



HAL
open science

Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique : étude des paramètres d'élaboration : caractérisations physico-chimiques

Hussein Termoss

► To cite this version:

Hussein Termoss. Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique : étude des paramètres d'élaboration : caractérisations physico-chimiques. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10145 . tel-00699530

HAL Id: tel-00699530

<https://theses.hal.science/tel-00699530>

Submitted on 21 May 2012

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.

N° d'ordre

Année 2009

THESE

Présentée devant

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

Pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT
SPECIALITE : CHIMIE INORGANIQUE

(Arrêté du 7 août 2006)

par

Hussein TERMOSS

Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique. Etude des paramètres d'élaboration. Caractérisations physico-chimiques

Soutenue le : 28/09/2009

Thèse dirigée par **Pr. Philippe MIELE et Bérangère TOURY.**

**Pr. Philippe MIELE
Pr. Stéphane BENAYOUN
Pr. Jean-Claude PLENET
Mr. Jean DURAND, DR CNRS
Pr. Bernard NORMAND
Dr. Bérangère TOURY**

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil Scientifique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Secrétaire Général

M. le Professeur L. Collet

M. le Professeur J.F. Mornex

M. le Professeur G. Annat

M. le Professeur D. Simon

M. G. Gay

UFR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

UFR de Médecine Lyon-Nord

UFR de Médecine Lyon-Sud

UFR d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut Techniques de Réadaptation

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. Cochat

Directeur : M. le Professeur X. Martin

Directeur : M. le Professeur J. Etienne

Directeur : M. le Professeur F.N. Gilly

Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois

Directeur : M. le Professeur F. Locher

Directeur : M. le Professeur Y. Matillon

Directeur : M. le Professeur P. Farge

UFR SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Composantes

UFR de Physique

UFR de Biologie

UFR de Mécanique

UFR de Génie Electrique et des Procédés

UFR Sciences de la Terre

UFR de Mathématiques

UFR d'Informatique

UFR de Chimie Biochimie

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire de Lyon

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Institut Universitaire de Technologie A

Institut Universitaire de Technologie B

Institut de Science Financière et d'Assurance

Directeur : Mme. la Professeure S. Fleck

Directeur : M. le Professeur H. Pinon

Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid

Directeur : M. le Professeur G. Clerc

Directeur : M. le Professeur P. Hantzpergue

Directeur : M. le Professeur A. Goldman

Directeur : M. le Professeur S. Akkouche

Directeur : Mme. la Professeure H. Parrot

Directeur : M. C. Collignon

Directeur : M. le Professeur R. Bacon

Directeur : M. le Professeur J. Lieto

Directeur : M. le Professeur M. C. Coulet

Directeur : M. le Professeur R. Lamartine

Directeur : M. le Professeur J.C. Augros

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	15
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
Introduction	21
I- Généralités sur le nitrure de bore : structures, propriétés, caractérisation	22
I.1- Nitrure de bore cubique (c-BN) et nitrure de bore wurtzite (w-BN) – Structure & Propriétés	25
I.2 - Nitrure de bore hexagonal (h-BN), rhomboédrique (r-BN) et turbostratique (t-BN) – Structure & Propriétés	27
I.3 - Nitrure de bore E-BN et i-BN	28
I.4- Caractérisation des différentes phases du nitrure de bore	29
II. Méthodes d'élaboration du BN / formes possibles	31
III- Les films minces de nitrure de bore	32
III.1- Méthodes d'élaboration / Procédés de dépôt	32
III.1.1 Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur.	33
a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	34
b) Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)	35
c) Dépôt chimique en phase vapeur assistée d'un plasma (PE(A)CVD)	36
d) Dépôt chimique en phase vapeur utilisant un précurseur organométallique	36
III.1.2- Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD)	37
a) Dépôt Physique par Ion Beam Assisted Evaporation	37
b) Dépôt Physique par Pulsed Laser Deposition	37
c) Dépôt Physique par pulvérisation cathodique	38
III.1.3- Propriétés des films obtenus par les procédés phase vapeur et physique	38
a) Propriétés chimiques	38
b) Propriétés optiques	39
c) Propriétés électriques	39
III.1.4- Pyrolyse de polymères précéramiques (voie PDCs)	39
a) Généralités sur la voie PDCs	39
b) les revêtements BN par la voie PDCs	41
Conclusion	47

CHAPITRE 2 : ETUDE DE FAISABILITE	51
Introduction	51
I- Revêtements BN sur substrat graphite – Partie Expérimentale	52
I.1. Présentation des substrats	52
I.2. Présentation du précurseur "poly(alkylamino)borazine"	53
I-2-1. Synthèse	53
I-2-2. Caractérisation	54
I-2-3. Partie expérimentale	57
I.3. Présentation des paramètres d'élaboration des revêtements	57
I-3-1. Le solvant.	57
I-3-2. La concentration du précurseur	58
I-3-3. La Méthode de dépôt : le <i>dip-coating</i>	58
a) Principe	59
b) Paramètres de dépôt	60
I.4. Présentation du protocole d'élaboration et des méthodes de caractérisation des revêtements	60
II- Revêtements BN sur substrat graphite – Résultats & Discussion	61
II.1. Etude de l'effet du solvant et de la concentration du polymère	61
II.1.1. Analyse morphologique (MEB + AFM)	61
II.1.2. Analyse structurale (FTIR, RAMAN & TEM)	67
II.1.3. Analyse chimique (XPS)	69
III- Revêtements BN sur autres substrats	71
III.1. Présentation des substrats	71
III.2. Analyse morphologique	73
III.3. Conclusion	75
IV- Revêtements BN sur graphite à partir d'autres précurseurs	75
IV.1. Revêtements BN sur graphite à partir de borazine	76
IV.1.1. Présentation du précurseur	76
a) Synthèse – Optimisation du rendement	76
b) Caractérisation	79
c) Partie expérimentale	81

IV.1.2. Elaboration des revêtements BN à partir du borazine _____	81
a) Caractérisation morphologique _____	81
b) Caractérisation chimique et structurale _____	84
c) Conclusion _____	85
IV.2. Revêtements BN sur graphite à partir de polyborazilène _____	86
IV.2.1. Présentation du précurseur _____	86
a) Etude de la polycondensation du borazine _____	86
b) Caractérisation _____	88
IV.2.2. Elaboration des revêtements BN à partir du polyborazilène _____	90
a) Caractérisation morphologique _____	90
b) Caractérisation structurale _____	93
c) Caractérisation chimique _____	93
d) Conclusion _____	94
V- Revêtements BN sur quartz à partir de polyborazilène _____	95
V.1. Présentation de la spectroscopie <i>m-lines</i> _____	95
V.2. Réalisation des dépôts homogènes, réguliers. _____	96
V.3. Mesures de spectroscopie <i>m-lines</i> _____	99
V.4. Analyses chimiques _____	106
V.5. Conclusion _____	107
CHAPITRE 3 : REALISATION DE REVETEMENTS BN SUR SUBSTRATS METALLIQUES ____	111
Introduction _____	111
I- Revêtements BN sur substrat métallique – Partie Expérimentale _____	112
I.1. Présentation des substrats _____	112
I.2. Présentation du procédé de chauffage _____	113
I.3. Protocoles Expérimentaux de Préparation & de Caractérisation des revêtements BN sur substrats métalliques _____	114
II- Revêtements BN sur Titane – Caractérisation complète d'un revêtement type. _____	115
II.1. Caractérisation morphologique _____	115
II.2. Estimation de l'épaisseur _____	118
II.3. Caractérisation structurale _____	119

II.4. Caractérisation chimique _____	122
<i>III- Revêtements BN sur Titane – Etude de la composition chimique</i> _____	125
<i>IV- Revêtements BN sur Titane – Etude de la de la structure cristalline</i> _____	126
<i>V- Revêtements BN sur Titane – Etude des propriétés mécaniques</i> _____	129
<i>VI- Revêtements BN sur Titane – Utilisation d'un autre précurseur</i> _____	132
<i>VII- Revêtements BN sur Cuivre & Aluminium – Etude de faisabilité</i> _____	134
VII.1. Préparation de revêtements BN sur substrat cuivre _____	134
VII.1.1. Caractérisation morphologique _____	134
VII.1.2. Caractérisation structurale _____	135
VII.1.3. Caractérisation chimique _____	136
VII.2. Préparation & Caractérisation d'un revêtement BN sur substrat aluminium _____	137
<i>VIII- Revêtements BN sur Pyrex – Etude de faisabilité</i> _____	140
VIII.1. Description de l'expérience _____	141
VIII.2. Caractérisation de l'échantillon _____	142
<i>IX- Conclusion</i> _____	143
CONCLUSION GENERALE _____	147
PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE _____	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES _____	155
ANNEXE _____	160

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'évolution perpétuelle des contraintes environnementales impliquant un cahier des charges industriel de plus en plus strict et complexe, impose aux acteurs de la recherche de lever en permanence des verrous technologiques essentiellement dans le domaine des matériaux. Certaines problématiques récurrentes dans les domaines de l'usure et du frottement en construction mécanique en sont un parfait exemple. A titre d'illustration, la nouvelle réglementation environnementale européenne (*Registration, Evaluation And authorisation of Chemicals*) impose d'éliminer les revêtements anti-usures à base de chrome très largement répandus dans le secteur aéronautique. Elle recommande également de réduire l'utilisation de lubrifiants qui contiennent de nombreuses autres substances toxiques. Ces restrictions ont conduit les chercheurs à développer de nouveaux systèmes tribologiques dans lesquels les matériaux frottent dans un contact sec. Cette contrainte impose la nécessité de revêtir au préalable les pièces d'une couche anti-usure, typiquement à base de DLC (*Diamond Like Carbon*), possédant des coefficients de frottement très faibles ($< 0,1$). Toutefois leur température d'utilisation est limitée à 300°C en présence d'oxygène. Ainsi, pour des applications à plus hautes températures sous atmosphère oxydante, il est indispensable de concevoir de nouveaux types de revêtements au moyen de procédés d'élaboration qui devront eux mêmes répondre aux normes de développement durable.

Dans ce contexte des hautes températures, les céramiques représentent actuellement le type de matériau idéal. En particulier, le nitrure de bore hexagonal (h-BN) s'avère être un candidat approprié au remplacement des matériaux actuellement utilisés de part ses propriétés reconnues, *i.e.* bonne résistance à hautes températures sous atmosphère corrosive et caractère lubrifiant (bas coefficient de frottement). Il serait donc très intéressant de préparer le nitrure de bore hexagonal sous forme de films homogènes et relativement épais pour des applications en micromécanique dans les domaines de l'aéronautique, de l'usure ou de l'horlogerie. Cependant, les techniques conventionnelles d'élaboration des revêtements de nitrure de bore hexagonal par voies chimique ou physique en phase gazeuse présentent des inconvénients en termes de coût, d'homogénéité (sur des pièces complexes) mais également de composition chimique (rarement stœchiométrique). La méthode chimique dite "polymère précéramique" (ou *Polymer Derived Ceramics*) permet de s'affranchir des coûts élevés liés à la mise en

œuvre et permet de préparer des revêtements BN de façon plus accessible (en terme d'appareillage et à des coûts plus abordables). Cette méthode assure un bon contrôle de la composition de la céramique à l'échelle atomique ainsi qu'une homogénéité structurale et texturale du matériau final. Elle est aussi compatible avec un grand nombre de procédés industriels (dip-coating, spray-coating...) et applicable à tous types de substrat si la technique de traitement thermique utilisée par la suite est adaptée. C'est d'ailleurs la technique de traitement thermique employée -pyrolyse classique en four résistif ou pyrolyse par rayonnement infrarouge- qui dictera la répartition des résultats dans les deux chapitres expérimentaux.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une étude bibliographique sur le nitrure de bore. On exposera les différentes structures et les propriétés intrinsèques de cette céramique technique ainsi que la façon d'élaborer ce matériau sous différentes formes. Nous accentuerons, ensuite, l'étude sur les revêtements de nitrure de bore hexagonal : les méthodes classiques d'élaboration, leurs avantages et inconvénients. Enfin, nous détaillerons la voie PDCs (pour *Polymer Derived Ceramics*) et présenterons les travaux de la littérature concernant son utilisation pour la préparation de revêtements BN.

Le deuxième chapitre est une étude de faisabilité. En effet, nous utiliserons des matériaux supportant des traitements à hautes températures comme substrats pour permettre de valider notre approche. Dans ce sens, seuls des traitements thermiques conventionnels en fours résistifs seront utilisés. Ainsi, de nombreux paramètres d'élaboration seront étudiés : plus particulièrement, le choix du substrat, la nature du précurseur précéramique, le solvant utilisé (le cas échéant) et la concentration du polymère en solution. Une étude morphologique sera systématiquement réalisée pour valider l'aspect homogène et régulier du dépôt. Ensuite, des caractérisations structurale et chimique seront menées pour qualifier la composition et la nature cristalline du matériau préparé. Enfin, une méthode de caractérisation optique assez originale ; la spectroscopie *m-lines*, sera mise en œuvre sur des films minces de BN déposés sur quartz pour mesurer leur épaisseur et leur indice de réfraction.

Le troisième chapitre est principalement consacré à la réalisation de revêtements de nitrure de bore sur des substrats métalliques. Nous proposerons la mise en œuvre d'un procédé de céramisation innovant par irradiation infrarouge et justifierons son utilisation en

montrant qu'un tel procédé permet d'effectuer la pyrolyse du matériau déposé en préservant l'intégrité du substrat métallique même à hautes températures. Même si l'étude est majoritairement menée sur titane comme substrat métallique, nous montrerons la faisabilité de notre méthode en utilisant également du cuivre et de l'aluminium. La dernière partie de ce chapitre exposera une autre étude innovante portant sur la réalisation de couches BN sur des substrats en pyrex.

Enfin, une conclusion générale reprendra les résultats les plus marquants de ces deux derniers chapitres et quelques perspectives sur la suite du travail seront données.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Le nitrure de bore (BN) est une céramique non oxyde technique qui n'existe pas à l'état naturel. Ce matériau existe sous différentes formes cristallographiques. La première synthèse du nitrure de bore (nitrure de bore hexagonal) a été réalisée par Balmain¹ en 1842. Il ne sera cependant commercialisé qu'un siècle plus tard.

Grâce à ses excellentes propriétés, le nitrure de bore hexagonal pourrait être utilisé sous forme de revêtement dans de nombreux domaines d'applications, dans des systèmes tribologiques pour son faible coefficient de frottement, en optique comme guide d'onde pour son indice ou en électronique comme isolant et conducteur thermique. Sa bonne tenue en température liée à sa résistance chimique sous oxydation permettrait également de préserver des pièces métalliques sollicitées à haute température en atmosphère oxydante dans le domaine de l'aéronautique par exemple. Dans ce large panel d'applications potentielles, la qualité du substrat ainsi que la méthode d'élaboration sont deux paramètres d'importance qu'il faudra habilement conjuguer.

I- Généralités sur le nitrure de bore : structures, propriétés, caractérisation

Le bore et l'azote sont les deux éléments du tableau périodique entourant l'élément carbone. Les phases de BN sont, par conséquent, iso électroniques de celles du carbone expliquant les grandes similitudes existantes entre le nitrure de bore et le carbone. Ainsi le nitrure de bore hexagonal (h-BN) est aussi appelé *graphite blanc*, car il présente une structure cristallographique quasiment identique à celle du graphite avec des paramètres de mailles proches.

En 1957, Wentorf² a réussi à produire l'analogue BN du diamant à des températures et pressions élevées et il a ainsi synthétisé pour la première fois du nitrure de bore cubique (c-BN) qui est considéré depuis comme le deuxième matériau le plus dur après le diamant. Sa commercialisation a débuté en 1969 en particulier comme abrasif.

En conséquence, et par analogie avec les matériaux formés à partir du carbone, le nitrure de bore existe donc sous forme hexagonale (h-BN) et sous forme cubique (c-BN) ainsi que sous d'autres formes qui en dérivent. De même, il existe aussi des formes amorphes et turbostratique qui ne révèlent pas un ordre cristallin bien défini.

La figure I-1 donne une illustration des deux principales structures cristallines du nitrure de bore ; cubique (c-BN) et hexagonal (h-BN).

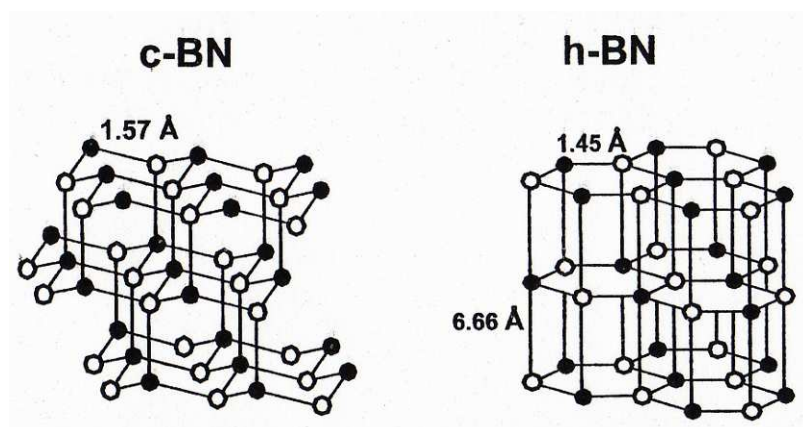


Figure I-1. Illustration des structures cristallines de c-BN et h-BN.

Le premier diagramme de phase, réalisé par Bundy et Wentorf³ (Figure I-2a) est basé sur des données tirées d'expérience qui ont été réalisées à des pressions supérieures à 4 GPa.⁴

Ce diagramme décrit le c-BN comme étant la phase stable à température et pression normales. En 1975, un nouveau diagramme de phase a été établi par Corrigan et Bundy⁵ (Figure I-2b) montrant une ligne d'équilibre c-BN / h-BN similaire à celle connue pour la transition graphite/diamant dans le diagramme de carbone.

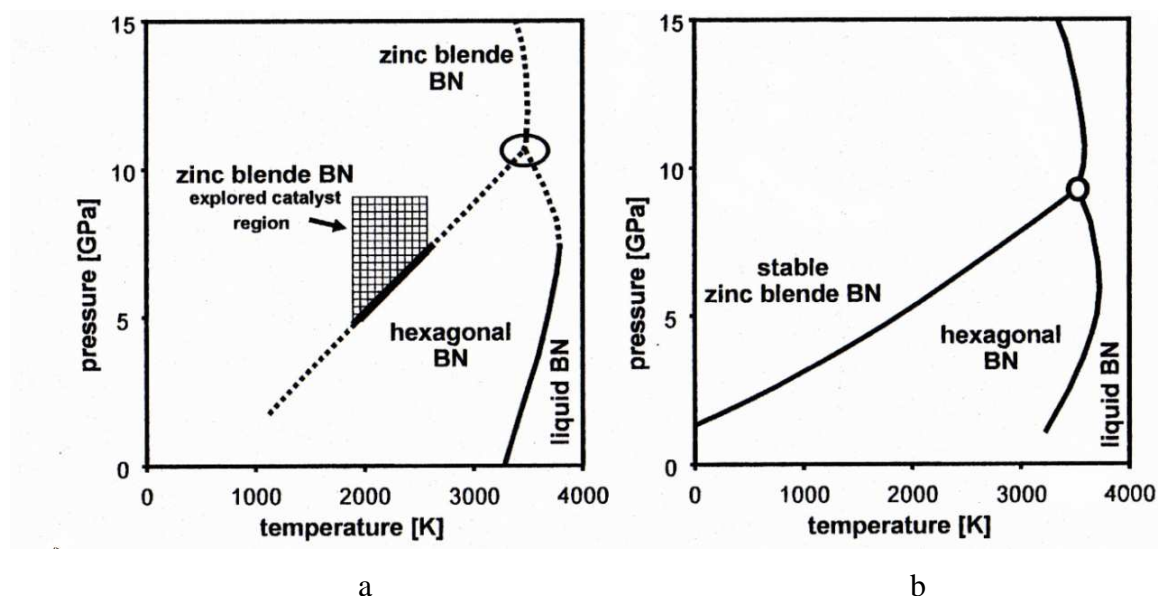


Figure I-2. Diagrammes de phase de BN proposé (a)- par Bundy et Wentorf en 1963 et (b)- par Corrigan et Bundy en 1975.

Le diagramme de Corrigan et Bundy est considéré comme correct jusqu'à la publication de travaux supplémentaires par Leonidov⁶ en 1987, suivi par des calculs additionnels réalisés par Solozhenko et Leonidov en 1988.⁷ Ces articles décrivent le c-BN comme étant la phase la plus stable jusqu'à 1300°C. Une comparaison des valeurs des enthalpies de décomposition confirme la stabilité de c-BN :

$$\text{h-BN} : \Delta H_{\text{r}}^{\circ} (298,15 \text{ }^{\circ}\text{K}) = -884,91 \pm 1,15 \text{ KJ/mol}^8$$

$$\text{c-BN} : \Delta H_{\text{r}}^{\circ} (298,15 \text{ }^{\circ}\text{K}) = -869,2 \pm 2,0 \text{ KJ/mol}^6$$

Dans les années 1990, d'autres résultats sont publiés sur ce sujet^{9,10,11,12} et montrent que le c-BN est la phase la plus stable à température ambiante avec quelques différences dans les données thermodynamiques et les lignes de transformation de phase (Figure. I-3). Contrairement à ces travaux, d'autres résultats récents décrivent le c-BN comme étant une phase métastable dans des conditions standards.¹³

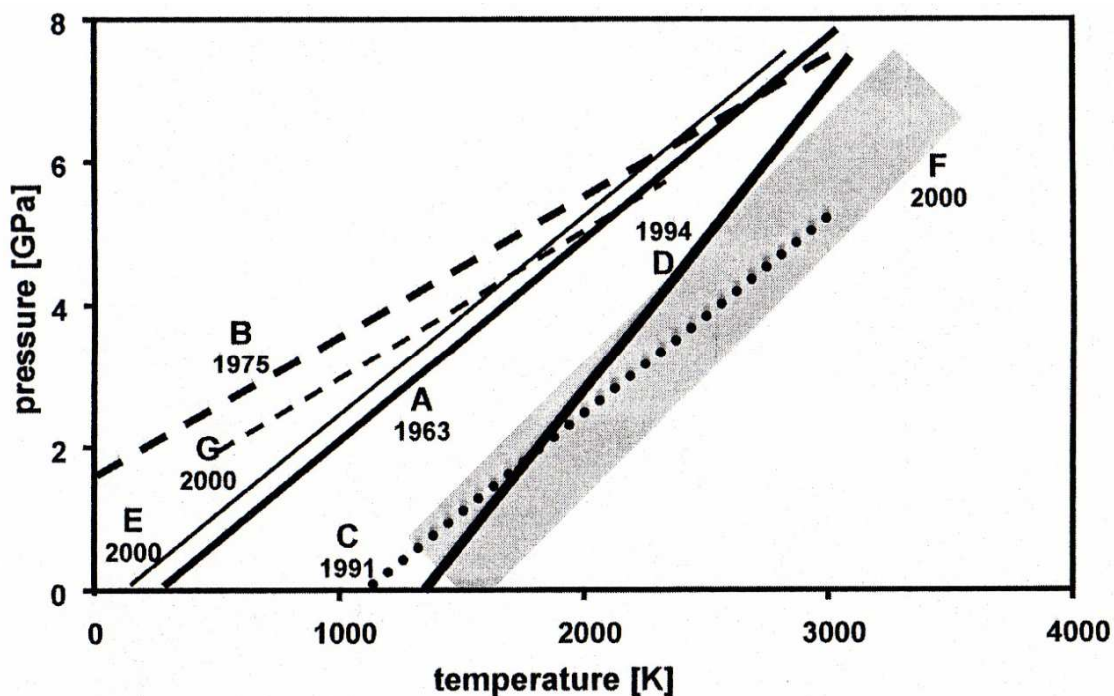


Figure I-3. Résumé des résultats publiés de la partie de diagramme de phase concernant la limite qui sépare h-BN et c-BN : A – Bundy et Wentorf (1963), B – Corrigan et Bundy (1975), C – Maki et al. (1991), D – Solozhenko (1995), E – Will et al. (2000), F – Will et al. (2000).

