 127(1) (1985) K65
- [96] S. HIRANO, S. HON and S. NAKA, *Proc. 8th AIRAPT Conf. I* (1981) 376
- [97] O. FUKUNAGA, *J. Phys. Colloque C8* 45(11) (1984) 315
- [98] O. FUKUNAGA and M. AKAISHI, *High Pressure Res.* 5 (1990) 911
- [99] O. FUKUNAGA, S. NAKANO, J. MAKI, H. VOLLSTÄDT and H. LORENZ, *High Pressure Res.* 5 (1990) 947
- [100] T. AKASHI and A.B. SAWAOKA, *J. Am. Ceram. Soc.* 69(4) (1986) C78
- [101] T. AKASHI and A.B. SAWAOKA, *J. Mater. Sc.* 22 (1987) 1127
- [102] K.SHINTANI, M. UEKI and Y. FUJIMURA, *J. Mater. Sc. Lett.* 6 (1987) 987
- [103] B.P. SINGH, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 25 (1987) 442
- [104] H. TANJI and T. KAWASAKI, *Japan Patent n° 01 59,838* (1989)
- [105] H. TANJI and T. KAWASAKI, *Japan Patent n° 01 59,839* (1989)
- [106] O. MISHIMA, N. YAMAOKA and O. FUKUNAGA, *Japan Patent n° 63,274,447* (1988)
- [107] *Technotes Bilans Technologiques Innovations* 128 (1988) 131 (n° 607)
- [108] O. MISHIMA, K. ERA, J. TANAKA and S. YAMAOKA, *Appl. Phys. Lett.* 53(11) (1988) 962
- [109] O. MISHIMA, J. TANAKA, N. YAMAOKA and O. FUKUNAGA, *Japan Patent n° 63,274,129* (1988)
- [110] J. DEGAWA and K. TSUJI, *European Patent n° 331,169* (1988)
- [111] N. AHMAD and D. LICHTMAN, *Sens. Actuators* 18(3-4) (1989) 398

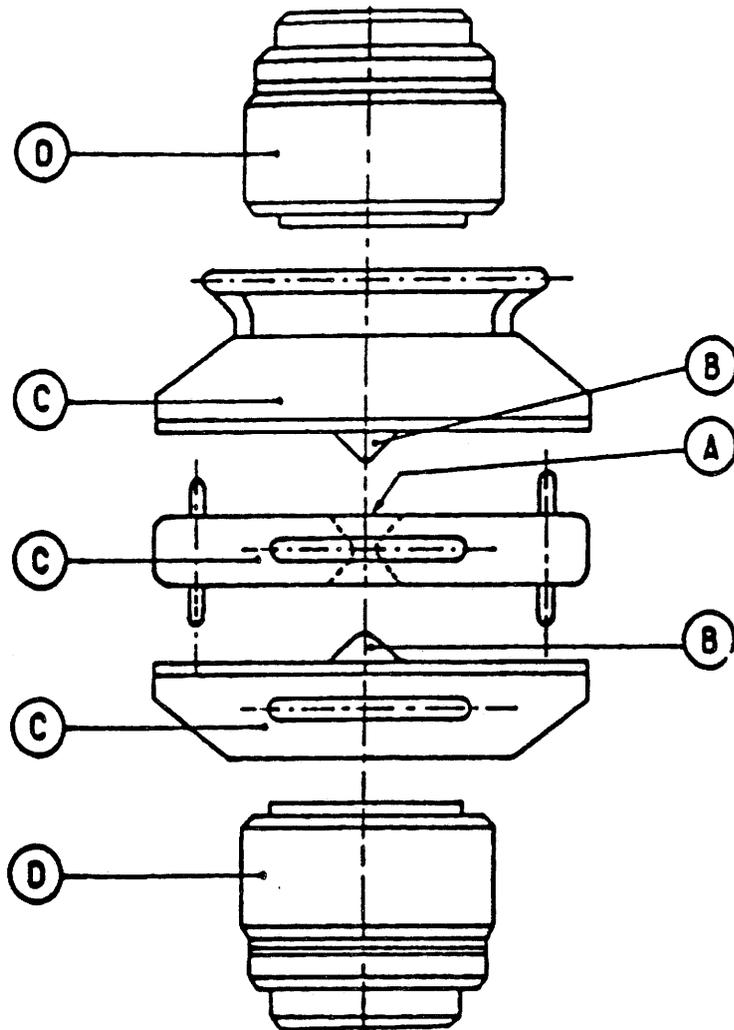
- [112] G. BIARDEAU, thèse de Docteur Ingénieur en Sciences de Matériaux, Université Bordeaux I, n° 405 (1987)
- [113] F. MATSUDA et K. KATO, brevet japonais JP 61 63,505 (1986)
- [114] T.E. O'CONNOR, J. Am. Chem. Soc., 84, 1753 (1962)
- [115] W.S. Jr. LENIHAN et R.W. REIDL, US patent 3,241,918 (1966)
- [116] T. SATO, Proc. Jap. Acad., 61, Ser. B, 459 (1985)
- [117] R.D. SHANNON, Acta Cryst. A 32 (1976) 751
- [118] Handbook of Chemistry and Physics, 56th edition (CRC Press Inc., USA) (1976)
- [119] L. PAULING, Chimie Générale (Dunod, Paris) (1958)
- [120] B. LUX and R. HAUBNER, Intern. J. Refract. Met. Hard Mater., 8(3) (1989) 158
- B. LUX, M. R. S. Proc. 2nd Intern. Conf. NEW DIAMOND, SCIENCE and TECHNOLOGY (Washington DC, USA, 1990) in press

ANNEXE

DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE

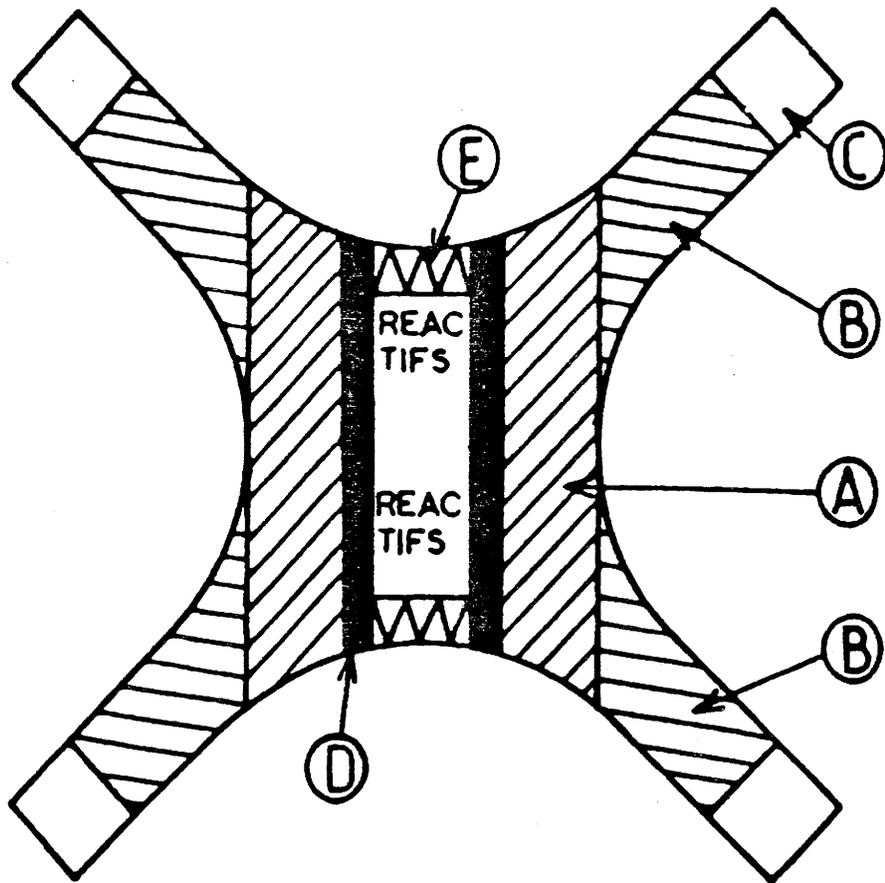
METHODE D'EXTRACTION DU BN-c

DETERMINATION DU TAUX DE BN-c



- (A) Enceinte annulaire
- (B) Pistons
- (C) Frettes en aciers spéciaux
- (D) Embases

Appareil générateur de hautes pressions en phase solide
de type "BELT"