Cependant, expérimentalement, la phase hexagonale est la phase principalement obtenue dans toutes les synthèses classiques. Le c-BN est rarement obtenu directement et le plus souvent il est préparé à partir de la variété hexagonale par chauffage sous haute pression en présence de métaux et de nitrures métalliques jouant le rôle de catalyseurs.¹⁴ Son élaboration nécessite des conditions de température et de pression particulièrement élevées, ce qui limite son développement et entraîne un prix de revient important.

Puisqu'il existe différentes formes du nitrure de bore, les propriétés de cette céramique seront évidemment dépendantes de sa structure cristalline.

Le tableau I-1 rapporte les principales caractéristiques physiques des deux phases principales ; h-BN et de c-BN.^{15,16,17,18,19}

Tableau I-1. Principales caractéristiques physiques de h-BN et de c-BN

Propriétés	BN hexagonal		BN cubique
Données cristallographiques Structure cristalline Groupement spatial Paramètres de maille Distance B-N Densité	Hexagonale P6 ₃ /mmc a = 2.504 Å c = 6.661 Å 1.446 Å 2.34 g.cm ⁻³		Cubique (zinc blende) Fd3 m a = 3.67 Å 1.57 Å 3.49 g cm ⁻³
Propriétés mécaniques Dureté	selon <i>a</i> H _v = 24,6 GPa	selon <i>c</i> 164 MPa	58-76 GPa (Knoop)
Propriétés optiques et électriques Coloration Résistivité électrique	Blanc, gris Axe a/b : 3.0 × 10 ⁷ Ω cm Axe c : 3.0 × 10 ⁹ Ω cm		Incolore, un excès de bore change la coloration (jaune, orange, noir)
Propriétés thermiques Conductivité thermique Température de Debye Expansion thermique	Axe a/b : 0.627 W/cm.K Axe c : 0.015 W/cm.K Axe c : 81 × 10 ⁻¹ K ⁻¹		13 W/cm.k 1700 °K 5.6 × 10 ⁻¹ K ⁻¹ (1170 °K)

I.1- Nitrure de bore cubique (c-BN) et nitrure de bore wurtzite (w-BN) – Structure & Propriétés

Généralement le nitrure de bore cubique est nommé c-BN dans la littérature, mais aussi z-BN (zinc blende) ou β-BN²⁰. Comme dans la maille cristalline du diamant, les atomes de bore et d'azote du c-BN forment des tétraèdres en se liant entre eux, où chaque atome de bore est entouré par 4 atomes d'azote et vice versa. Dans cet arrangement les atomes de bore et d'azote possèdent une hybridation sp³. Grâce aux conditions spéciales de liaisons (liaisons courtes) le c-BN et le diamant montrent une dureté assez haute, ces deux matériaux sont des isolants électriques à cause de l'absence des liaisons π.

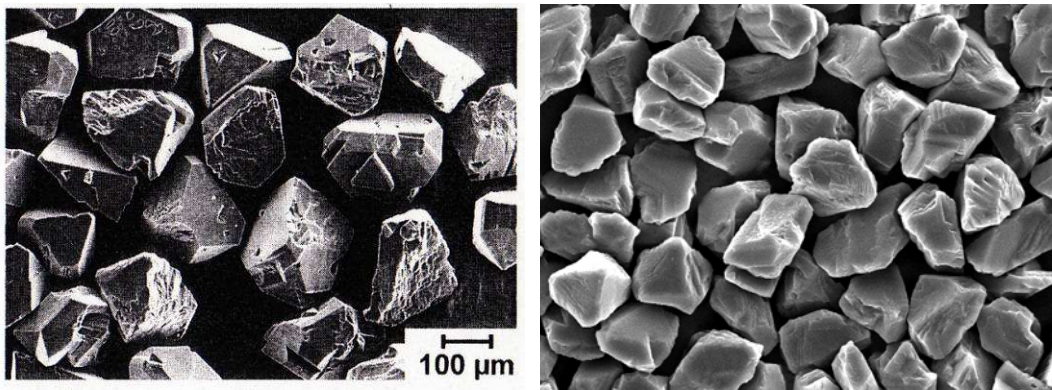


Figure I-4. Quelques types de poudres c-BN commerciales.

Comme nous l'avons déjà mentionné, le c-BN est un matériau très dur principalement utilisé comme abrasif. Il est un bon matériau isolant possédant une grande résistivité électrique ainsi qu'une très grande conductivité thermique²¹. Un autre avantage important de cette variété par rapport au diamant est sa température d'oxydation qui s'élève à 1300°C (contre 700°C pour le diamant).

Une déformation de cette structure cubique amène à une phase de type wurtzite (w-BN) très dure. Cette modification de la structure se produit à des hautes pressions et a été décrite pour la première fois par Bundy et Wentorf.²² Les paramètres de maille pour w-BN sont : $a = 2.55 \text{ \AA}$ et $c = 4.20 \text{ \AA}$ et sa densité est de 3.49 g cm^{-3} . La figure I-5 reprend les deux structures de c-BN et w-BN.

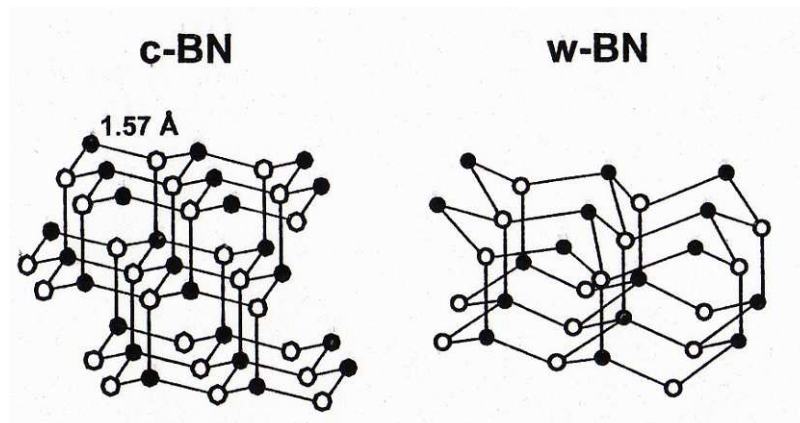


Figure I-5. Illustration des structures cristallines de c-BN et w-BN.

I.2 - Nitrure de bore hexagonal (h-BN), rhomboédrique (r-BN) et turbostratique (t-BN) – Structure & Propriétés

Généralement le nitrure de bore hexagonal est nommé h-BN mais aussi α -BN ou bien g-BN (BN graphitique). Sa forme cristalline est similaire à celle de graphite, on le nomme ainsi "graphite blanc". Les plans atomiques sont formés à partir des cycles hexagonaux dans lesquels alternent des atomes de bore et d'azote. Les liaisons covalentes intercycliques de type σ (hybridation sp^2) sont assez fortes, alors que les liaisons entre les plans atomiques sont des liaisons faibles du type Van der Waal (liaisons π). Grâce à la haute électronégativité des atomes d'azote, les électrons π sont plutôt localisés sur ces atomes ce qui rend le h-BN isolant électrique.

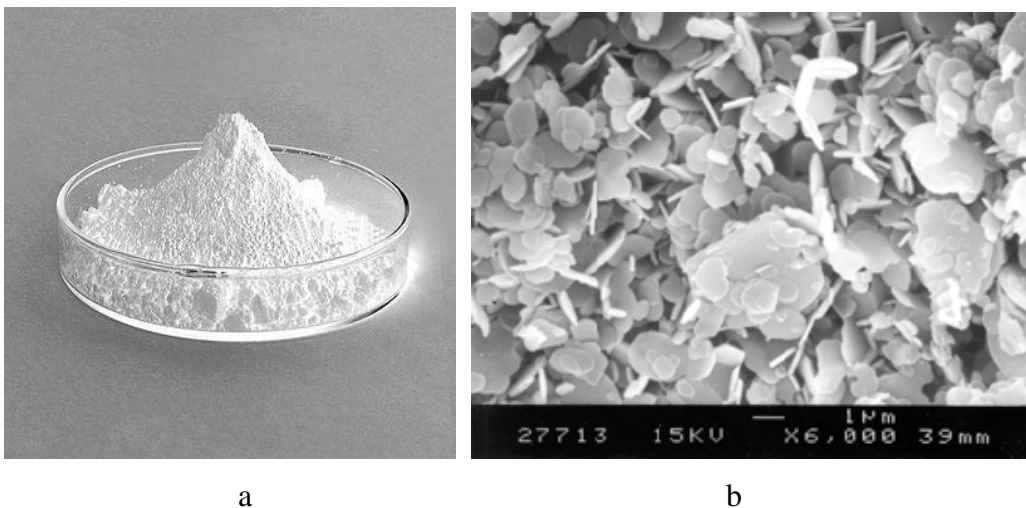


Figure I-6. (a) Photo et (b) Image MEB d'une poudre de h-BN.

La structure cristalline du nitrure de bore hexagonal (h-BN) est composée d'un empilement de feuillets d'hexagones avec une alternance des plans sur une séquence de couche ABAB.

La structure rhomboédrique (r-BN) est similaire à celle de h-BN, sauf que la séquence des couches atomiques est $ABC \times ABC$. On signale la formation de cette phase durant une conversion de c-BN en h-BN.²³ (Figure I-7)

La structure turbostratique est caractérisée par une structure similaire à h-BN sauf que les couches atomiques, qui sont toujours parallèles, ne sont pas alignées suivant l'axe c.²⁴ (Figure I-7)

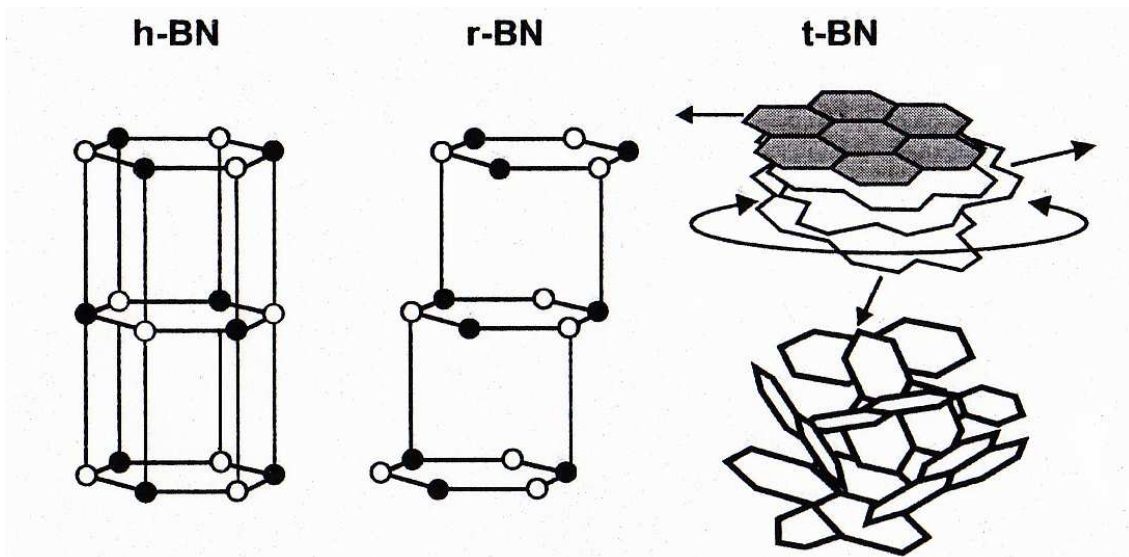


Figure I-7. Structures cristallines de h-BN, r-BN et t-BN.

Concernant le h-BN, on peut citer les propriétés suivantes :

- une faible densité²⁵
- un caractère lubrifiant dû aux feuillets liés par des liaisons faibles²⁵
- un caractère isolant électrique (déjà mentionné à cause de la délocalisation des électrons π sur les atomes d'azotes)
- une bonne conductivité thermique.

Par ailleurs, le h-BN possède une température de fusion élevée (3000°C), une bonne résistance aux chocs thermiques dans un large domaine de température (25-2000°C) ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation à haute température (environ 850°C, contre 450°C pour le graphite). Enfin, il est partiellement transparent aux IR et μ -ondes. D'un point de vue chimique, le h-BN présente une grande stabilité vis-à-vis des solvants organiques et des acides minéraux et un comportement inerte vis à vis de la plupart des métaux en fusion.

I.3 - Nitrure de bore E-BN et i-BN

Enfin, on peut noter la présence dans la littérature de deux autres phases moins conventionnelles : E-BN (E = explosion) et i-BN. E-BN est décrite comme une phase qui se forme à des hautes pressions par quelques scientifiques par des méthodes utilisant des ondes de choc^{26,27} ou bien par des réactions à pression normale assisté par des photons²⁸ ou des électrons.^{28,29} L'existence de la phase métastable E-BN a été décrite dans un diagramme de phase tridimensionnel comportant la pression, la température et le champ électrique.³⁰ Des

études par spectroscopie de rayon X ont montrées que le E-BN est un composé contenant, en fait, de l'oxygène et ayant la formule $\text{BN}_{1-x}\text{O}_x$.³¹

Pour l'expression i-BN, ceci n'est pas une structure spécifique du nitrure de bore mais elle est plutôt utilisée pour designer du h-BN ayant du bore en excès. Une large bande vers 1400 cm^{-1} en infra rouge est typique de i-BN, sa dureté est de 26.9 GPa.³²

I.4- Caractérisation des différentes phases du nitrure de bore

Parce qu'il existe de nombreuses structures BN, la caractérisation des différentes phases de BN par des méthodes spectroscopiques (*e.g.* spectroscopies FTIR et Raman) est difficile. Il sera donc par la suite difficile d'identifier une phase de BN à partir d'une seule méthode d'analyse. Il faudra toujours associer ces méthodes spectroscopiques à une autre méthode qui pourra être la diffraction des rayons X (DRX) par exemple.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est généralement utilisée pour caractériser les produits BN. Si le produit à analyser présente un rapport B : N de 1 : 1 les deux variétés h-BN et c-BN pourront être distingué facilement. Par contre, si ce rapport n'est pas stœchiométrique, des artefacts peuvent compliquer l'interprétation du spectre.

Le c-BN révèle³³ une bande (TO) vers 1065 cm^{-1} et une autre (LO) vers 1340 cm^{-1} . La situation est beaucoup plus compliquée pour h-BN, t-BN et a-BN puisqu'ils présentent tous des bandes vers 780 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} ce qui ne permet pas de différencier aisément ces phases. (Figure I-8)

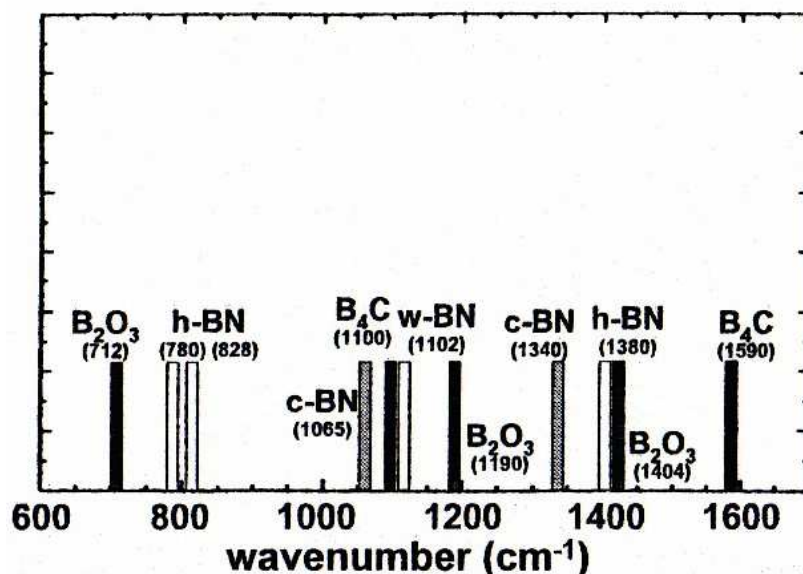


Figure I-8. Localisation des différentes bandes IR de BN et d'autres produits à base de bore.

Le tableau I-2 résume la position des bandes IR de h-BN synthétisé par différentes méthodes :

Tableau I-2. Position des bandes IR de h-BN

h-BN (cm ⁻¹) [TO]	h-BN (cm ⁻¹) [LO]	Référence	Méthode de synthèse
810	1310	34	CVD
800	1400	35	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
800	1390	36	<i>Ion-plating</i>
780-800	1364, 1380	37,38	PACVD
800	1370	39	<i>Sputtering Deposition</i>
780, 800	1380, 1390	40,41	PACVD
770	1380	42	<i>Sputtering Deposition</i>
770	1370	43	<i>Pulsed Laser Deposition</i>

La spectroscopie Raman permet aussi de distinguer les deux phases h-BN et c-BN, mais de même les impuretés et un rapport non stœchiométrique de B/N rendent le résultat difficile à interpréter. Il existe deux pics caractéristiques de c-BN^{44, 45} le premier correspond au mode TO vers 1055-1057 cm⁻¹ et l'autre correspond au mode LO est situé vers 1305-1306 cm⁻¹. Pour h-BN⁴⁴, le pic caractéristique est localisé vers 1367 cm⁻¹. (Figure I-9)

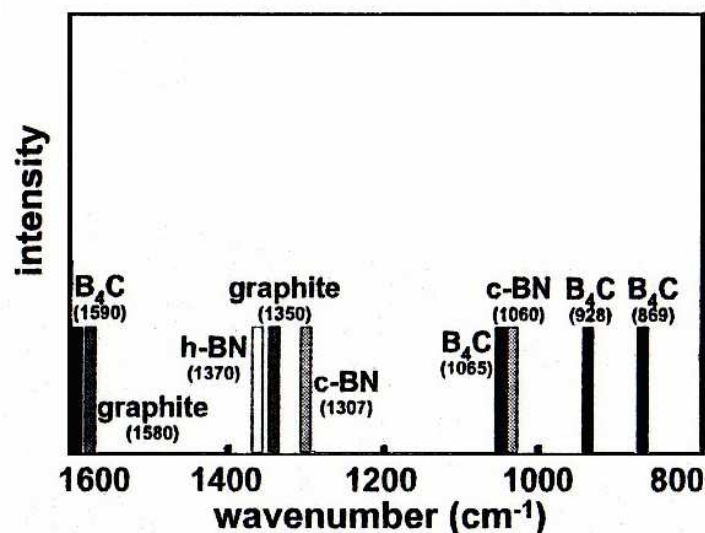


Figure I-9. Localisation des différents pics Raman de BN et d'autres produits à base de bore.

Même si le diagramme de phase du nitrure de bore montre que le BN cubique est la phase stable à T et P normales, l'ensemble des travaux décrits dans la littérature montre que le

BN hexagonal est très majoritairement obtenu par toutes des différentes méthodes d'élaboration. On peut ajouter que le plus souvent le BN est turbostratique.

Dans la suite de ce premier chapitre nous nous intéresserons uniquement au nitrure de bore hexagonal puisque c'est cette phase que nous chercherons à obtenir sous forme de revêtements.

II. Méthodes d'élaboration du BN / formes possibles

Le h-BN peut être élaboré selon deux voies chimiques principales ; nitruration de l'oxyde de bore ou synthèse à partir de composés à base de bore d'une part et d'azote d'autre part. Le choix de la méthode peut dépendre de la forme du matériau final désiré, mais surtout de la pureté et de la cristallinité du nitrure de bore que l'on souhaite utiliser.

Le nitrure de bore peut être synthétisé sous différentes formes qui vont dépendre de l'application envisagée, on le trouve le plus souvent sous forme de poudre que l'on pourra utiliser telle quelle, en aérosol ou en pâte. On pourra aussi mettre en forme les poudres par frittage pour obtenir du BN massif à usiner. On trouve également d'autres formes, plus complexes, comme des films, des fibres ou des mousses.

Actuellement, les poudres commerciales sont uniquement obtenues par nitruration de l'oxyde de bore. Cette voie simple d'accès permet l'élaboration à hautes températures, de poudres ayant des puretés médiocres²⁵ et sans contrôle de leurs morphologies. Une étape de frittage, à chaud sous pression de poudre, permet alors d'obtenir une pièce massive. La méthode classique utilise des liants (B_2O_3 et MgO ou CaO) et permet la préparation de pièces de faible pureté et présentant des tenues en température médiocres (jusqu'à $550^\circ C$ environ sous air). Il est également possible d'obtenir des pièces massives de plus hautes puretés sans ajout de liant en effectuant le frittage à température et pression supérieures. Cependant le prix de revient s'en trouve largement augmenté. Les pièces ainsi obtenues peuvent alors être usinées. Cependant, le caractère fragile de la céramique limite l'usinage à des formes géométriques simples.

Bien qu'elle permette l'élaboration de h-BN en gros volume et à moindre coût, la technique de frittage de poudres ne permet pas la réalisation de pièces de forme complexe, comme les fibres, les mousses, les membranes ou encore les films, ces autres formes devront être obtenues par des méthodes plus complexes et plus coûteuses. On pourra mentionner les

voies CVD, PVD et PDCs pour l'obtention de films minces. Les fibres et les mousses seront principalement élaborés par la voie PDCs.

La suite du chapitre sera consacrée aux méthodes d'élaboration des films minces de BN ainsi qu'à leurs propriétés.

III- Les films minces de nitrure de bore

Les revêtements de nitrure de bore hexagonal trouvent des applications dans de nombreux domaines, le principal étant la protection contre l'oxydation et la corrosion. Les substrats à protéger peuvent être de différentes natures ; graphite, métal, oxyde... Une deuxième application est l'utilisation du revêtement de nitrure de bore comme agent de réduction de l'usure des pièces métalliques grâce à son caractère lubrifiant. Par ailleurs et grâce à son caractère non mouillant⁴⁶ vis-à-vis des métaux fondus, de nombreux creusets utilisés en métallurgie sont recouverts de h-BN. Les films de nitrure de bore peuvent être utilisés comme couches semi-conductrices dans le domaine de l'électronique. Les substrats à recouvrir sont alors essentiellement en silicium, mais on trouve également des substrats en quartz. Enfin, on peut citer une dernière application plus exotique d'un film mince de nitrure de bore sur un substrat de nickel orienté pour former une interface spintronique.⁴⁷

III.1- Méthodes d'élaboration / Procédés de dépôt

De nombreuses études portent sur l'élaboration de revêtements de h-BN sur différents types de substrat par différentes méthodes. La méthode utilisée étant bien sûr dépendante de la nature du substrat que l'on souhaite recouvrir. Un schéma général⁴⁸ présenté sur la figure I-10 résume les différentes techniques qui peuvent être employées pour élaborer des revêtements céramiques. Le procédé *sol-gel* s'applique évidemment à la préparation de phases oxydes, concernant les matériaux base nitrure, il faut comprendre « voie polymère ».

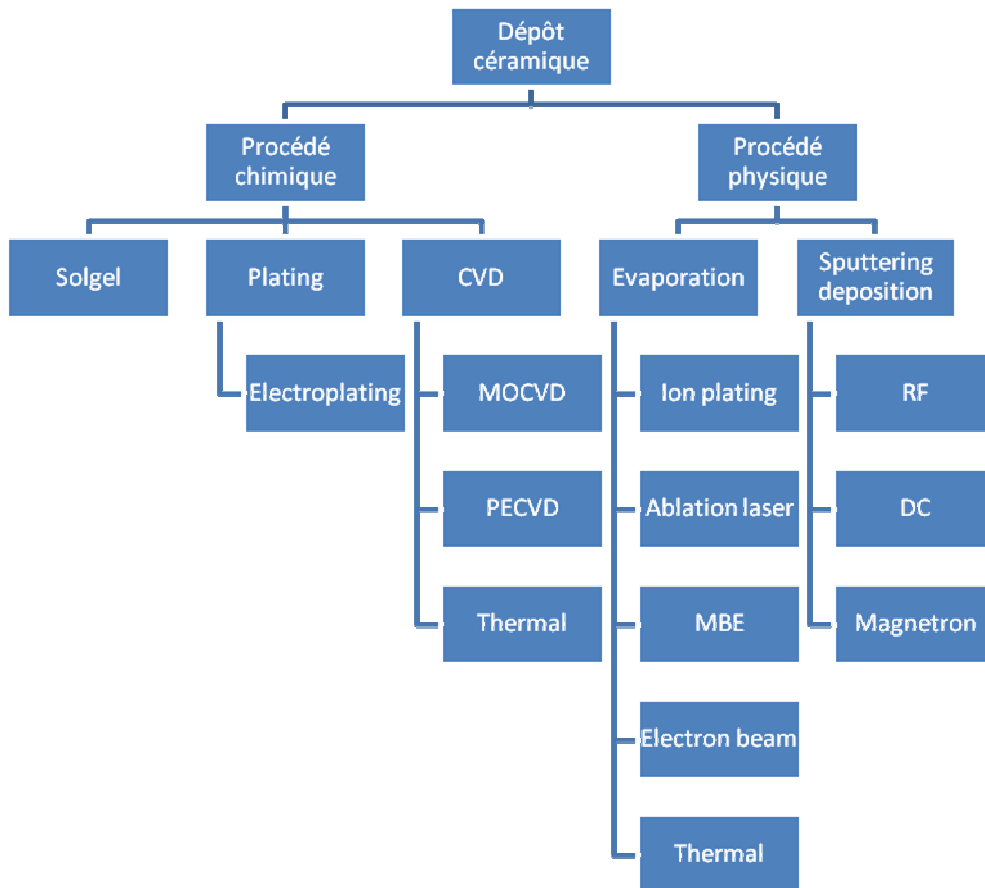


Figure I-10. Schéma général résumant les différentes méthodes qui peuvent être employées pour la préparation de films céramiques.⁴⁸

Nous allons décrire de façon plus précise les méthodes les plus courantes de ce schéma.

III.1.1 Les procédés de dépôt chimique en phase vapeur.

Comme son nom l'indique le procédé chimique en phase vapeur est basé sur des réactions chimiques entre différents gaz précurseurs mis en contact. Un substrat « récepteur » permet de faire croître le matériau formé au cours de la (des) réaction(s). On peut ajouter un gaz vecteur. Cette famille de procédés compte principalement la voie CVD (pour *Chemical Vapor Deposition*), nécessitant souvent le chauffage du substrat à hautes températures, la voie LPCVD (pour *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) et la voie PE(A)CVD (pour *Plasma Enhanced (Assisted) Chemical Vapor Deposition*). Les systèmes gazeux précurseurs utilisés par ces trois procédés sont souvent les mêmes. On peut ajouter à cette famille de procédés chimiques en phase gazeuse, la MOCVD (pour *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*).

Dans ce dernier cas, les précurseurs gazeux sont plus complexes car ils contiennent des groupements organiques.

a) Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

La CVD classique (ou APCVD : *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*) consiste à faire réagir des précurseurs gazeux dans une enceinte, les produits de réaction se déposent ensuite sur un substrat préalablement chauffé à des hautes températures (800°C à 1500°C). Ces températures importantes limitent évidemment l'utilisation du procédé CVD à des substrats stables à ces températures. Les couches sont formées à pression atmosphérique.

La préparation de films de nitrure de bore par le procédé CVD a déjà été largement rapportée^{25,49} et est toujours utilisée. Les systèmes de précurseurs les plus couramment utilisés sont : $(\text{B}_2\text{H}_6 / \text{NH}_3 / \text{H}_2)$ ^{50,51} et $(\text{BCl}_3 / \text{NH}_3 / \text{H}_2)$.^{52,53,54} D'autres systèmes utilisant des précurseurs "single source" qui renferment les deux types d'atomes constitutifs du nitrure de bore sont aussi utilisés comme le borazine $(\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6)$ ⁵⁵ ou le trichloroborazine $(\text{Cl}_3\text{B}_3\text{H}_3\text{N}_3)$.⁵⁶ Plus rarement on trouve l'utilisation d'un mélange $\text{BF}_3 / \text{NH}_3$ ⁵⁷ ou encore $\text{B}_{10}\text{H}_{14} / \text{NH}_3$.⁵⁸

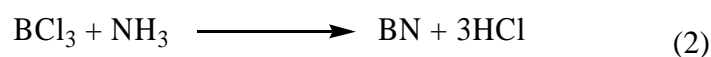
Les travaux dédiés à la réalisation de films BN par cette voie sont extrêmement nombreux, nous nous limiterons donc à présenter quelques exemples types.

Les articles de Rand et Roberts,⁵⁰ et Murarka et coll.⁵¹ sont les articles les plus cités en référence à la préparation de films minces de BN à partir de diborane (B_2H_6) et d'ammoniac (NH_3) en présence d'un gaz vecteur inerte selon l'équation (1).



Les substrats utilisés sont en silicium ou en silice et le BN obtenu reste amorphe.

De même, plusieurs chercheurs, parmi lesquels, Motojima et coll.⁵², Cholet et coll.⁵³ et Matsuda⁵⁴ ont utilisés un mélange chlorure de bore (BCl_3) et ammoniac (NH_3) pour élaborer leurs films de BN selon l'équation (2).



Les films élaborés dans ces conditions sont rapportés⁵⁹ instables sous air à température ambiante.

Un dernier exemple plus récent indique l'élaboration d'une couche unique de h-BN sur un substrat orienté de Ni (001) chauffé à 1000K en partant de borazine par voie CVD⁶⁰.

On note donc que ces méthodes CVD ne permettent pas l'obtention de revêtements satisfaisants. En plus des problèmes de cristallisation et par conséquent de manque de stabilité des dépôts, il est également mentionné une contamination importante des dépôts par les éléments hydrogène, carbone et/ou oxygène. Par conséquent, cette méthode conduit à des films BN présentant le plus souvent une stœchiométrie B / N variable.

b) Dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD)

Ce procédé, très proche de la voie CVD classique, l'a d'ailleurs quasi-complètement remplacée. La diminution de la pression dans le bâti de croissance permet dans le même temps une diminution des températures nécessaires au dépôt. Dans ce cas, les températures classiques utilisées sont comprises entre 250°C et 700°C. La surface de l'échantillon recouvert est généralement moins rugueuse et la couche est plus uniforme par rapport à celles élaborées par voie CVD classique, ceci est dû au fait qu'à basse pression, les précurseurs se déposent plus uniformément sur le substrat.⁶¹ Comme mentionné au début de cette partie, les systèmes gazeux précurseurs sont les mêmes que pour la CVD classique.

Les travaux cités dans la littérature sont donc plus récents et les premiers mentionnés datent du début des années 80. Ainsi, Adams et Capio⁶², Adams⁶³, Dana et Maldonado⁶⁴ ont préparé des films BN à partir de $B_2H_6 + NH_3$ sous faible pression, à basses températures (de 250 à 600°C). Par ailleurs, Adams⁶³ a également préparé des films de BN en partant du borazine et dans une gamme de température allant de 300 à 450°C. L'auteur avance que les films obtenus à partir du premier système sont stables vis-à-vis des solutions aqueuses. Par contre, les films élaborés à partir du borazine sont instables en atmosphère humide.

Plus récemment encore, on peut citer les travaux de Le Gallet et coll.⁵⁹ sur l'élaboration de couches de BN sur du SiC par LPCVD d'un mélange (BCl_3 , NH_3 , H_2) à 800°C. Le film formé par le procédé est amorphe. Un traitement post-élaboration à 1300°C favorise la transformation du a-BN en h-BN.

Huang et coll.⁶⁵ utilise le même système BCl_3-NH_3 avec ou sans gaz vecteur pour déposer du BN sur substrat graphite. De même, le dépôt post-synthèse est amorphe. Sa conversion en h-BN nécessite un traitement à plus haute température (1800°C). Ce travail met par ailleurs, l'accent sur la difficulté d'obtenir un BN stœchiométrique.

En conclusion, on retrouve des résultats équivalents à ceux obtenus par CVD classique mais l'obtention se fait à plus basse température, ce qui représente déjà un avantage majeur.

c) Dépôt chimique en phase vapeur assistée d'un plasma (PE(A)CVD)

Ce procédé CVD assisté d'un plasma s'est également développé dans les années 80 et est peut-être le procédé CVD le plus utilisé actuellement pour l'obtention des films BN. Là encore, le procédé permet d'abaisser les températures de traitement par rapport à la CVD classique grâce à l'excitation des réactifs par des ions (créant un plasma).⁶⁶ Cette technique permet donc d'utiliser des substrats moins stables en température sans risque de dégradation. Le plus souvent, les films de h-BN sont obtenus par réaction entre un plasma d'azote en écoulement et de diborane (B_2H_6)^{67,68,69} ou de diméthylamine-borane⁶⁶ (précurseur moins toxique) sur différents substrats (silicium, quartz, verre...).

Les résultats publiés sur l'utilisation du mélange B_2H_6 / N_2 montrent que les couches obtenues présentent le plus souvent un mélange de phase (a-BN, h-BN et c-BN)^{67,68} et de fortes contaminations par l'oxygène, le carbone⁶⁷ et/ou l'hydrogène.⁶⁹

Bath et coll.⁶⁶ ont utilisé un système, diméthyl-borane et ammoniac pour réaliser des revêtements sur substrats InP à 320°C. Les analyses XPS des couches montrent des taux de carbone et d'oxygène relativement élevés ; 20% et 8 %, respectivement. Par ailleurs, les films souffrent d'une inhomogénéité du rapport N/B allant du 0,4 à 0,95.

Deb et coll.⁷⁰ ont étudié la réalisation des dépôts de BN sur des substrats silicium et quartz à partir d'un complexe de $BH_3.NH_3$ et de N_2 comme gaz vecteur. Le résultat est l'obtention d'un film contenant un mélange de phase ; c-BN (de 35-53 %) et h-BN.

Tous ces exemples, non exhaustifs montrent la difficulté d'obtenir des films BN homogènes en termes de cristallinité et de composition.

d) Dépôt chimique en phase vapeur utilisant un précurseur organométallique

On trouve peu de références^{71,72} utilisant la MOCVD pour l'élaboration de films BN. Le précurseur source de bore utilisé dans ce cas est le triéthyl de bore. Il est mentionné dans ces articles que le plus souvent, le BN obtenu est amorphe ou turbostratique.

En conclusion sur ces méthodes CVD, on note que la cristallinité du BN est médiocre et seul un traitement post-synthèse permet l'obtention de h-BN. Cependant, ce traitement post-synthèse impose l'utilisation de substrats résistants à hautes températures. Par ailleurs, il apparaît que l'utilisation de deux sources séparées pour les atomes de bore et d'azote pose le

problème du rapport des réactifs qu'il n'est pas facile d'optimiser. Enfin, on peut ajouter que l'appareillage est complexe et coûteux.⁷³

III.1.2- Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Ces procédés de dépôt physique en phase vapeur (ou PVD pour *Physical Vapor Deposition*) regroupent toutes les techniques qui mettent en œuvre des dépôts de films minces sous vide par condensation d'une phase vapeur du matériau sur le substrat. Le diagramme présenté sur le figure I-10 montre deux familles de procédés de dépôt PVD : par évaporation et par pulvérisation cathodique (*Sputtering Deposition*). La technique par évaporation consiste à évaporer une cible par chauffage électrique résistif. L'évaporation peut avoir lieu sous faisceau d'électrons (EBPVD pour *Electron Beam Physical Vapor Deposition*), sous faisceau d'ions (*Ion Beam Assisted Evaporation*) ou encore sous laser (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*). La technique de pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible par des ions, à arracher les ions de la cible et à les envoyer se déposer sur le substrat. On parle aussi de pulvérisation réactive (*Reactive Magnetron Sputtering*), dans ce cas, le film déposé est formé par réaction chimique entre le matériau de la cible et le gaz introduit dans la chambre à vide.

Ces méthodes sont plutôt étudiées dans l'objectif de préparer des films de BN cubique. Même si la littérature est moins fournie en articles sur la préparation de films BN par voie physique que par voie chimique, on trouve de nombreuses références sur ce sujet. Nous nous limiterons donc à citer quelques travaux types dans chaque domaine.

a) Dépôt Physique par Ion Beam Assisted Evaporation

Dans ce procédé, utilisé par Djouadi et coll.⁷⁴, par exemple, une cible pure de bore est utilisée avec l'azote comme gaz de réaction. Les films obtenus sont composés d'un mélange des différentes phases de BN.

D'autres travaux sur cette méthode, résumés dans la revue de d'Arya et d'Amico,⁴⁹ donnent des résultats intéressants. Cependant, les films produits renferment des quantités non négligeables d'impuretés, *i.e.* carbone et oxygène.

b) Dépôt Physique par Pulsed Laser Deposition

Par cette méthode, une cible de BN hexagonal est ablatée avec un laser sous atmosphère d'azote, d'argon ou un mélange. Les articles traitant de ce procédé rapportent tous

le dépôt préalable d'une sous couche sur le substrat pour augmenter l'adhésion du BN. Ainsi on trouve l'utilisation d'une sous couche de chrome⁷⁵ (plutôt toxique), de Titane ou TiN.⁷⁶ Cette étape supplémentaire représente un inconvénient important de la méthode.

c) Dépôt Physique par pulvérisation cathodique

De nombreux groupes ont travaillé sur le dépôt de films de BN par cette méthode.^{49,77} Cette méthode utilise également une cible de BN commerciale pur.

L'ensemble des travaux cités et utilisant les procédés par dépôt physique montre des inconvénients importants de ces méthodes. Premièrement, la structure du BN n'est pas clairement définie, on trouve la plus souvent un mélange de phases. Par ailleurs, il est très souvent mentionné un manque d'adhésion du BN sur le substrat imposant le dépôt préalable d'une sous couche. Enfin, les appareillages qui sont utilisés sont des équipements lourds et coûteux dans lesquels la taille et la forme du substrat sont fortement limitées.

III.1.3- Propriétés des films obtenus par les procédés phase vapeur et physique

Pour chacune des méthodes citées ci-dessus et les conditions opératoires, les couches de BN sont élaborées sous forme de films amorphes, polycristallins (hexagonal et beaucoup plus rarement cubique) ou présentant un mélange de phases.

La densité de ces films⁴⁹ varie entre 1,7-2,1 g.cm⁻³.

Nous avons vu que la composition chimique des couches est très dépendante de la technique utilisée et des conditions opératoires. Cependant, peu de références rapportent l'obtention de BN stœchiométrique et pur.

L'adhésion des films dépend là encore du substrat utilisé et de la technique. Par voie chimique en phase vapeur, l'adhésion de la couche au substrat est plutôt correcte.

a) Propriétés chimiques

Les films BN sont relativement inertes vis-à-vis des différentes solutions à l'exception de l'acide phosphorique à chaud⁷⁸. Le taux de dissolution du film est de 8 nm min⁻¹ dans une solution 1 : 1 d'acide phosphorique dans l'eau à 130°C, il est de 15 nm min⁻¹ dans l'acide phosphorique à 180°C. De même, les films peuvent être éliminés par traitement par plasma⁷⁹ CF₄-O₂ et le taux d'élimination dépend de la température d'élaboration.

b) Propriétés optiques

Le spectre IR des couches de BN déposées sur silicium montre 2 bandes d'absorptions. Une forte bande à 1400 cm^{-1} attribué au mode d'élongation et une autre plus petite à 800 cm^{-1} attribué au mode de déformation angulaire de la liaison B-N-B. L'élargissement et la position des bandes dépendent des conditions expérimentales.^{79,80}

Le *band gap* dépend essentiellement des paramètres expérimentaux et du rapport bore / azote. La valeur indiquée dans la littérature varie entre 3,3 et 6,2 eV, alors que l'indice de réfraction varie entre 2,8 et 1,5.

Pour les couches de BN stœchiométrique, elles sont transparentes. Mais l'augmentation du rapport bore / azote fait varier la couleur^{81,82} (jaune, brun foncé et dorée).

c) Propriétés électriques

Les couches de BN sont isolantes électriques. La résistivité électrique est $\sim 10^{17}\ \Omega\cdot\text{cm}$ à température ambiante et $10^{14}\ \Omega\cdot\text{cm}$ à 200°C .

III.1.4- Pyrolyse de polymères précéramiques (voie PDCs)

a) Généralités sur la voie PDCs

En conséquence de ce qui vient d'être mentionné sur les techniques classiques et la caractérisation des revêtements obtenus par ces différentes techniques, le développement d'une autre voie, plus simple à mettre en œuvre, aboutissant à des revêtements de bonne qualité chimique et cristalline et moins coûteuse est justifié. Le concept de "pyrolyse de polymères précéramiques", pour lequel la mise en forme du matériau est réalisée à l'état fondu ou liquide, propose une solution à une partie de ces difficultés et permet l'élaboration d'objets de formes complexes et très variées. Cette voie présente l'avantage du contrôle de la composition du précurseur de départ pour qu'il soit conforme avec celle de la céramique finale (en introduisant des hétéroatomes⁸³). De plus, cette voie permet de préparer des revêtements sur des surfaces ayant une géométrie irrégulière.⁸⁴ La voie PDCs a été mentionnée pour la première fois dans les années 60, par Chantrell et Popper⁸⁵, elle s'est développée dans les années 70 autour des fibres céramiques SiC^{86} et Si_3N_4 .⁸⁷ La méthode s'est ensuite étendue aux matériaux dans un large domaine de composition et de formes telles que des mousses, des membranes ou encore des revêtements. Ainsi, à la fin des années 80, apparaissent dans la littérature les premiers travaux sur la préparation de revêtements

céramiques non oxydes obtenus par voie PDCs. Les premiers systèmes développés sont à base de carbure ($\text{SiC}^{88,89}$) et de nitrure ($\text{Si}_3\text{N}_4^{90}$ et $\text{BN}^{91,92,93}$).

La réalisation de revêtements céramiques par la voie PDCs nécessite au préalable la synthèse d'un polymère précéramique à partir de monomères ou précurseurs moléculaires contenant les éléments attendus dans la céramique finale. Ce polymère fusible ou soluble sera ensuite déposé (pur ou solubilisé dans un solvant approprié) par *dip-* ou *spray-coating*. Ensuite un traitement sous gaz inerte ou réactif permettra la conversion polymère-céramique. Cependant, le problème majeur auquel on peut être confronté est le retrait volumique (*shrinkage*) provenant du départ des produits dus à l'avancement de la réticulation des espèces précéramiques pendant le traitement thermique haute température. Pour contrecarrer ce problème, il existe des solutions simples qui consistent à incorporer des charges dans la matrice céramique.

Le procédé PDCs permet donc d'accéder à des produits de très haute pureté, ayant une distribution homogène des éléments même à l'échelle atomique et permettant d'avoir une microstructure contrôlable à des températures relativement basses.⁹⁴ Par ailleurs, le choix judicieux du précurseur de départ (commercial ou synthétisé) contenant l'ensemble des éléments souhaités dans le matériau final permet de préparer des céramiques aux compositions complexes.