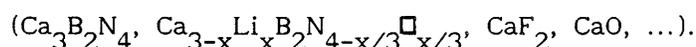
- Ⓐ Corps cylindrique en pyrophyllite
- Ⓑ Joints en pyrophyllite
- Ⓒ Joints de téflon
- Ⓓ Microfour en graphite
- Ⓔ 'Bouchons'

Cellule de haute pression classique

METHODE D'EXTRACTION DE BN-c DES MELANGES REACTIONNELS LORS DE L'UTILISATION DE SYSTEMES NITROFLUORES

Après traitement sous haute pression et haute température, le mélange réactionnel est constitué de:

- nitrure de bore cubique (BN-c),
- nitrure de bore hexagonal (BN-h),
- produits issus du flux ou de sa décomposition:



Première étape: Elimination du flux et des produits dérivés

Un lavage à l'acide nitrique concentré à chaud permet de solubiliser ces divers composés et d'obtenir un mélange constitué uniquement de BN-h et de BN-c.

Deuxième étape: Séparation BN-c/BN-h

Une méthode d'extraction basée sur les propriétés physiques de ces deux phases a été mise au point. Elle permet d'éviter toute altération des faces des cristallites de BN-c.

Une importante différence de densité existe entre les structures hexagonale ($\rho=2,26 \text{ g/cm}^3$) et cubique ($\rho=3,47 \text{ g/cm}^3$). Un solvant ayant une densité intermédiaire permet de séparer les deux formes de BN. Le bromoforme (CHBr_3) de masse volumique ($2,89 \text{ g/cm}^3$) est parfaitement approprié à une telle séparation.

DETERMINATION DU TAUX DE BN CUBIQUE DANS UN MELANGE CONTENANT LES
VARIETES HEXAGONALE ET CUBIQUE PAR ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE
SUR POUDRE

Les diffractogrammes sont réalisés en utilisant le rayonnement X issu d'un tube à anticathode de Cu ($K\alpha$). Le calcul des taux de conversion de BN-h en BN-c est basé sur la mesure des aires des raies 100 de BN-h ($d=3,33 \text{ \AA}$) et de BN-c ($d=2,09 \text{ \AA}$). Un étalonnage préalable utilisant des quantités connues de nitrure de bore hexagonal et cubique a permis d'établir la formule suivante:

$$\text{taux} = \frac{\text{Aire [raie (111)}_{\text{BN-c}}]}{\text{Aire [raie (111)}_{\text{BN-c}}] + 0,8 \text{ Aire [raie (002)}_{\text{BN-h}}]} \text{ (\%)} .$$

SOMMAIRE

TABLE DES MATIERES

Introduction	2
I- Cubic boron nitride: synthesis, physico-chemical properties and applications	7
1. Introduction	8
2. Crystal forms of BN	10
3. Phase diagram of boron nitride	12
4. Direct conversion of h-BN into c-BN	14
5. h-BN→c-BN conversion by using the catalyzed process	18
5.a- Alkaline and alkaline-earth metals used as flux precursors	21
5.b- Alkaline and alkaline-earth nitrides used as flux precursors	23
5.c- Alkaline and alkaline-earth fluoronitrides used as flux precursors	28
5.d- Ammonium borate precursors	29
5.e- Inorganic fluorides used as flux precursors	30
5.f- Other flux precursors	31
6. Synthesis diagram of c-BN for the different flux precursors	32
7. Other methods used for the synthesis of c-BN	35
7.a- Crystal growth under static high pressure	35
7.b- Dynamic high pressure process	36
7.c- Gas phase deposition of c-BN	37
8. Physical and chemical properties of c-BN	38
9. Industrial and potential applications of c-BN	39