Enfin, on peut citer deux autres avantages de la méthode PDCs par rapport aux voies CVD et PVD pour la préparation des revêtements céramiques ; la possibilité de réaliser facilement des revêtements épais et la possibilité d'intégrer au dépôt des renforts particuliers ; nano objets durs, colorés ou présentant des propriétés particulières.

Le schéma ci dessous illustre la séquence réactionnelle pour passer du monomère à la céramique finale.

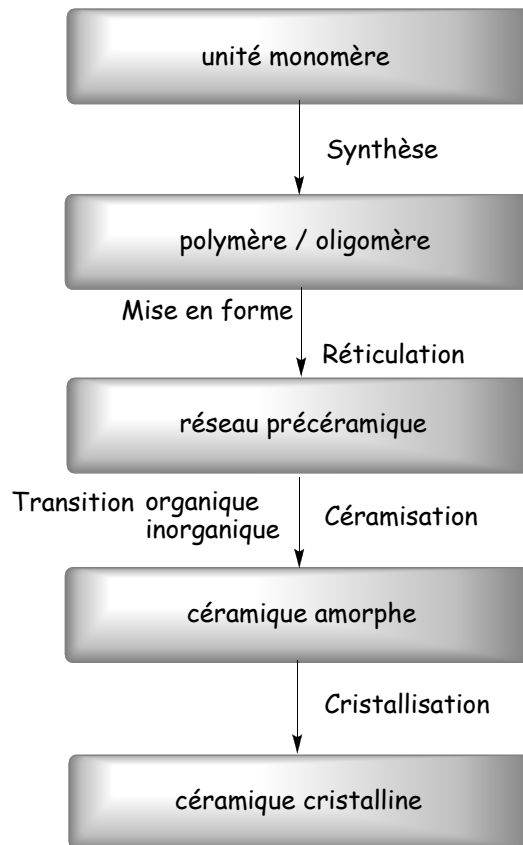


Figure I-11. Séquence réactionnelle représentant la transformation du monomère en céramique.

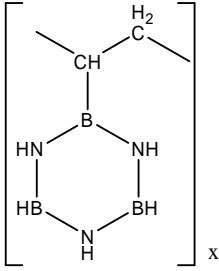
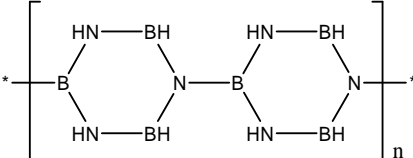
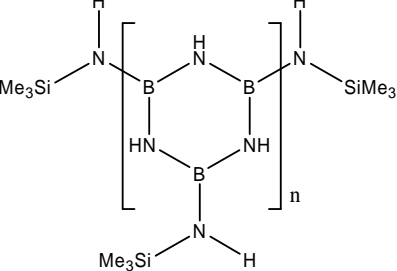
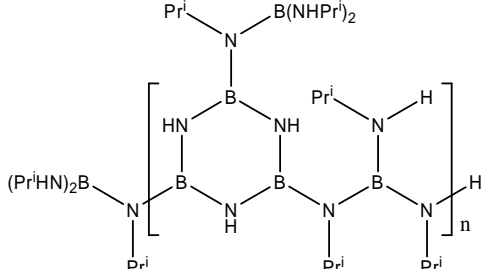
b) les revêtements BN par la voie PDCs

Les premiers travaux concernant les revêtements BN datent du tout début des années 90 et concernent essentiellement le revêtement de fibres ; fibres de carbone, de carbure de silicium et d'oxyde. L'idée dans ce cas est d'éviter le déchaussement des fibres dans la matrice et de réduire la propagation des fissures dans le réseau composite au moyen d'une interface. Par ailleurs, le revêtement de fibres permet de créer une barrière de diffusion entre la fibre et la matrice et ainsi de prévenir les réactions chimiques entre les différents matériaux à hautes températures.

D'autres études plus rares présentent des travaux sur le revêtement de poudres d'oxydes métalliques et de substrats plans de Si@SiO₂ ou de graphite.

Le chapitre suivant présente de façon chronologique les différents travaux dédiés à la préparation de revêtements de nitrure de bore par voie PDCs. Le tableau I-3 donne également un résumé des différents précurseurs utilisés dans toutes ces études.

Tableau I-3. Polymères (ou précurseurs) cités dans la littérature pour la préparation de revêtements de h-BN.

Nom	Structure	Référence
Dibromoborane-dimethyl sulfide	$(\text{CH}_3)_2\text{S.BHBr}_2$	95
Poly(vinylborazine)		97
Polyborazilène (PBN)		96, 97, 99
Oligomère du (trimethylsilyl)amino-borazine		92, 93, 98
Tris(methylamino)borane	$\text{B}(\text{NHMe})_3$	102
Poly(boryl)borazine		103

Le premier exemple de la littérature fut donné par Sneddon et coll.⁹⁵ et utilise une voie non conventionnelle utilisant $(\text{CH}_3)_2\text{S.BHBr}_2$ comme précurseur de BN pour le revêtement de fibres. En faisant varier la concentration du précurseur dans la solution de CH_2Cl_2 et après un traitement thermique sous ammoniac à 1000°C , des films de BN de 0,1 à 2,5 μm peuvent être obtenus sur des fibres de $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ ou de SiC.

D'autres travaux, toujours réalisés par l'équipe de Sneddon⁹⁷, montrent la possibilité d'utiliser une solution de poly(vinylborazine) (Figure I-12) ou de polyborazilène dans le glyme pour revêtir des fibres (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 ou C). Un traitement thermique sous

atmosphère d'argon ou d'ammoniac à 900°C conduit à des dépôts uniformes de 0,2 à 0,4 µm. Cette classe de polymère basée sur le borazine comme motif monomère devient alors la plus utilisée pour la préparation des revêtements BN. Cependant, il est important de noter que l'ensemble des travaux mentionnés ci-dessus ne rapporte aucune donnée structurale permettant de confirmer l'état cristallin de la céramique ainsi obtenue. Par ailleurs les analyses chimiques montrent la présence des éléments carbone et oxygène résiduels au sein de la céramique.

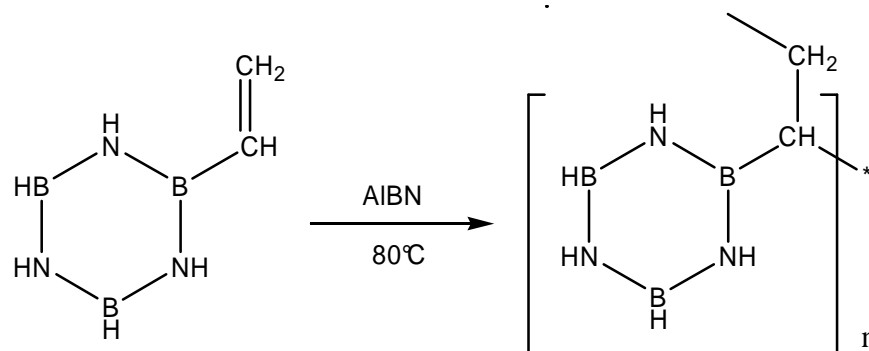


Figure I-12. Polycondensation du vinylborazine.

Dans le même temps, Paciorek et coll.⁹² rapporte la préparation (Figure I-13) et l'utilisation d'un oligomère dérivé du (triméthylsilyl)amino-borazine, particulièrement adapté à la mise en forme. Des films de BN de 0,02 µm d'épaisseur sont obtenus sur des fibres de carbone. Cependant, là non plus il n'y a pas de donnée sur la composition chimique du revêtement BN.

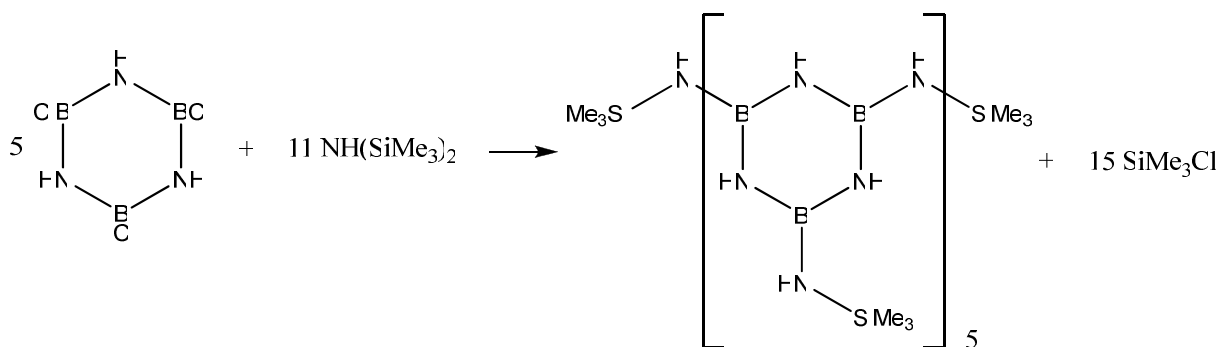


Figure I-13. Préparation de l'oligomère dérivé du (triméthylsilyl)amino-borazine.

Ce précurseur oligomère a également été utilisé par Paine⁹³ pour revêtir des poudres d'oxyde métalliques. Dans cet exemple, le polymère solide peut être utilisé à l'état fondu pour la préparation. Ils ont réussi à élaborer des films de BN / MgO à 1200°C. Ces films sont bien

adhérents au substrat. La figure I-14 présente les différentes étapes de la synthèse du polymère.

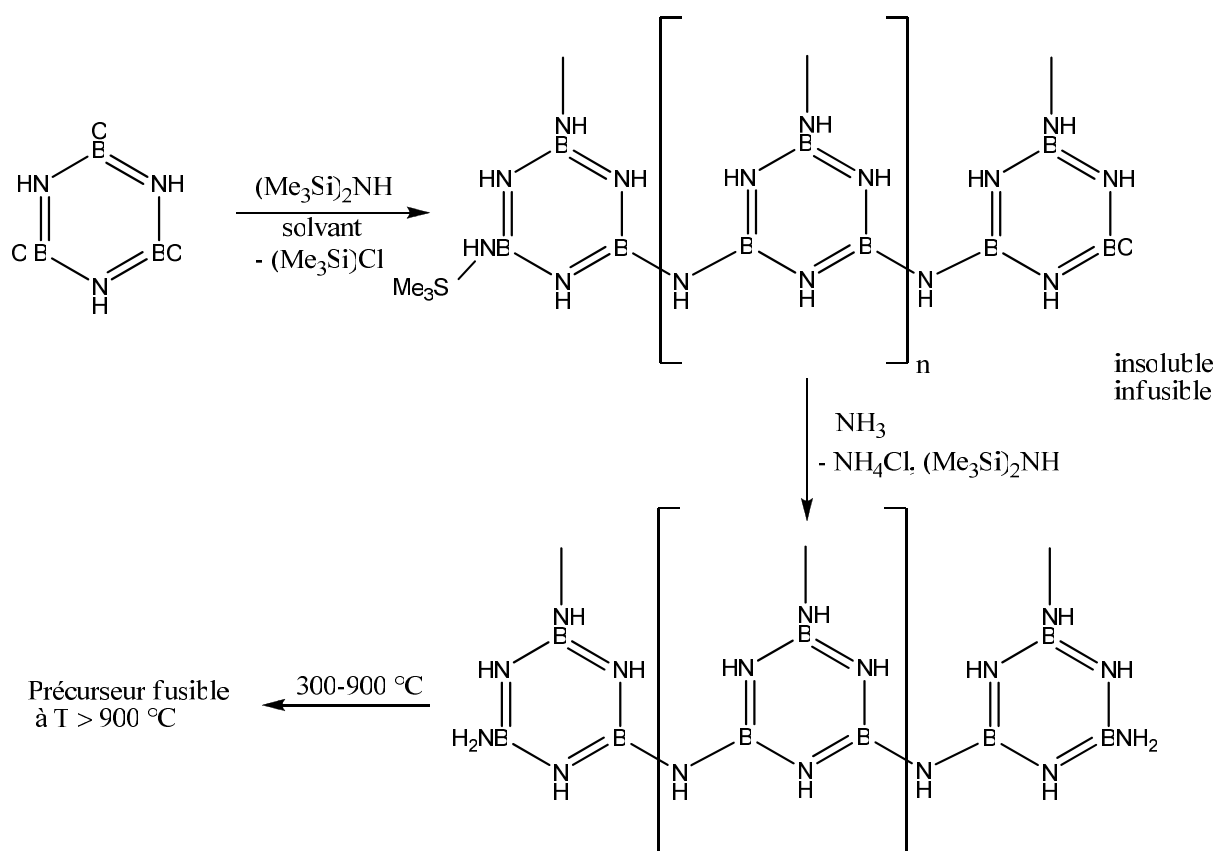


Figure I-14. Les différentes étapes de la synthèse du polymère.

D'autres travaux utilisant le même précurseur prouvent la possibilité d'obtenir des couches beaucoup plus épaisses de l'ordre de $200\ \mu\text{m}$.⁹⁸ Le polymère traité à 1200 °C sous N_2 fond et forme une couche de h-BN sur des substrats de type MgO , TiO_2 et Al_2O_3 . Cette couche adhère bien à la surface. Cependant les mêmes traitements n'ont pas abouti sur des surfaces de types SiO_2 , alors un traitement de la surface de la silice par une couche d'oxyde de titane la rend adhérente. Ceci souligne l'importance de la chimie de surface de la céramique sur le mouillage et l'adhésion d'une autre céramique.

D'autres travaux menés simultanément dans plusieurs groupes utilisent le polyborazilène (PBN) comme précurseur de BN. Ce polymère est obtenu par polycondensation du borazine sous pression en température. En fonction des paramètres de polycondensation (température et durée) le PBN peut être obtenu liquide (plus ou moins visqueux) ou solide. Le PBN solide peut alors être solubilisé dans différents solvants puis déposé sur un substrat approprié par spin-coating. Grâce à sa solubilité, sa faible température

de décomposition, son bon rendement céramique et chimique, le polyborazilène qui ne subit qu'une très faible réorganisation durant la céramisation semble être un précurseur idéal.

Dans ce contexte, Chan et coll.⁹⁹ ont été les premiers à publier la préparation de dépôts BN sur substrats silicium en utilisant le PBN. Des films de bonne qualité morphologique ont été obtenus par *spin-coating* de solutions à 5% de polyborazilène dans un solvant de type glycol éther suivi d'un traitement thermique jusqu'à 900°C sous vide sur des substrats silicium. L'épaisseur des films obtenus est de l'ordre de 1000 Å. Pour des solutions plus concentrées, les couches céramiques commencent à présenter des fissures. A des plus hautes températures, la couche native d'oxyde de silicium commence à réagir. Par ellipsométrie, l'épaisseur du film est estimé à 950 Å avec un indice de réfraction de ~ 1.67. Cette valeur paraît juste car comprise entre celle obtenue sur le monomère borazine (1,39)¹⁰⁰ et celle couramment rapportée pour le h-BN (1,9).¹⁰¹

La composition chimique des films de BN proposés par Chan et coll. est $B_{1,00}N_{0,73}O_{0,21}H_{0,21}$. Cette formule indique un rapport N/B égal à 0,73 ainsi que la présence d'oxygène et d'hydrogène résiduels. Enfin, ces films présentent un aspect homogène.

Ensuite, plusieurs articles émanant d'un groupe coréen,⁹⁶ proposent encore l'utilisation du PBN pour préparer des films de BN sur substrats Si@SiO₂. Le PBN est solubilisé dans le tétrahydrofurane pour obtenir des concentrations allant de 10 à 30% en masse. La solution est alors déposée par *spin-coating* et le film est pyrolysé sous argon à 900°C ou 1100°C. Les revêtements céramiques ainsi obtenus présentent des épaisseurs de 0,15 à 2 µm. L'observation de la surface des différentes couches montre des morphologies lisses avec quelques rugosités de surface provenant du dégagement de l'hydrogène lors de la pyrolyse. Cependant, la qualité cristalline des couches reste médiocre puisque les diffractogrammes RX (Figure I-15) des 2 échantillons traités à 900°C et 1100°C montrent des signaux très larges caractéristiques d'un nitrure de bore très peu cristallisé.

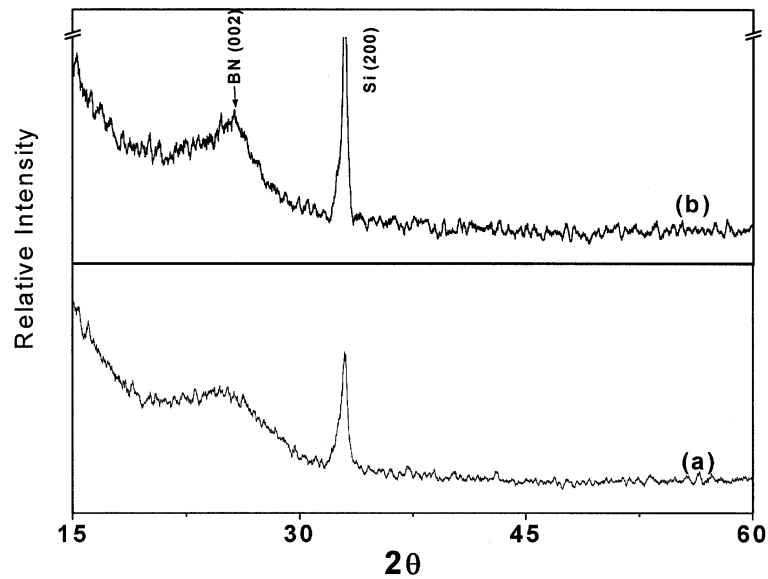


Figure I-15. Diffractogrammes de RX de films BN préparés à (a)- 900°C et (b)- 1100°C.

Enfin, là encore, l'analyse chimique montre que la composition du revêtement n'est pas stœchiométrique puisque le rapport N/B est donné égal à 0,75.

Pour terminer cette revue des dépôts BN par voie PDCs, on peut citer deux derniers articles proposés par notre groupe et concernant la préparation de revêtement BN sur substrat graphite à partir de précurseurs moins courants de type aminoborane¹⁰² et poly(boryl)borazine¹⁰³ en solution organique. Dans les deux cas, les revêtements élaborés sont très épais, présentant un manque d'adhésion au substrat et de nombreuses fissures.

Conclusion

En conclusion, les propriétés du nitrure de bore hexagonal, en termes particuliers de résistance chimique et thermique et de caractère semi-conducteur expliquent l'intérêt qu'il y aurait à disposer de films minces de nitrure de bore pour des applications en électronique ou en micromécanique. Cependant les différentes voies d'élaboration classiques (chimique ou physique en phase vapeur) citées dans la littérature ne permettent pas d'obtenir des revêtements de qualité chimique ou cristalline satisfaisantes ou bien a un coût très élevé. Dans ce contexte, nous allons orienter nos recherches sur une autre méthode d'élaboration ; la voie polymère (PDCs). Les derniers travaux rapportés sur l'élaboration de revêtements de h-BN par cette voie montrent la possibilité de préparer des revêtements BN assez facilement. Cependant, le rapport N/B est toujours inférieur à 1 et la morphologie pas toujours correcte. Nous allons donc nous attacher à la préparation de films BN stœchiométriques. Par ailleurs, de nombreuses applications nécessiteraient l'utilisation de substrats métalliques qui n'ont jamais été utilisés avec la voie PDCs. Un vrai challenge alors serait de pouvoir revêtir des métaux d'une couche épaisse et homogène de h-BN stœchiométrique et cristallisé.

Chapitre 2

ETUDE DE FAISABILITE

CHAPITRE 2 : ETUDE DE FAISABILITE

Introduction

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence la pertinence de l'utilisation de la voie PDCs pour la réalisation de revêtements de nitrure de bore hexagonal. Pour démarrer cette étude de faisabilité, nous avons pris en compte deux points importants concernant le choix du précurseur d'une part et celui du substrat d'autre part. Concernant le précurseur de BN, nous avons porté notre choix sur une famille de précurseur bien connue au laboratoire ; celle des aminoborazines puisque c'est le précurseur de référence pour la production de fibres de BN de hautes performances.¹⁰⁴ Concernant le choix du substrat, nous nous sommes tout d'abord intéressés au graphite qui présente plusieurs avantages. Possédant une température de fusion de 3500°C (sous atmosphère inerte), le graphite peut supporter les températures élevées nécessaires à la cristallisation du précurseur précéramique qui sera utilisé. Par ailleurs, son coefficient de dilatation est proche de celui de h-BN. Ensuite, ces deux matériaux sont inertes l'un vis-à-vis de l'autre, ne donnant pas lieu à des réactions chimiques aux températures de l'étude. Enfin, l'analogie structurale qui existe entre les deux matériaux ne peut être que bénéfique à la réalisation des revêtements recherchés.

La première partie de cette étude sera donc consacrée à la préparation de films minces de nitrure de bore sur substrat graphite. Ensuite, nous envisagerons de modifier la nature du substrat et la famille de précurseur. Enfin, une étude sera menée sur la préparation de films de BN sur quartz, ce travail nous permettra d'utiliser une technique de caractérisation optique plutôt inhabituelle ; la spectroscopie *m-lines* qui permet de remonter à l'épaisseur de la couche et à l'indice de réfraction du matériau déposé.

L'utilisation de substrats de différentes natures chimiques et présentant des états de surface différents permettra de faire ressortir l'importance de la morphologie de surface sur l'adhésion du revêtement BN.

I- Revêtements BN sur substrat graphite – Partie Expérimentale

I.1. Présentation des substrats

Deux qualités de graphite commercial (Carbone Lorraine) ont été utilisées pour la réalisation des substrats plans ; type CX2120 et type CX2191. Les caractéristiques de ces deux qualités sont résumées dans le tableau II-1.

Tableau II-1. Caractéristiques fabriquant des deux qualités de graphite utilisées

	Densité (g. cm ⁻³)	Taille des grains (μm)	Résistivité (μΩ.cm)	Porosité (%)
CX2120	1,85	8	1645	7
CX2191	1,75	16	1170	12

Les substrats sont découpés avec une scie à fil diamanté en rectangles de 4 cm², puis polis à la polisseuse mécanique sur des disques de SiC de granulométrie croissante (180 à 4000). Enfin, les substrats sont polis miroir à l'aide d'un feutre satin et d'un liquide diamanté. Les images MEB à faible grandissement obtenues sur chacune des deux qualités de graphite, et présentées sur la figure II-1, montrent une différence de morphologie de surface. On observe, en effet, plus de petites cavités sur l'échantillon Cg CX2120 et à l'inverse des anfractuosités moins nombreuses mais plus marquées sur l'échantillon Cg CX2191.

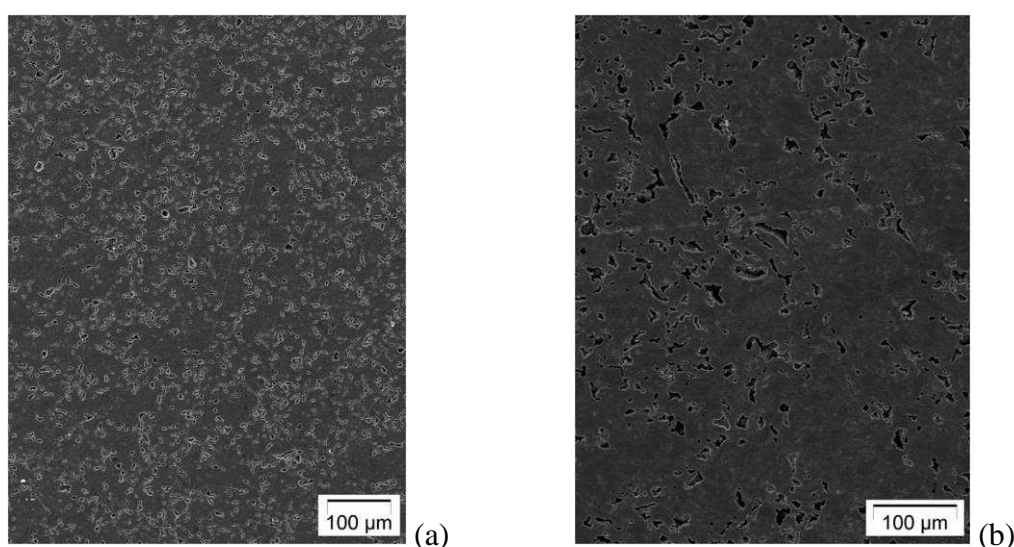


Figure II-1. Images MEB de la surface des substrats graphites polis miroir (a) CX2120 et (b) et CX2191.

L'observation par AFM (Figure II-2) a été réalisée sur l'échantillon CX2120, on note comme en MEB la présence de nombreuses anfractuosités.

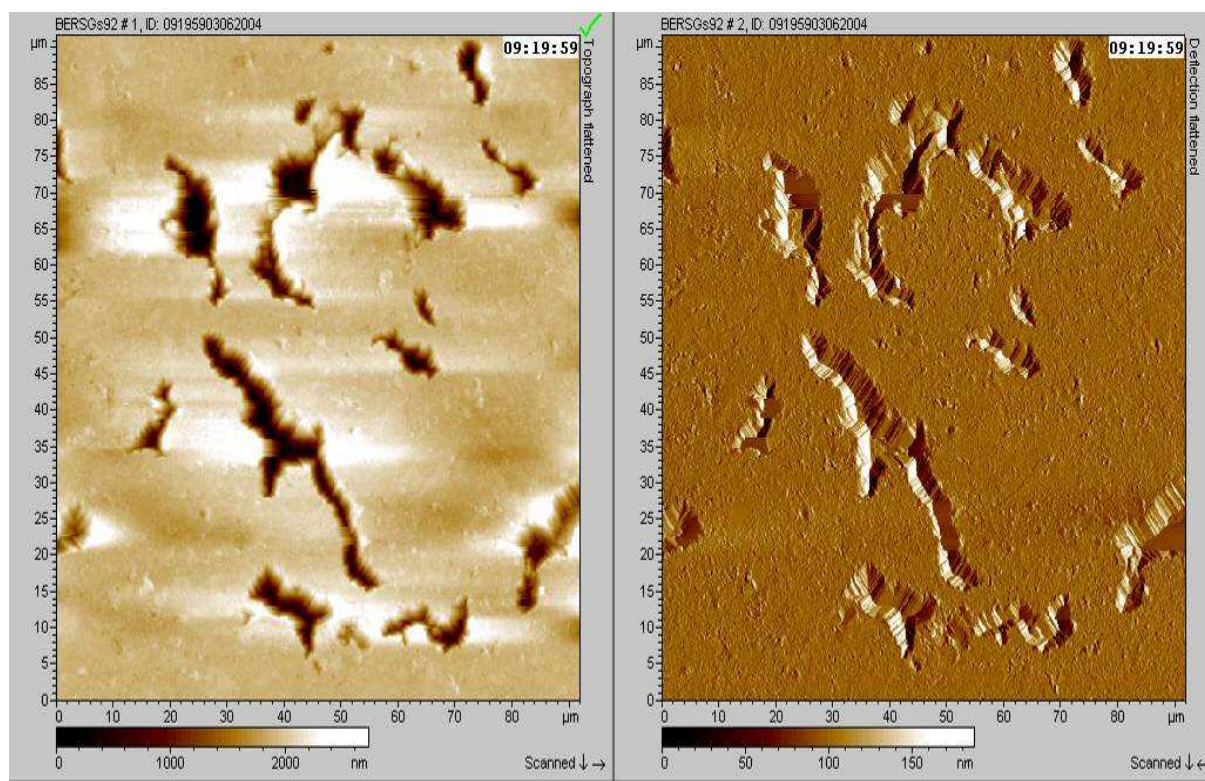


Figure II-2. Images AFM de la surface d'un substrat graphite CX2120 poli miroir (a) image réelle et (b) image de déflexion.

I.2. Présentation du précurseur "poly(alkylamino)borazine"

Les poly(alkylamino)borazines et plus précisément le dérivé méthylé de cette famille, *i.e.* le poly(triméthylamino)borazine (pMAB) est connu et utilisé pour sa bonne aptitude à la mise en forme. En effet, il a été démontré dans des études précédentes menées au laboratoire que ce précurseur est un candidat de tout premier choix pour la fabrication de fibres de BN¹⁰⁵ de hautes performances et de BN mésoporeux¹⁰⁶, formes de matériau complexes qui nécessitent l'utilisation d'un précurseur possédant des grandes aptitudes à la mise en forme.

I-2-1. Synthèse

Le pMAB est préparé par thermolyse contrôlée du MAB [2,4,6-tri(méthylamino) borazine] dans un réacteur spécifique permettant un contrôle en continu de la température, de la pression et du débit du gaz d'argon sous agitation mécanique. Le protocole de synthèse consiste en une succession de paliers de température de durée variable, allant de 110°C et

jusqu'à 170°C. La synthèse du pMAB est donc connue, cependant, en fonction des conditions de polycondensation (température, durée, profil de montée en température) le polymère élaboré peut avoir des caractéristiques bien différentes.

La première étape de synthèse du polymère est donc l'obtention de son monomère : le MAB. Il est synthétisé par réaction entre le 2,4,6-tri(chloro)borazine (TCB) et un excès de méthylamine, à froid (-50°C). Le schéma réactionnel est décrit ci-dessous.

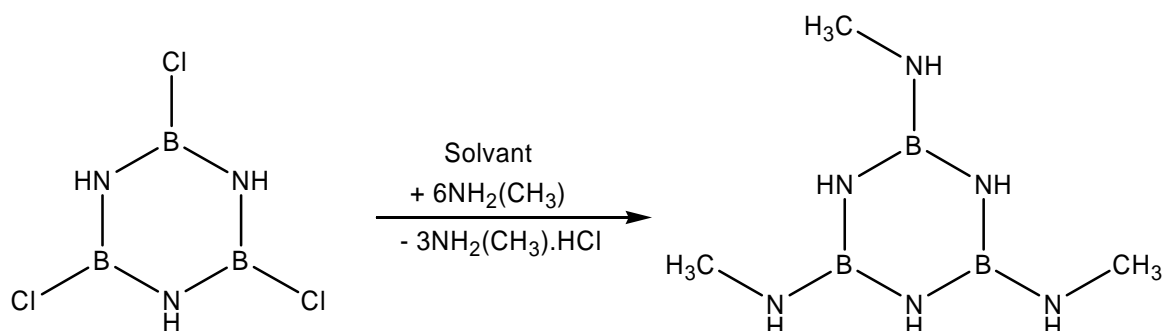


Figure II-3. Synthèse du 2,4,6-tri(méthylamino)borazine (MAB)

Lors de son chauffage, le MAB polycondense pour donner un polymère dans lequel les cycles boraziniques sont majoritairement liés par des ponts méthylamino.

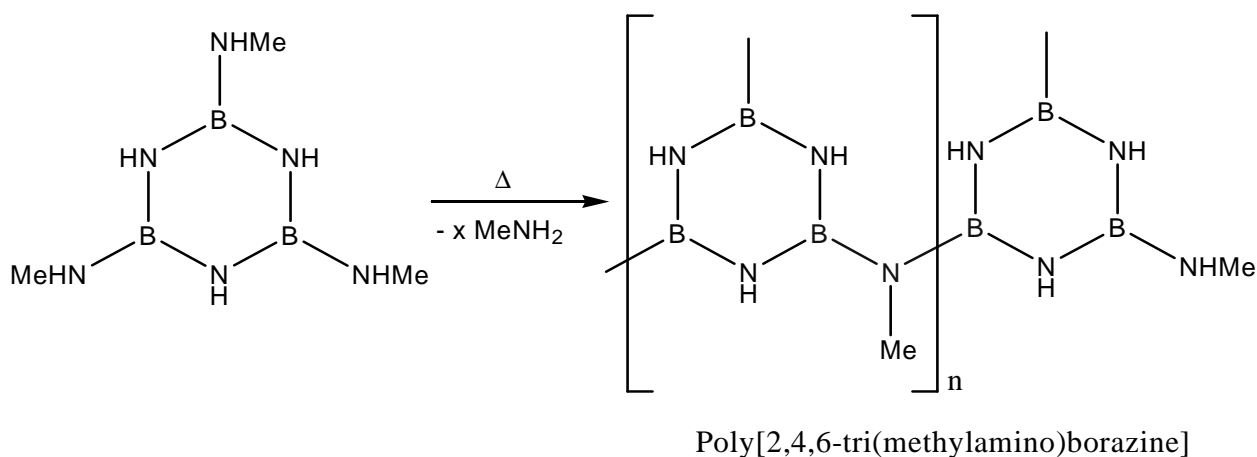


Figure II-4. Préparation du poly-tri(méthylamino)borazine (pMAB).

I-2-2. Caractérisation

Les analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et infrarouge à transformation de fourrier (FTIR) réalisées sur le composé polymère sont en parfait accord avec les données citées dans la littérature.¹⁰⁷

On a présenté sur la figure II-5, le spectre RMN ^1H du polymère. On distingue sur ce spectre un massif de pics très complexe qui s'étend de 2,3 à 2,8 ppm environ et qui regroupe l'ensemble des signaux relatifs aux protons des différents groupements méthyles (terminaux + ponts) présents dans le polymère. Les protons portés par les atomes d'azote cycliques sont caractérisés par des massifs situés entre 1,8 à 4,0 ppm environ. On distingue également un petit signal relatif aux protons portés par les atomes d'azote des groupements amino (à 1,76 ppm).

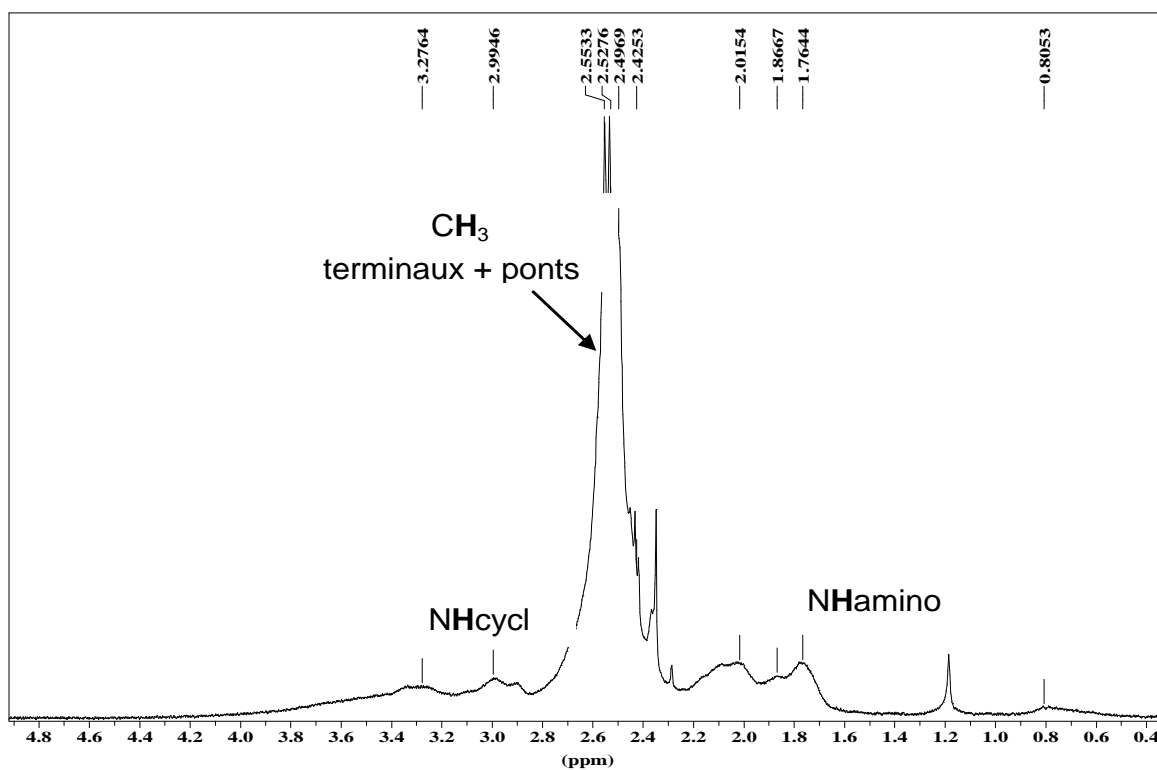


Figure II.5 : Spectre RMN ^1H du pMAB

Le spectre FTIR, représenté sur la figure II-6 montre toutes les bandes caractéristiques du pMAB¹⁰⁷ : 3427 (ν_{NH}) ; 2941, 2894 (ν_{CH_3}) ; 1452 (ν_{BN}) ; 1182 (ν_{CN}) ; 697-684 (δ_{BN} cyclique).

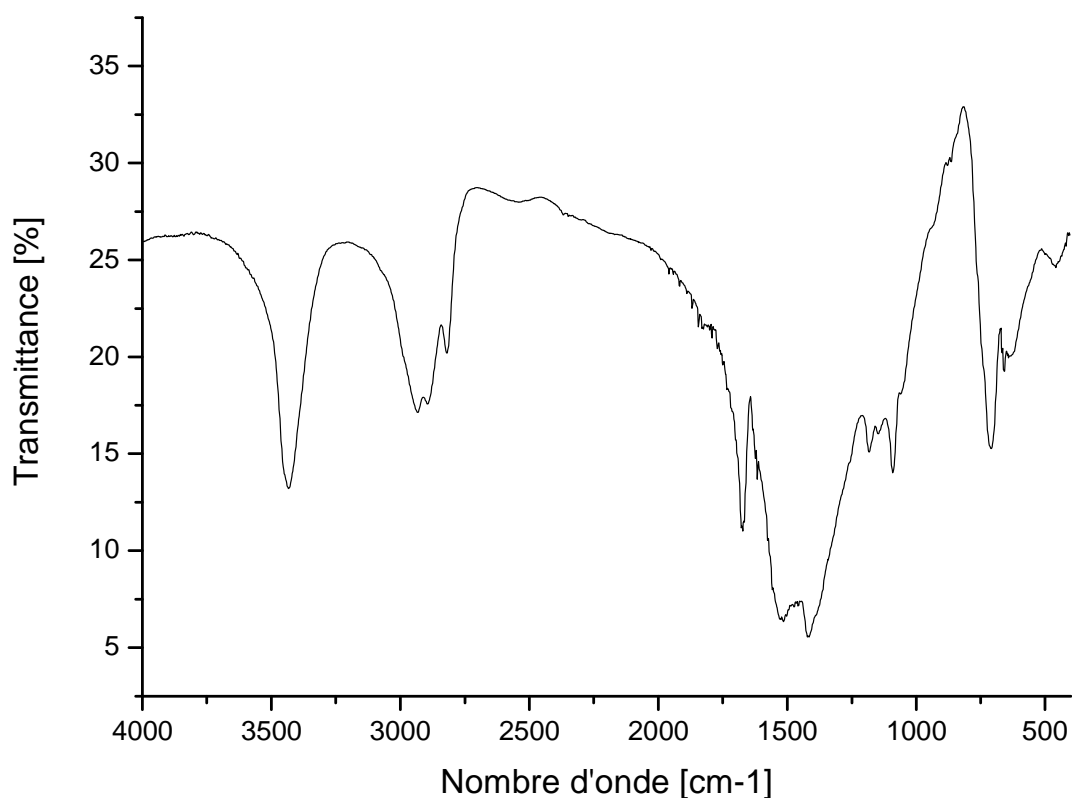


Figure II-6. Spectre FTIR du pMAB (pastille de KBr).

L'analyse élémentaire réalisée sur le pMAB permet de donner la formule chimique suivante : $\mathbf{B}_{1.00}\mathbf{N}_{1.52}\mathbf{C}_{0.68}\mathbf{H}_{3.10}$. La proportion des éléments est bien représentative de la structure du polymère proposée dans la littérature.¹⁰⁸ On note la présence non négligeable de carbone au sein du polymère, ce qui aura deux conséquences. La première est que le polymère est soluble dans la plupart des solvants organiques, grâce à la présence de ces groupements carbonés qui diminue sa nucléarité et donc augmente son caractère soluble. En revanche, la présence de ces groupements carbonés va avoir pour seconde conséquence de diminuer le rendement céramique du polymère. En effet, une analyse thermogravimétrique (Figure II-7) effectuée sur le polymère sous NH_3 à 1400°C donne une valeur de perte de masse de 46,9% et donc un rendement céramique de 53,1 %.

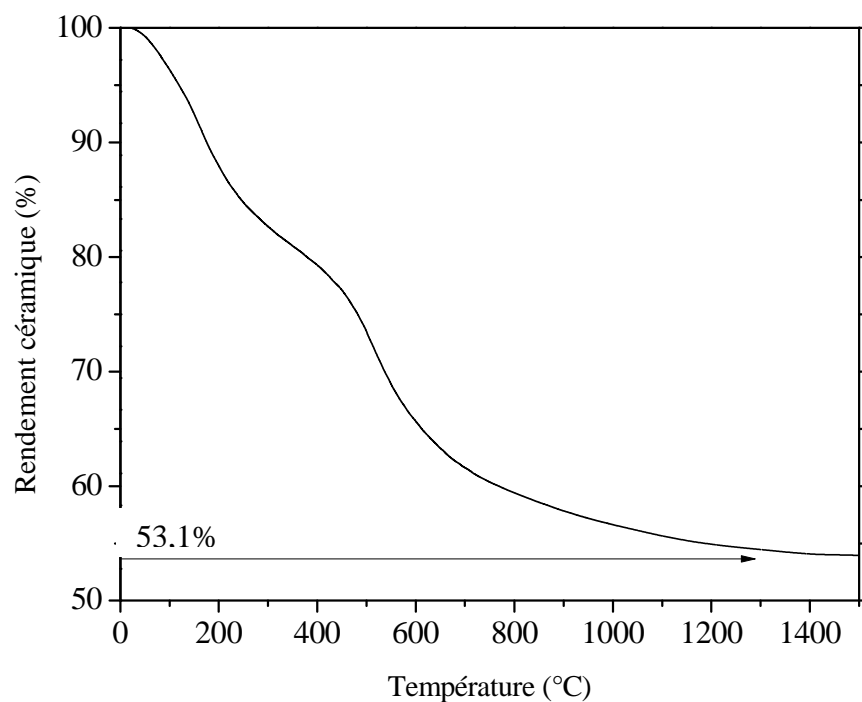


Figure II-7. Courbe ATG du pMAB sous NH_3 .

En plus de sa solubilité, le pMAB est un polymère fusible. Sa température de transition vitreuse (T_g) déterminée par analyse DSC est de 60°C .

I-2-3. Partie expérimentale

La polycondensation du pMAB est réalisée dans un réacteur automatisé selon un programme de température déterminé au laboratoire.¹⁰⁷ La montée en température se fait par palier jusqu'à la température finale de 170°C . La durée totale du programme est de 10h.

I.3. Présentation des paramètres d'élaboration des revêtements

Nous avons agi sur plusieurs paramètres pour élaborer les premiers revêtements et pouvoir donner une première tendance. Les deux principaux paramètres étudiés sont le solvant et la concentration du polymère dans le solvant. Ensuite, nous avons utilisé pour la réalisation des revêtements deux techniques de dépôts : le dépôt "simple" à la pipette et le *dip-coating*.

I-3-1. Le solvant.

Le pMAB est un précurseur soluble dans les solvants polaires. Sa solubilité dépend de son taux de réticulation et du type du solvant utilisé. Ici, nous avons utilisé le toluène et le

dichlorométhane. Dans le toluène, le polymère est bien soluble, il reste, cependant, une infime partie non soluble qui est retirée de la solution par filtration. Dans le dichlorométhane, le polymère est parfaitement soluble et est donc utilisé sans étape supplémentaire. Les solutions sont utilisées directement pour élaborer les revêtements.

Tableau II.2. Points d'ébullition du toluène et du dichlorométhane

Solvant	Température d'ébullition
Toluène	110,6°C
Dichlorométhane	40°C

I-3-2. La concentration du précurseur

Des solutions de pMAB à différentes concentrations massiques dans le toluène et le dichlorométhane ont été préparées pour être déposées sur le substrat.

On peut penser que si la concentration massique est trop importante, le dépôt sera épais et risque ainsi, de craquer au cours de la céramisation. Par contre si la concentration est trop faible, il y a un risque pour que le dépôt ne soit pas continu. Nous nous sommes donc appuyés sur des résultats cités dans la littérature pour prendre nos valeurs de référence à savoir 5, 10 et 20% en masse de précurseur dans le solvant.