9.a- Mechanical applications	39
9.b- Applications in electronics	40
II- Cristallogénèse de BN cubique en présence de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$	47
1. Domaine de formation de BN-c	50
2. Influence de la concentration x en fluorure dans le système	57
$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF} - \text{BN}$	
2.a- Variations de x de 0,4 à 1 au sein du précurseur de	58
flux $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{LiF}$	
2.b- Etude de la formation de BN-c pour x=0,5 et x=0,75	62
pour des valeurs limites de la pression et de la température	
2.c- Influence du taux de fluor sur la limite du domaine	66
de formation de BN-c	
3. Influence ces cycles thermiques sur la croissance de BN-c	70
4. Cycles P,T	75
5. Etude du précurseur BN	78
5.a- Méthodes de synthèse des BN désordonnés	78
5.b- Résultats de la conversion en BN-c à partir des	83
différentes variétés de nitrure de bore	
5.c- Influence des prétraitements du BN hexagonal	87
6. Rôle des gradients thermiques. Introduction d'un puits de	88
chaleur	
7. Conclusion	94
III- Influence de la nature du cation associé au fluorure dans le	96
système $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + x \text{AF}$	
1. Fluorures alcalins	97

1.a- Etude à pression ambiante et haute température	98
1.b- Etude dans des conditions de haute pression et haute température	101
1.c- Conclusion	104
2. Etude du rôle joué par les fluorures d'ammonium	104
2.a- Etude à pression ambiante et haute température	104
2.b- Etude à haute pression et haute température	106
2.c- Cycles P,T	110
2.d- Domaine de formation de BN-c	110
2.e- Conclusion	114
3. Conclusion	114
 Conclusion générale	 116
 Références bibliographiques	 119
 Annexe: dispositif expérimental utilisé	 127
méthode d'extraction du BN-c	130
détermination du taux de BN-c	131
 Sommaire	 132
Table des matières	133
Liste des figures	136
Liste des planches de clichés de microscopie électronique	137
Liste des tableaux	138

LISTE DES FIGURES

figure 1	crystal structures of the BN structural varieties	11
figure 2	the phase diagram of boron nitride	13
figure 3	high pressure cells used for c-BN synthesis	19
figure 4	common forms and habit of c-BN crystallites	20
figure 5	the growth region of c-BN from the system BN-Mg ₃ N ₂ 27	25
figure 6	the formation regions of c-BN using catalyzed or non-catalyzed processes	33
figure 7	domaine de formation de BN-c en présence de Ca ₃ B ₂ N ₄ + 1 LiF	51
figure 8	Variations du rendement en fonction de la pression à température constante	54
figure 9	dépendance du rendement vis à vis de la température à pression constante	55
figure 10	profil du cycle P,T permettant de contrôler la chute de pression locale lors d'une expérience sous haute pression	69
figure 11	profil des cycles thermiques notés A et B	73
figure 12	profil des cycles P,T de montée simultanée en pression et en température	76
figure 13	spectres de diffraction des rayons X des précurseurs BN présentant un désordre bore-azote	80
figure 14	cellule haute pression avec puits de chaleur	91
figure 15	schéma d'une cellule haute pression pilote lors de l'utilisation d'un puits de chaleur	91
figure 16	dispositif expérimental de synthèse sous atmosphère contrôlée	100
figure 17	domaine de formation de BN-c en présence de Ca ₃ B ₂ N ₄ + 0,5 NH ₄ F	113

LISTE DES PLANCHES DE CLICHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

planche 1	influence de la pression et de la température sur la taille des cristallites de BN-c	56
planche 2	influence du taux de fluor du précurseur de flux sur la taille des cristallites de BN-c	61
planche 3	étude de l'interface BN-h/flux après traitement sous haute pression et haute température	65
planche 4	influence de la température sur la morphologie des cristallites de BN-c	71
planche 5	influence du profil du cycle thermique sur la taille des cristallites de BN-c	74
planche 6	cristallites de BN-c obtenues à partir d'un cycle P,T	77
planche 7	précurseurs BN présentant un désordre bore-azote décroissant	82
planche 8	cristallites de BN-c obtenues à partir de BN désordonnés	86
planche 9	influence des différents puits de chaleur utilisés	89
planche 10	cristallites de BN-c obtenues lors de l'utilisation d'un cycle P,T en présence de MgO comme puits de chaleur	92
planche 11	influence du fluorure alcalin sur la morphologie des cristallites de BN-c	105
planche 12	cristallites de BN-c obtenues lorsque $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{HF}_2$ est utilisé comme précurseur de flux	109
planche 13	cristallites de BN-c obtenues en présence de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{F}$	111
planche 14	cristallites de BN-c obtenues en présence de $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + 0,5 \text{NH}_4\text{F}$ et d'un puits de chaleur (MgO)	112