(1) Sneddon et coll.¹⁰⁹ utilise des solutions à 7% et 18% massique de précurseur dans CH₂Cl₂.

(2) Paciorek et coll.⁹² utilise des solutions à 5,9% et 10,4% massique de précurseur dans benzène/hexane.

(3) Kim et coll.^{110,111} utilise des solutions de précurseur variant de 10 à 30% massique de précurseur dans THF.

I-3-3. La Méthode de dépôt : le *dip-coating*

Il existe plusieurs procédés de dépôt en phase liquide qui vont dépendre de la forme et des dimensions du substrat utilisé, on peut citer ; le *spin-coating*, le *meniscus-coating*, le *drain-coating* et le *dip-coating*. les avantages de chacune de ces méthodes sont détaillés dans les ouvrages cités en référence.^{112,113}

La méthode de trempage-tirage ou *dip-coating* est particulièrement bien adaptée à la réalisation de revêtement sur nos substrats ayant une surface plane, car elle permet le dépôt de

films très homogènes sur des substrats de différentes tailles. En plus, cette méthode permet d'ajuster la microstructure (porosité, cristallinité ...) des dépôts et d'en contrôler l'épaisseur.¹¹⁴

a) Principe

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante et contrôlée. Notons qu'elle permet le dépôt sur les deux faces du substrat. Dans certains cas de notre étude et surtout sur quelques échantillons de verre on aura au préalable protégé une des deux faces par un ruban adhésif afin de la laisser intacte (après enlèvement du ruban).

La physique du procédé de *dip-coating* a été largement étudiée par Brinker¹¹⁴ et Scherer¹¹⁵ pour les dépôts *sol-gel*. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie de la solution du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé.

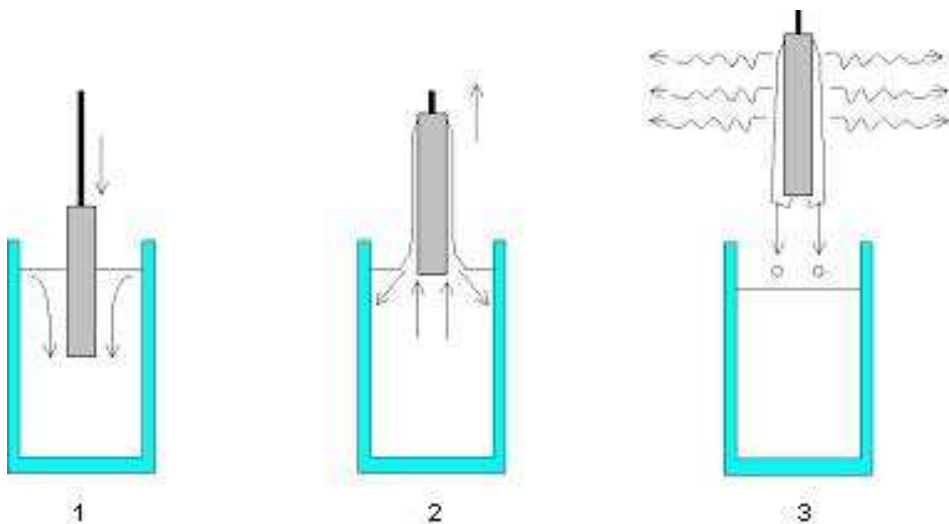


Figure II-8. Schéma présentant le procédé de dépôt par *dip-coating* ; 1. Immersion, 2. Début de tirage et 3. Dépôt et drainage.

Etant donné que l'ensemble des précurseurs BN utilisés sont sensibles à l'hydrolyse, le *dip-coater* est installé dans une boîte à gants très performante permettant de travailler à des atmosphères ayant des taux d'humidité et d'oxygène inférieurs à 0,1 ppm.

b) Paramètres de dépôt

On distingue deux types de paramètres qui peuvent influencer les caractéristiques des dépôts obtenus :

- ♦ Les paramètres liés à la solution : viscosité, tension de surface, densité...
- ♦ Les paramètres physiques liés à l'appareillage de tirage qui consistent essentiellement en la vitesse de tirage. Cette dernière doit être bien régulée pour éviter l'apparition de vaguelettes en surface se répercutant sous forme de stries sur le film. D'une façon générale, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces paramètres par la relation suivante:

$$\text{épaisseur} \propto \left[\frac{\text{viscosité} \times \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right]^{1/2}$$

Si la viscosité et la densité de la solution restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Une étude plus complète de l'influence de ces facteurs sur l'épaisseur du dépôt a été menée par Brinker et Scriven.¹¹⁶

I.4. Présentation du protocole d'élaboration et des méthodes de caractérisation des revêtements

Pour assurer une déshydratation complète des substrats graphite, ils sont traités sous vide à 500°C pendant 5h puis stockés sous argon.

Les dépôts de BN sur graphite sont réalisés à partir des solutions de pMAB dans différents solvants (toluène et dichlorométhane) à différentes concentrations par dépôt "simple" à la pipette ou *dip-coating*. Après la réalisation du dépôt dans une boîte à gants, les échantillons sont ensuite placés dans des nacelles en céramique (alumine, graphite ...) et sont transférés, toujours sous atmosphère inerte, vers un four pour subir un traitement thermique allant jusqu'à 1000°C sous ammoniac pour réaliser l'étape d'ammonolyse (libération des espèces volatiles d'amines par réaction entre l'ammoniac et les espèces carbonées du polymère) et contribuer à la réticulation du polymère. Ainsi, la couche devient exempte de carbone. Ensuite, l'échantillon est traité à 1800°C pour l'étape finale de céramisation ce qui aboutit à former une couche de BN hexagonal sur le substrat.

Dans le cas des solutions de pMAB dans le toluène, une montée lente (50°C/h) en température jusqu'à 110°C est nécessaire pour éviter une évaporation trop rapide du solvant.

Ce qui entrainerait la formation de bulles et affecterait la qualité des dépôts. Au contraire, un chauffage lent permet une meilleure réticulation du polymère et par conséquent, une stabilisation de la couche polymère la rendant plus homogène. Dans le cas des solutions de pMAB dans le dichlorométhane, cette vitesse est encore réduite (20°C/h) en relation avec la température d'ébullition basse du solvant (cf Tableau II-2).

La première caractérisation des revêtements est morphologique. C'est une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM). Elle permet de juger la qualité des dépôts en termes de rugosité, d'homogénéité, de présence de défauts...

Ensuite, une caractérisation structurale par DRX, IR et Raman pourra être réalisée pour jauger le taux de cristallinité des dépôts BN. Des analyses supplémentaires par MET (Microscopie Électronique en Transmission) pourront être également effectuées pour confirmer les précédents résultats.

Enfin, une analyse chimique par EDX ou XPS permettra de remonter à la composition chimique des revêtements.

II- Revêtements BN sur substrat graphite – Résultats & Discussion

II.1. Etude de l'effet du solvant et de la concentration du polymère

II.1.1. Analyse morphologique (MEB + AFM)

Comme nous venons de le mentionner dans l'introduction de cette partie, les deux premières variables étudiées sont le solvant et la concentration du précurseur. Par ailleurs, il faut ajouter que la première série d'essais à été réalisée par un dépôt "simple" à la pipette (soit ~ 0,15 ml). Les solutions de pMAB dans le toluène et le dichlorométhane ont été préparées à 5, 10 et 20% en masse et déposées sur des substrats de CX2120.

Les photos MEB obtenues sur les échantillons TOL5%, TOL10% et TOL20% montrant l'aspect des surfaces sont présentées respectivement sur les figures II-9, II-10 et II-11.

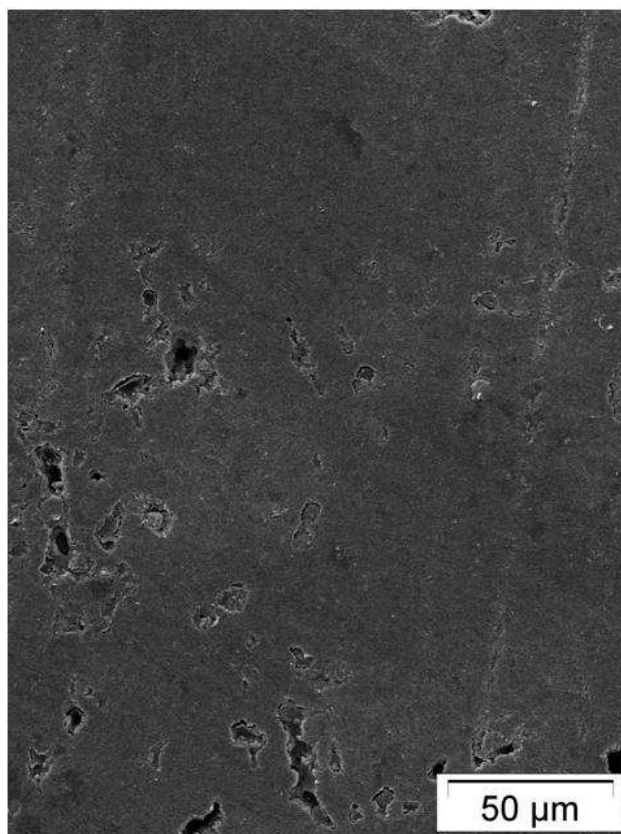


Figure II-9. Image MEB de l'échantillon TOL5% - substrat CX2021, solution de pMAB à 5% dans le toluène.

La figure II-9 obtenue sur l'échantillon préparé à partir de pMAB à 5% dans le toluène (TOL5%) montre un aspect adhérent mais non couvrant du BN sur le graphite à cause de la faible quantité de matière incluse dans la solution. Par observation MEB, l'épaisseur de la couche est estimée inférieure au micron. Une augmentation de la concentration de la solution semble être nécessaire pour combler ces lacunes de surface. La figure II-10 présente l'aspect de surface d'une couche de BN issue d'une solution à 10 % dans le toluène (TOL10%). Cet échantillon présente un aspect adhérent et beaucoup plus couvrant (où les cavités présentes sur le substrat à l'origine sont comblées) de la surface de substrat. Même si il y a sur la surface de grandes parties lisses et sans défaut, on distingue tout de même déjà quelques fissures dues au retrait polymère pendant l'étape de céramisation. On peut penser que les fissures se forment au niveau de l'interface sur des défauts existants sur le substrat. Toujours par observation MEB, l'épaisseur est estimée à 2-3 μm .

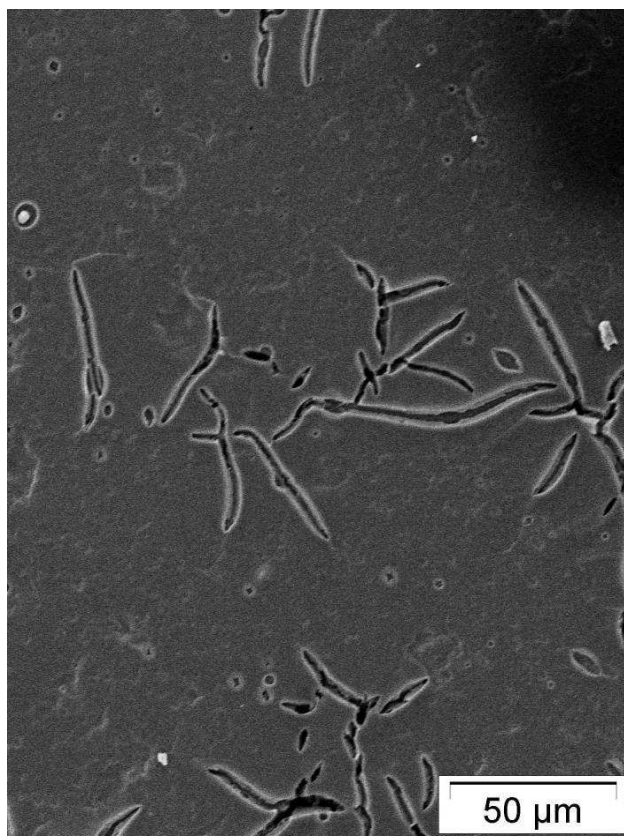


Figure II-10. Image MEB de l'échantillon TOL10% - substrat CX2021, solution de pMAB à 10% dans le toluène.

L'image MEB (Figure II-11a) obtenue sur l'échantillon préparé à partir de la solution plus concentrée (TOL20%) présente des défauts encore plus marqués avec des fissures sur l'ensemble de la surface de la couche. Cet aspect fissuré est dû au retrait (ou *shrinkage*) important à cause de l'épaisseur du revêtement. En effet, une image obtenue sur la section de l'échantillon (Figure II-11b) permet de donner une épaisseur de 5-6 μm . Ces phénomènes ont été observés par Kim et coll.¹¹¹ pour des couches de BN/Si ayant des épaisseurs bien inférieures, de 2 μm . Par ailleurs, on peut aussi attribuer la formation de ces défauts à la présence originelle de nombreuses cavités sur le substrat nu ; trous ou cavités qui peuvent adsorber des produits de l'atmosphère et les relâcher au cours du traitement thermique.

On a d'ailleurs remarqué que cet effet est accentué lorsque l'on utilise le substrat de type CX2191 sur lequel les anfractuosités sont encore plus importantes.

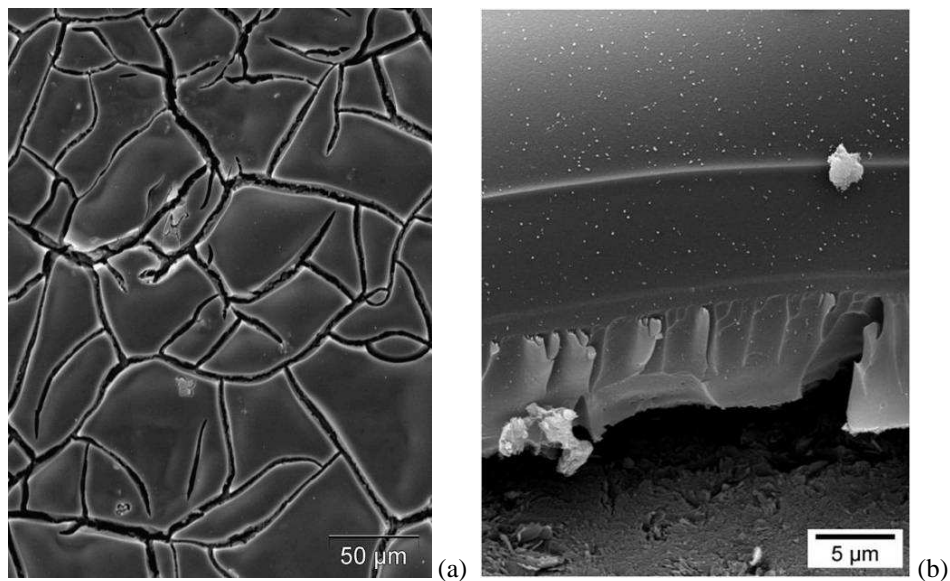


Figure II-11. Images MEB de l'échantillon TOL20% - substrat CX2021, solution de pMAB à 20% dans le toluène ; (a)- surface et (b) section.

Ces premiers résultats tendent à montrer qu'une concentration de pMAB dans le toluène comprise entre 5 et 10% est satisfaisante, nous avons réalisé un essai supplémentaire avec une valeur intermédiaire à 8%. La figure II-12 montre l'image MEB obtenue sur cet échantillon (TOL8%). On peut remarquer la présence de quelques cavités originelles du substrat non comblées (comme c'est le cas pour l'échantillon TOL5%). Il n'y a donc pas de différence remarquable entre les échantillons préparés avec les solutions à 5 et 8%. Dans le reste de cette étude, nous focaliserons donc sur les échantillons type TOL10%.

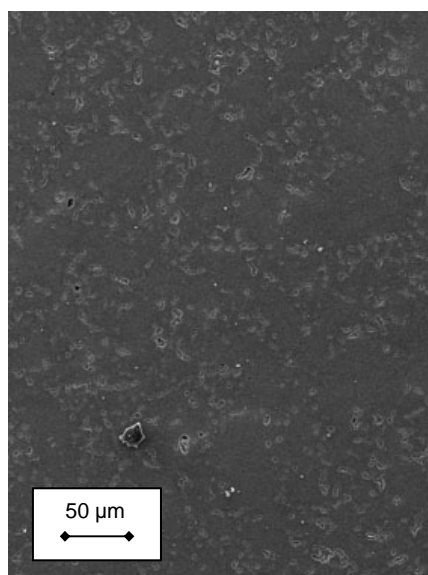


Figure II-12. Image MEB de l'échantillon TOL8% - substrat CX2021, solution de pMAB à 8% dans le toluène.

Dans le but de rendre compte de la topographie et de la rugosité de la surface, on a ensuite analysé l'échantillon TOL10% par microscopie à force atomique (AFM). Les images AFM présentées sur les figures II-13a et II-13b ont été obtenues respectivement sur le substrat nu et sur l'échantillon TOL10%. On note une différence importante entre les deux topographies, un aspect rugueux du graphite nu et un aspect granuleux du revêtement qui apparaît comme un tapis de grains sphériques et fins.

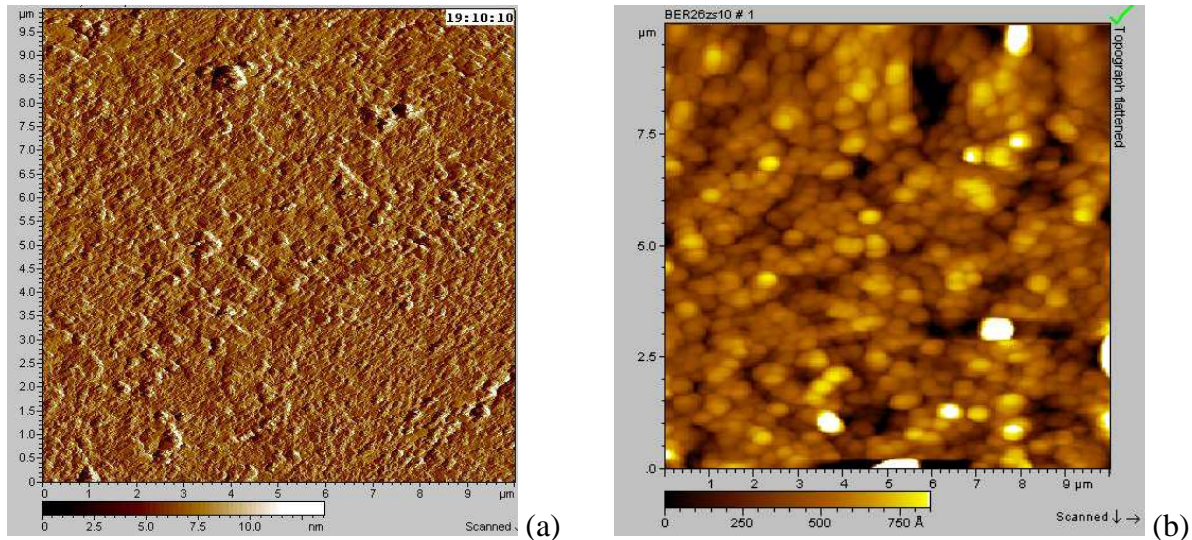


Figure II-13. Images AFM de (a)- substrat graphite CX2120 nu et (b)- échantillon TOL10%.

La taille moyenne des grains est estimée à 500 nm avec une rugosité de surface moyenne de quelques dizaines de nanomètres.

Pour valider complètement ce revêtement, nous avons recommencé le dépôt en utilisant comme procédé de dépôt, le *dip-coating* (cf. partie expérimentale générale). A titre de comparaison, on représente sur la figure II-14, trois images MEB obtenues sur des échantillons réalisés par *dip-coating* (vitesse : 9,6 mm/sec) (Fig. II-14a) et par dépôt "simple" à la pipette (Fig. II-14b). Le substrat nu est donné sur la figure II-14c à titre de comparaison. On note que le dépôt obtenu par *dip-coating* est plus régulier que celui obtenu par "simple" dépôt à la pipette, en effet, sur ce dernier apparaissent deux colorations dues à des différences d'épaisseur du revêtement. On note également, que le procédé du *dip-coating* permet de déposer moins de matière, rendant donc plus visible les défauts du substrat. En utilisant un substrat graphite de qualité CX2120, nous sommes donc confrontés à un problème lié au substrat lui-même, ou bien, le revêtement comble les cavités du substrat mais laisse apparaître des fissures dues au retrait de la céramique au cours de la céramisation, ou bien le revêtement

est homogène et régulier mais les défauts restent apparents. Pour s'affranchir de cette problématique, il faudrait donc ou bien utiliser un substrat lisse (problème d'adhésion) ou bien utiliser un autre précurseur plus couvrant et possédant un meilleur rendement céramique.

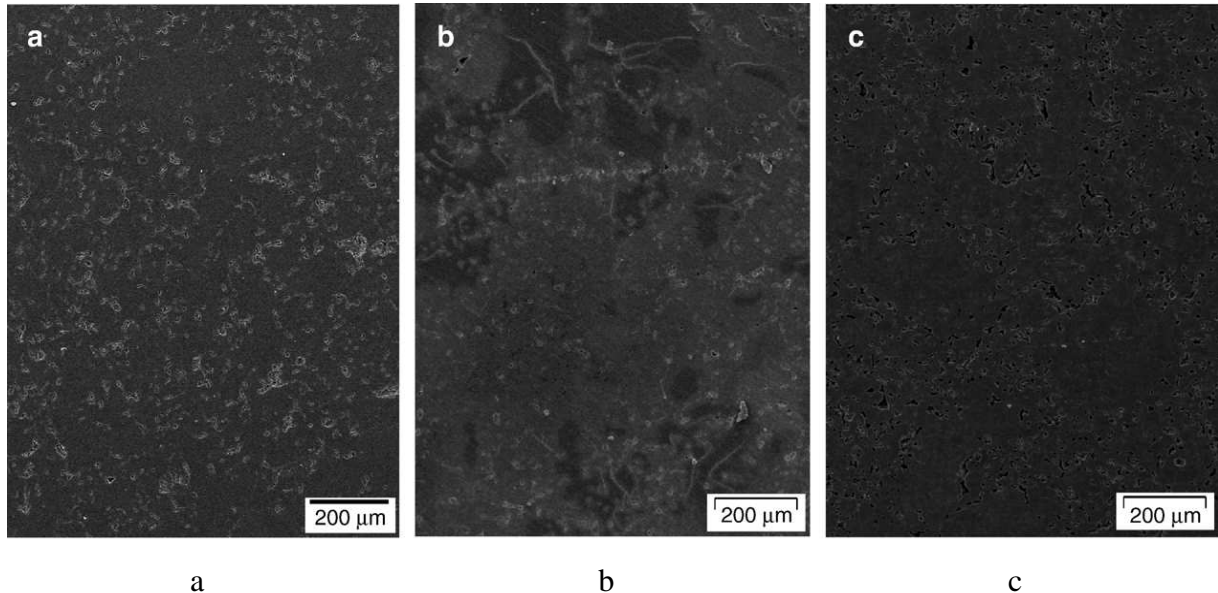


Figure II-14. photos MEB de (a)- BN/graphite réalisé par *dip-coating*, (b)- BN/graphite réalisé par dépôt "simple" à la pipette et (c) substrat graphite non recouvert.

Le même travail a été réalisé en utilisant différentes solutions de pMAB dans le dichlorométhane. Les photos MEB obtenues sur les échantillons préparés à partir des solutions de pMAB dans le dichlorométhane à 10% (DICHLO10%) et 20% (DICHLO20%), sont présentées respectivement sur les figures II-15a et II-15b.

Sur ces clichés MEB, on observe une morphologie de surface particulière ; en effet, le dépôt apparaît comme un tapis de bulles de BN. Le traitement thermique n'a pas été suffisant pour éliminer la totalité du solvant. Par conséquent, lors de la pyrolyse sous ammoniac, en même temps que le solvant s'échappe en formant des bulles, le précurseur se réticule grâce à l'ammoniac et forme ainsi une pellicule de céramique à sa surface.

L'effet est accentué sur l'échantillon DICHLO20% réalisé avec un pourcentage plus élevé de pMAB. Ce phénomène, non observé pour les échantillons préparés dans le toluène est évidemment lié à la température d'ébullition très faible du dichlorométhane (cf. Tableau II-2). En changeant légèrement le traitement thermique sur ce type d'échantillon, en diminuant la rampe de température jusqu'à 35°C et en faisant un palier à 35°C de 1h, on obtient des échantillons plus réguliers, comparables à ceux obtenus avec les solutions à base de toluène.

Dans ce contexte et étant donné que la préparation de revêtements BN avec des solutions à base de dichlorométhane sont plus délicates à obtenir, on préférera pour le reste de l'étude rester sur des échantillons préparés dans le toluène.

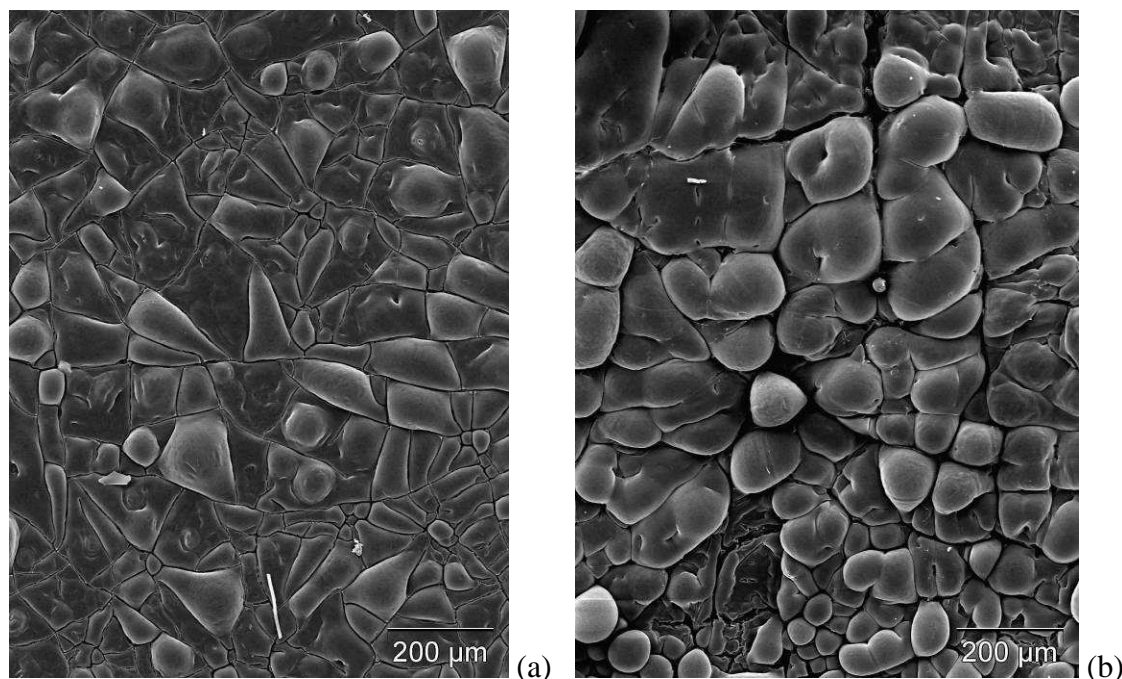


Figure II-15. Images MEB des l'échantillon : (a)- DICHLO10% et (b)- DICHLO20% - substrat CX2021, solution de pMAB dans le dichlorométhane.

II.1.2. Analyse structurale (FTIR, RAMAN & TEM)

Une étude par spectroscopies FTIR et Raman a été réalisée sur l'échantillon TOL10% afin de connaître la nature structurale de la céramique élaborée.

Pour l'analyse IR, une partie du dépôt a été grattée et pastillée dans une matrice de KBr. Le spectre obtenu, présenté sur la figure II-16, est caractéristique du nitrure de bore hexagonal.^{117,118} On observe, en effet, deux signaux à $1379,8 \text{ cm}^{-1}$ et 803 cm^{-1} caractéristiques des bandes de vibrations des liaisons B-N en mode élongation et en mode déformation, respectivement.

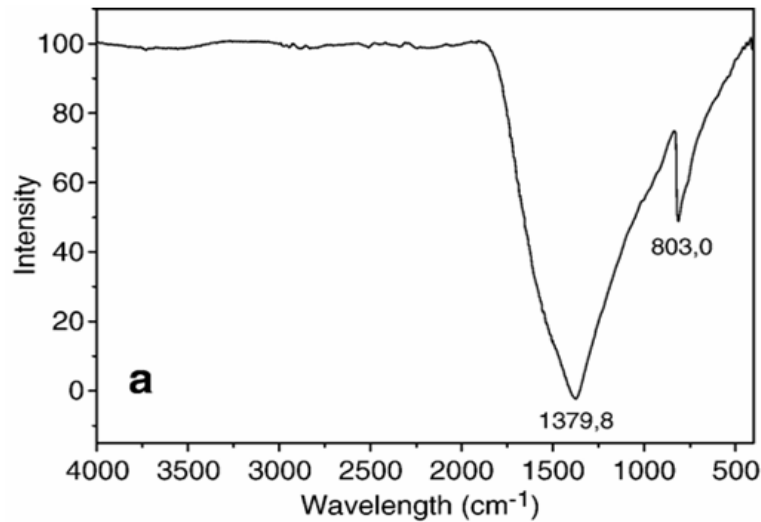


Figure II-16. Spectre FTIR obtenu avec le revêtement TOL10%.

A côté de la spectroscopie infra rouge, la spectroscopie Raman s'avère d'une grande utilité dans l'identification de la nature et de la structure de la céramique. Le spectre Raman présenté sur la figure II-17 a été réalisé sur un échantillon préparé avec une solution de pMAB plus concentrée (TOL20%). En effet, la caractérisation par spectrométrie Raman nécessite une couche assez épaisse (5 μm) pour obtenir un spectre représentatif. Il s'agit d'un spectre typique du BN hexagonal ; le pic à 1366 cm^{-1} représentant le mode E_{2g} .¹¹⁹ Comparant cette valeur à celle de BN massif, elle confirme la structure hexagonale¹²⁰ de la couche. La largeur à mi hauteur du pic est de 13 cm^{-1} , valeur comparable à celle trouvée dans la littérature pour un monocristal¹²¹ de BN, ce qui représente un bon indice de la qualité cristalline de nos revêtements.

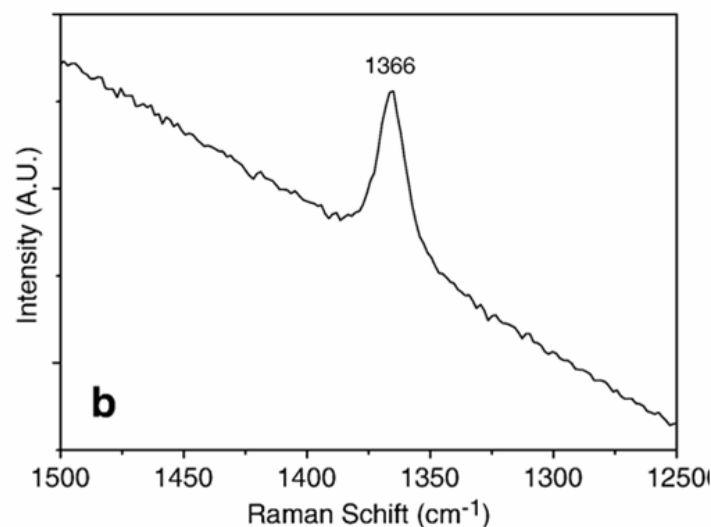


Figure II-17. Spectre Raman obtenu sur l'échantillon TOL20%.

Pour valider la nature et l'aspect cristallin des revêtements, nous avons procédé à des caractérisations par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR). L'image présentée sur la Figure II-18, montre les plans (002) du BN hexagonal, distribués aléatoirement et sans orientation préférentielle. A côté de ces zones bien cristallisées contenant les plans caractéristiques du h-BN on trouve des zones de BN turbostratique caractérisées par des plans sp^2 toujours parallèles mais non alignés suivant l'axe c .¹²² Ainsi, la structure obtenue est un mélange des structures hexagonales et turbostratiques du nitrure de bore. On peut juste ajouter que le t-BN est très souvent obtenu lorsque le pMAB est utilisé comme précurseur. Ceci est confirmé par le cliché de diffraction électronique (inséré sur l'image) obtenu sur la zone observée qui montre des anneaux caractéristiques des plans (002), (100) et (004).

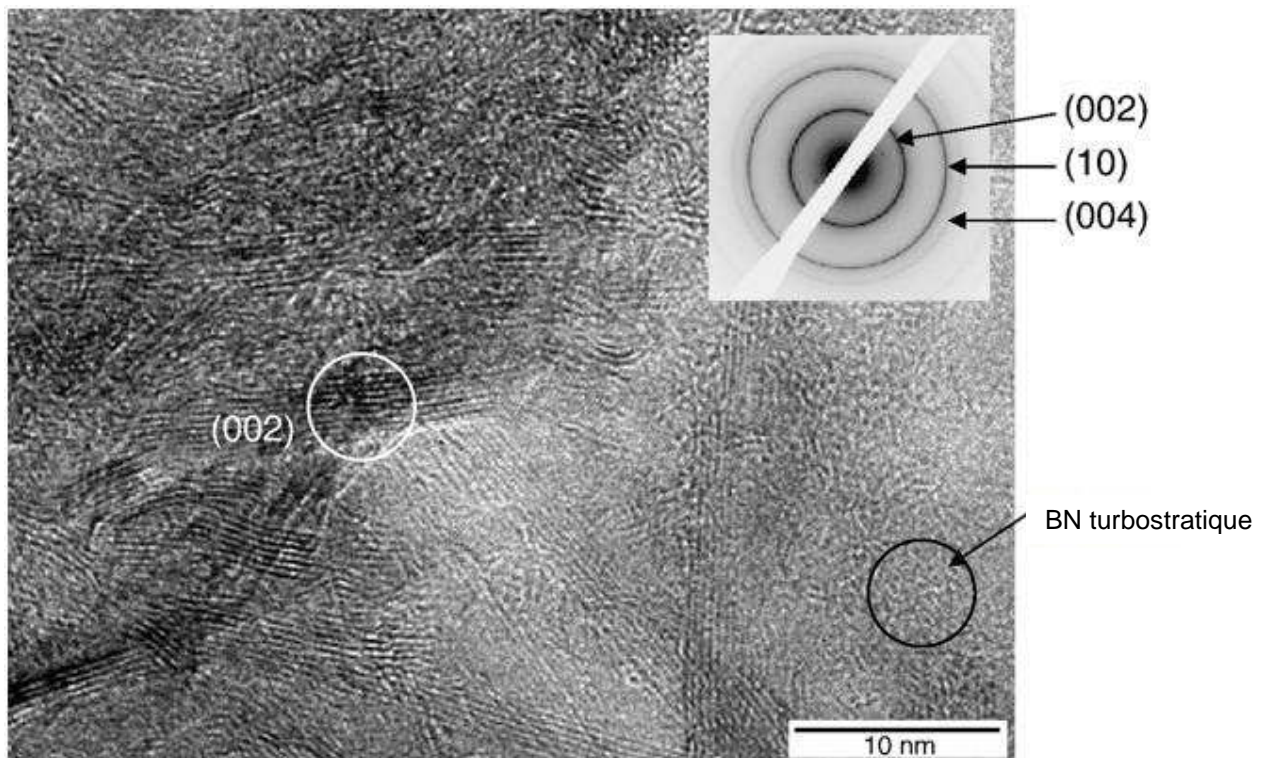


Figure II-18. Image HRTEM obtenue sur l'échantillon TOL10% + cliché de diffraction électronique.

II.1.3. Analyse chimique (XPS)

Afin de déterminer la composition chimique du revêtement élaboré, la spectrométrie photoélectronique X semble être la méthode la plus pertinente grâce à sa haute sensibilité et au fait qu'elle soit souvent couplée à un détecteur des électrons Auger indispensable pour la quantification des éléments légers (ce qui est le cas pour les éléments bore et azote).

La figure II-19a présente une vue générale du spectre de photoélectrons réalisé sur une couche de BN traitée à 1800°C.

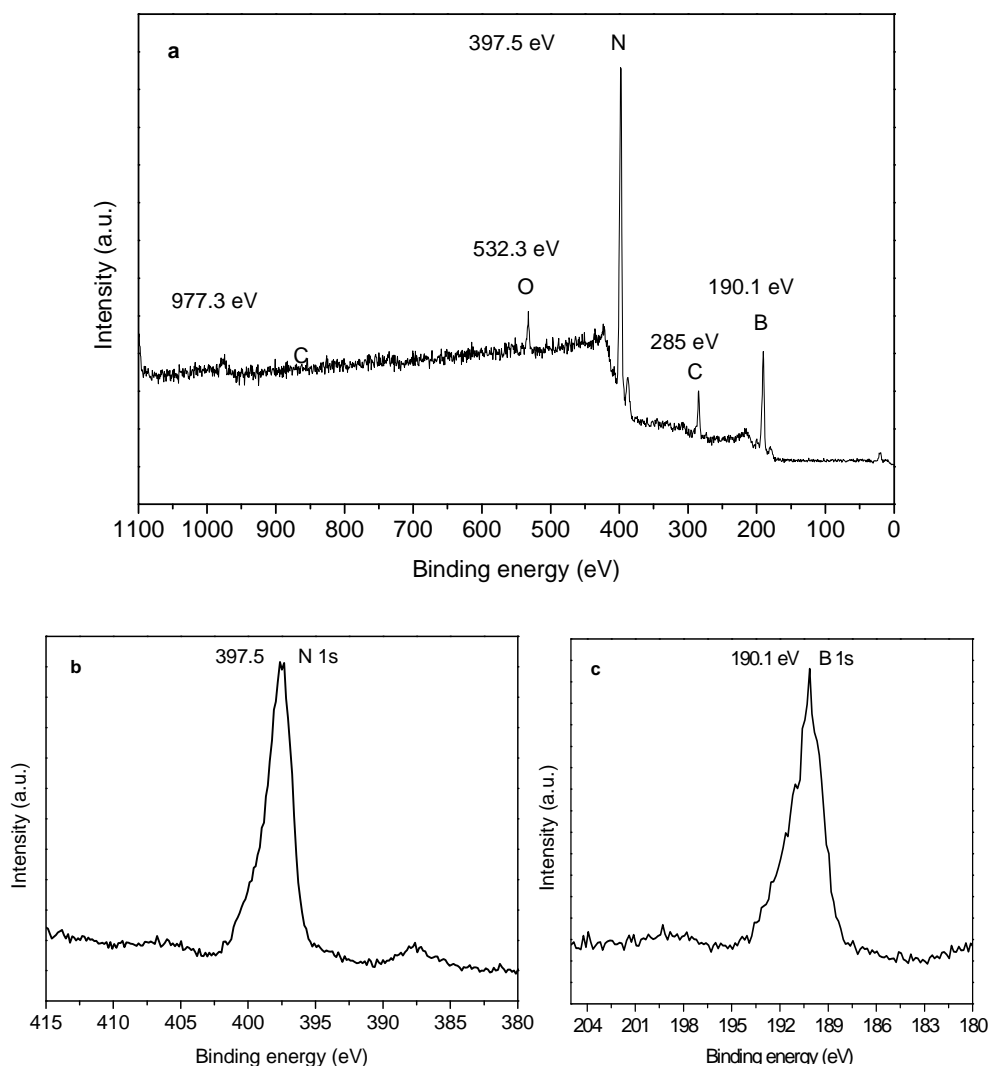


Figure II-19. (a)- Spectre général de photoélectrons obtenu sur une couche BN traitée à 1800°C, (b)- pic N1s et (c)- pic B1s.

Sur le Figure II-19a, on peut très clairement identifier les pics B1s, N1s, O1s et C1s caractéristiques des éléments présents dans la céramique. Le pic intense B1s à 190,1 eV correspond à des atomes de bore entourés par des atomes d'azote ; ce qui est le cas idéal dans la céramique BN pure (valeur théorique¹²³ : 190,3 eV). Par ailleurs, cette valeur est beaucoup plus élevée que celles relevées dans la littérature pour des liaisons de type B-C ; soit 188,4 eV dans B_4C ^{124,125} et 189,5 eV dans B_3C ¹²⁶ prouvant l'entourage azoté des atomes de bore. Les atomes d'azote présents dans les liaisons B-N sont caractérisés par le pic à 397,5 eV, cette valeur étant très proche de la valeur théorique donnée dans la littérature¹²³ (N1s à 397,7 eV). Les faibles différences d'énergies entre les valeurs obtenues et les valeurs théoriques

pour le nitrure de bore hexagonal s'explique par l'effet de charge crée lors de la mesure, à cause du caractère isolant électrique de la céramique. Par ailleurs, la forme asymétrique du pic N_{1s} soutient cette conclusion.¹²⁷

La composition chimique déterminée par déconvolution des pics de B, N, C et O donne la formule chimique suivante : $B_{1.00}N_{1.03}C_{0.2}O_{0.06}$. Premièrement, on peut noter que le rapport N/B est quasi-stœchiométrique, ce qui est très satisfaisant. En effet, l'étude bibliographique menée dans le premier chapitre montre la difficulté d'obtenir des dépôts BN stœchiométriques, quand la composition chimique est donnée, on relève des valeurs éloignées de 1 (par exemple de 0,75 pour Kim et coll.¹¹¹). Deuxièmement, la formule chimique met en évidence la présence d'oxygène dans le revêtement. Cette incorporation provient sans doute de la grande affinité du précurseur utilisé pour l'oxygène.¹²⁷ Cependant, le taux mesuré reste très faible, ce qui ne devrait pas affecter la qualité du dépôt. Enfin, on peut noter une quantité non négligeable de carbone mesurée au cours de l'analyse XPS, la présence de cet élément peut provenir de plusieurs sources : contamination (ou pollution), substrat (graphite) ou précurseur (pMAB). La forme asymétrique du pic de carbone va plutôt dans le sens du carbone de pollution.¹²⁷ Cette thèse est soutenue par des résultats obtenus au laboratoire sur la préparation de fibres de BN à partir du même précurseur et suivant un traitement thermique identique. En effet, des analyses élémentaires réalisées sur des fibres traitées à 1000°C 1500°C donnent les compositions suivantes : $B_{1.00}N_{0.97}C_{0.07}H_{0.23}$ et $B_{1.00}N_{0.94}$ respectivement, exemptes de carbone.

III- Revêtements BN sur autres substrats

III.1. Présentation des substrats

Comme mentionné dans la section précédente, il est peut être intéressant d'utiliser d'autres substrats présentant une morphologie de surface plus lisse avec moins de défauts. On a donc décidé d'utiliser trois autres types de substrats ; graphite HOPG (pour *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*), SiC et quartz. Les images MEB et AFM de ces trois nouveaux substrats sont données respectivement sur les figures II-20 et II-21.

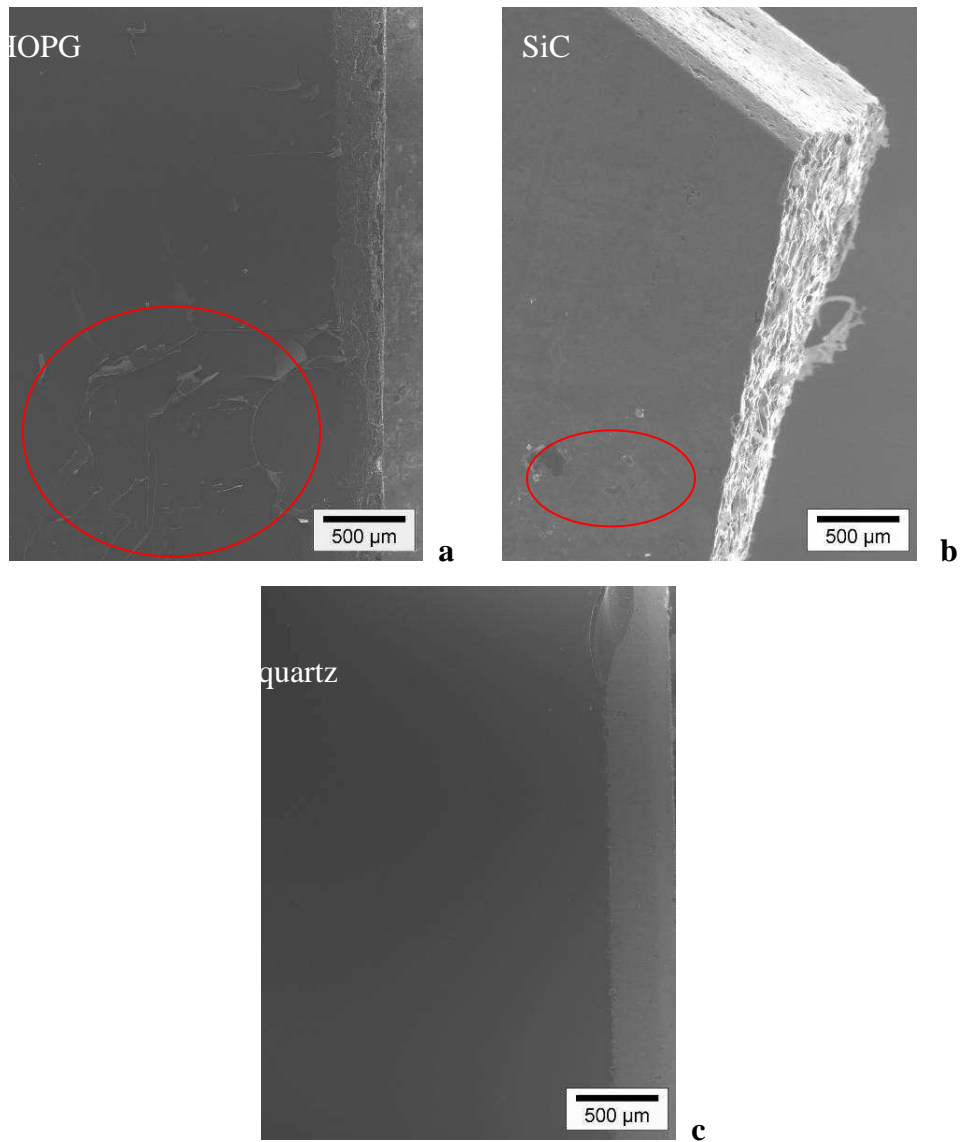


Figure II-20. Images MEB obtenues sur les substrats (a)- HOPG, (b)- SiC et (c)- quartz..

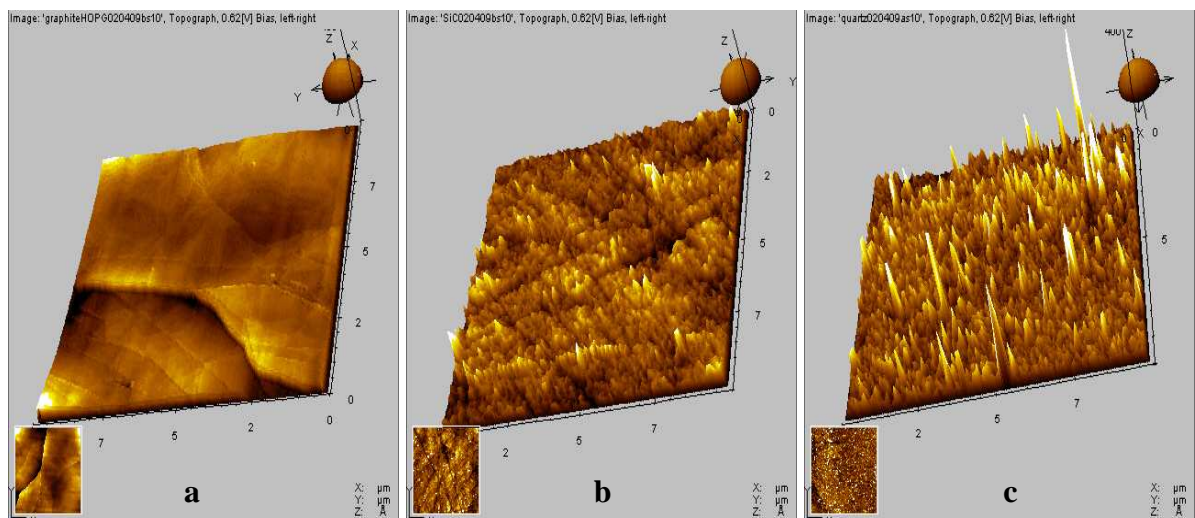


Figure II-21. Images AFM obtenues sur les substrats (a)- HOPG, (b)- SiC et (c)- quartz..

Les photos MEB sont volontairement enregistrées selon un plan incliné de l'échantillon pour en faire ressortir les défauts. D'une façon générale, on remarque que les 3 substrats présentent des topographies plus régulières que le graphite de type CX2120 avec des défauts beaucoup moins marqués. L'échantillon HOPG, présente une superposition de feuillets graphite, bien visible sur l'image AFM (Figure II-21a), légèrement décollés. Le substrat de carbure de silicium présente lui aussi quelques défauts ; des trous assez marqués sont en effet visibles sur le cliché MEB. Le substrat de quartz est le plus lisse. Les valeurs de rugosité moyenne (RMS pour *Root Mean Square*) données par l'analyse des images AFM (sur des surfaces de $92 \times 92 \mu\text{m}^2$) respectivement : 190, 150 et 60 \AA pour le HOPG, le SiC et le quartz sont en accord avec ces observations.

Le précurseur de BN utilisés pour ces nouveaux essais reste le pMAB en solution dans le toluène à 10%. Le traitement thermique reste le même pour les échantillons obtenus sur HOPG et SiC. Par contre, le traitement thermique du revêtement sur quartz a dû être adapté à cause de sa température de cristallisation. Ainsi, seul le traitement sous ammoniac jusqu'à 1000°C est conservé. Il n'y a pas de chauffage à plus haute température.

III-2. Analyse morphologique

La figure II-22 présente plusieurs clichés MEB de la surface de l'échantillon préparé sur le HOPG. La vue générale (plus faible grandissement) montre un dépôt couvrant, lisse mais présentant quelques fissures. On trouve, cependant, quelques zones bien homogènes. On estime par observation MEB, l'épaisseur du revêtement à 1 ou $2 \mu\text{m}$.

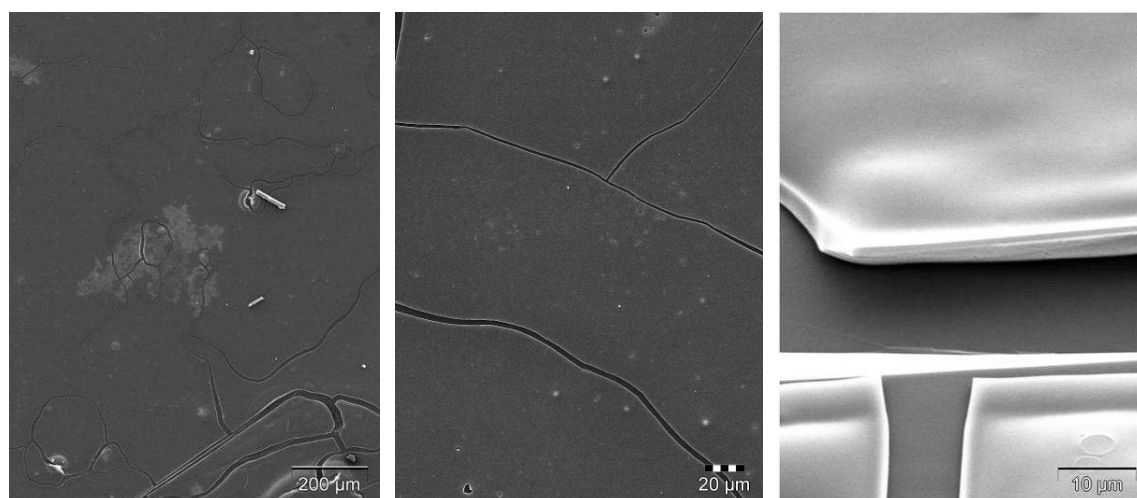


Figure II-22. Photos MEB de l'échantillon BN/HOPG traité à 1800°C .

On peut faire quasiment les mêmes observations sur l'échantillon déposé sur quartz (Figure II-23), le revêtement est lisse mais présente quelques fissures à priori dues au retrait au polymère au cours de la céramisation. Cependant, le dépôt semble adhérent et ne s'effeuille pas.

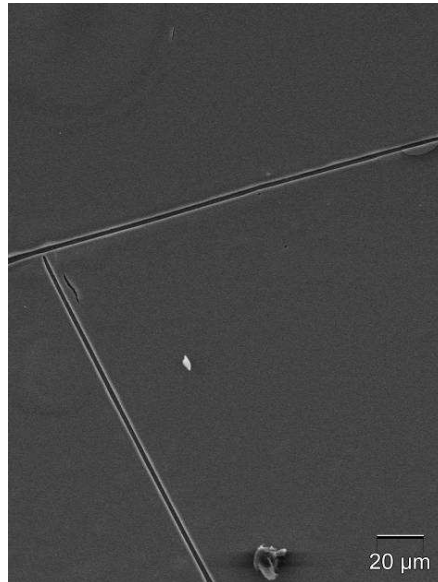


Figure II-23. Photo MEB de l'échantillon BN/quartz traité à 1000°C.

En revanche, l'observation du revêtement réalisé sur SiC (Figure II-23) est beaucoup moins satisfaisante. En effet, on constate que le revêtement est très abîmé, morcelé et les morceaux de BN s'effritent. Il n'y a donc pas d'adhésion du revêtement sur ce dernier substrat.

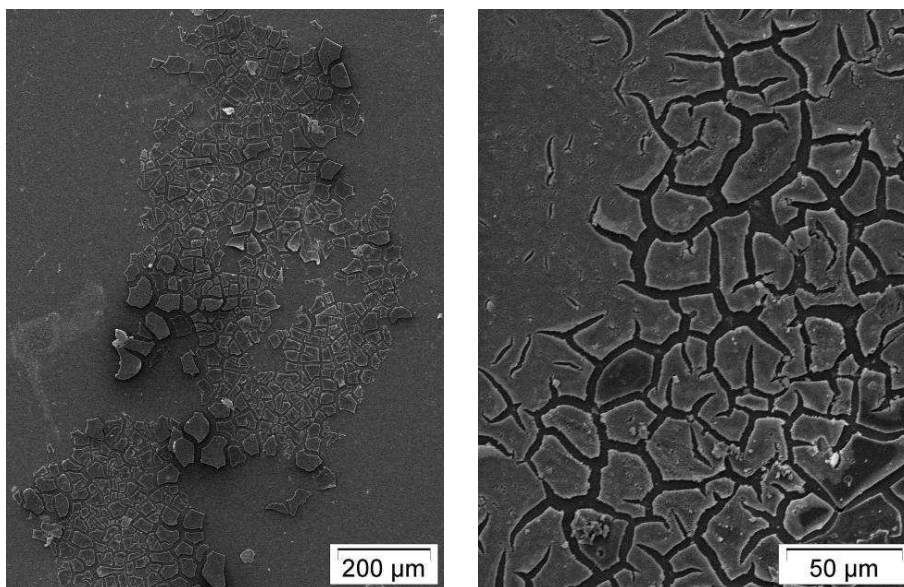


Figure II-24. Photos MEB de l'échantillon BN/SiC traité à 1800°C.

III-3. Conclusion

Les observations microscopiques tendent donc à montrer que l'adhésion et l'homogénéité du revêtement ne sont pas liées à la rugosité de surface (puisque le SiC qui présente une RMS intermédiaire ne donne pas de bons résultats) mais plutôt à la nature du substrat, le graphite ; standard ou HOPG donnant les meilleurs résultats.

Aux vues de ces résultats obtenus sur différents types de substrat, il semblerait intéressant de focaliser le travail sur les substrats HOPG et quartz. Cependant, cela paraît difficile. Premièrement, le quartz ne pouvant pas être chauffé jusqu'à 1800°C, le matériau obtenu n'est certainement pas bien cristallisé et donc sensible à l'oxygène. Par ailleurs l'utilisation de substrat HOPG est limitée pour deux raisons majeures ; son prix (très élevé) et la difficulté d'obtenir une surface parfaitement plane. En effet, le HOPG est constitué d'une multitude de feuillets de graphite qui se décollent les uns des autres. Il est très délicat d'obtenir une surface lisse et homogène.

IV- Revêtements BN sur graphite à partir d'autres précurseurs

Une des conditions déterminées plus haut pour l'utilisation des substrats graphite de type CX2120 ou CX2191 était d'utiliser un précurseur de BN possédant un meilleur rendement céramique, ce qui devrait permettre de limiter le phénomène de retrait du polymère au cours du traitement thermique. On peut donc logiquement penser à utiliser le borazine, qui est un composé contenant un taux très élevé en atomes de bore et d'azote et présentant l'avantage de posséder une structure hexagonale identique à celle des feuillets sp^2 des plans du h-BN. Dans la même famille de précurseur, on trouve des dérivés polycondensés du borazine, *i.e.* les polyborazilènes qui ont déjà été utilisés pour la réalisation de films de BN par la voie PDCs (cf. Chapitre I).

IV.1. Revêtements BN sur graphite à partir de borazine

IV.1.1. Présentation du précurseur

Le borazine ; $B_3N_3H_6$ est donc, à priori, le candidat de choix pour accéder au matériau BN. Comme nous venons de le mentionner, son arrangement hexagonal avec l'alternance des atomes de bore et d'azote constitue la réplique de la structure hexagonale de BN. De plus, le borazine possède une composition chimique exempte de carbone, ne présentant que des atomes d'hydrogène comme élément à éliminer lors de la conversion du précurseur en céramique. Enfin, le borazine se présente sous forme liquide à température ambiante, ce qui constitue une propriété idéale pour réaliser des dépôts en partant de ce précurseur.

En contraste avec ses avantages, sa volatilité ($T_{eb} = 55^\circ C$) constitue un facteur limitant, abaissant son rendement céramique réel. En effet, l'étape de céramisation est altérée par la volatilisation d'une partie du précurseur ne transformant donc qu'une partie de celui-ci en céramique. Pour pallier à ce problème, il existe deux stratégies : (i) réaliser le dépôt à froid ($-10^\circ C$) et procéder à un traitement thermique très lent entre -10 et $+100^\circ C$ ou (ii) réticuler le monomère en un polymère moins volatile.

a) Synthèse – Optimisation du rendement

Il existe plusieurs réactions pouvant conduire à la synthèse du borazine.¹²⁸ La voie choisie au laboratoire correspond à un protocole opératoire décrit dans la littérature et qui semble être le mieux adapté¹²⁸ en termes de rendement de synthèse et d'équipements de laboratoire. Cette synthèse est très délicate, puisqu'elle demande un contrôle continu du vide et de la température au cours de la réaction au risque dans la négative d'une reproductibilité médiocre. Le schéma réactionnel de la synthèse est décrit sur la figure II-25.

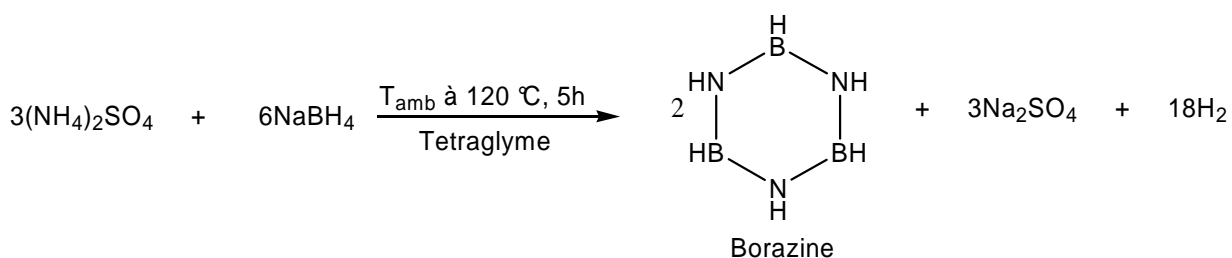


Figure II-25. Schéma réactionnel de la synthèse du borazine.

La figure suivante (Fig II-26) propose une photo du montage réalisé pour cette synthèse. Le milieu réactionnel est maintenu sous vide au cours du chauffage (jusqu'à 120°C) permettant ainsi une évacuation continue du borazine formé jusque dans les condenseurs maintenus dans l'air liquide. Une purification par distillation fractionnée est alors réalisée pour obtenir le monomère pur.



Figure II-26. Photo du montage réalisé pour la synthèse du borazine.

On a tenté d'améliorer le rendement de cette synthèse en jouant sur la variation du rapport B/N des réactifs mis en jeu (Figure II-27).

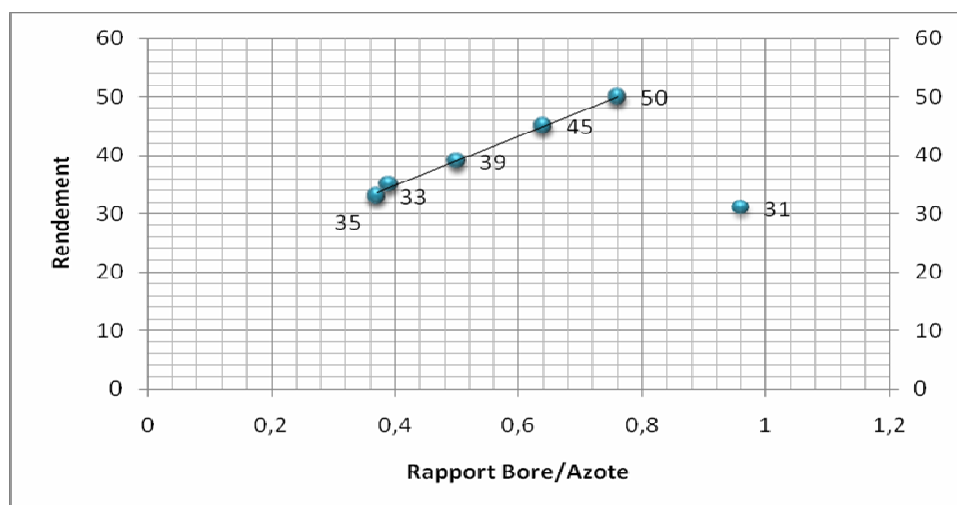


Figure II-27. Variation du rendement de la synthèse de borazine en fonction du rapport Bore / Azote.

D'après le graphe présenté sur la figure II-27, on peut dire que le rendement de la réaction est proportionnel à l'augmentation du rapport Bore/Azote jusqu'à la valeur 0.76. Cette valeur correspond à un excès de 31 % de sulfate d'ammonium par rapport à la stoechiométrie de la réaction. On peut expliquer la diminution du rendement en augmentant encore l'excès de la source d'azote ($R \searrow$) par le fait que le solide empêche le borazine formé d'être évacué du milieu réactionnel avant sa polycondensation (rapide à la température de la synthèse). On peut s'étonner qu'une quantité stoechiométrique de sulfate d'ammonium et de borohydrure de sodium soit aussi un facteur limitant sur le rendement de la synthèse. On peut donner une hypothèse pour expliquer cette observation. Le $NaBH_4$ forme une suspension lourde et visqueuse dans le tétraglyme empêchant une bonne agitation du milieu réactionnel et donc une mise en contact aléatoire des réactifs. Par conséquent, on observe des différences de rendement et de reproductibilité de synthèse.

Dans ce contexte, nous avons également étudié l'influence de la variation du rapport volume de solvant / masse des réactifs sur le rendement de la réaction. (cf Figure II-28). Le graphe montre une variation linéaire du rendement de la réaction jusqu'à la valeur de $V/M \sim 3$. Nous n'avons pas testé de valeur supérieure pour deux raisons simples ; la première est matérielle, en effet, nous sommes limités par la taille de la verrerie (que l'on ne peut pas modifier en gardant l'ensemble des autres paramètres identiques). La seconde est basée sur un compromis financier. En effet, le bénéfice réalisé sur l'augmentation du rendement de synthèse est très largement atténué par le prix du solvant supplémentaire qu'il faut ajouter lors de la synthèse. Cette valeur $V/M \sim 3$ semble donc être le meilleur compromis.

On peut donc optimiser cette synthèse pour en augmenter le rendement. La valeur seuil obtenue à 50% est certainement due à la compétition entre les deux réactions "évacuation" du borazine et polycondensation de ce dernier (réaction favorisée compte tenu de la température du milieu réactionnel).

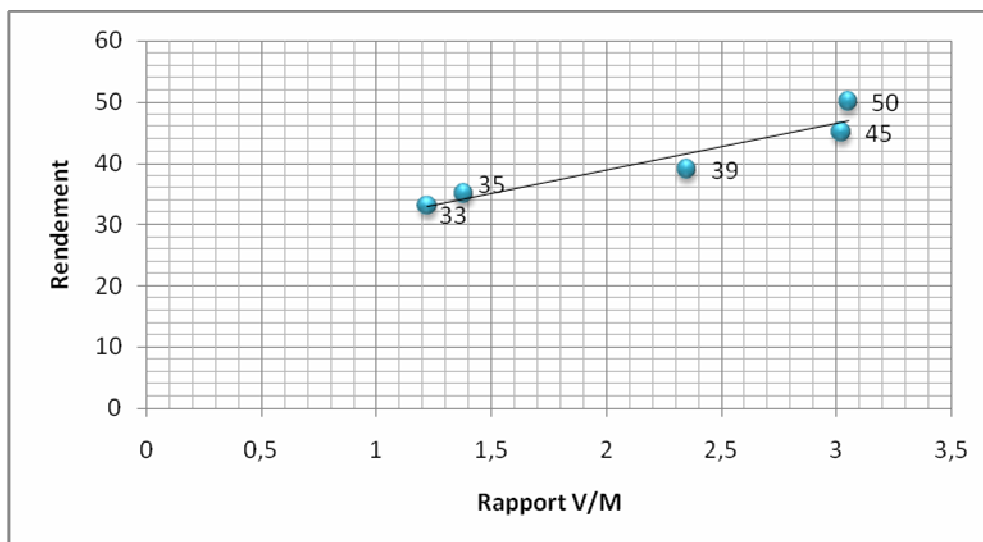


Figure II-28. Variation du rendement de la synthèse de borazine en fonction du rapport volume du solvant / masse des réactifs.

b) Caractérisation

Des mesures de masses volumiques donnent une valeur de $0,89 \text{ g.cm}^{-3}$.

Le borazine synthétisé est étudié par FTIR et ^1H -RMN. Ces caractérisations systématiquement réalisées sur chacune des synthèses permettent d'attester de la pureté du borazine préparé. Les figures II-29 et II-30 présentent, respectivement, des spectres FTIR et RMN du proton typiques obtenus sur le composé.

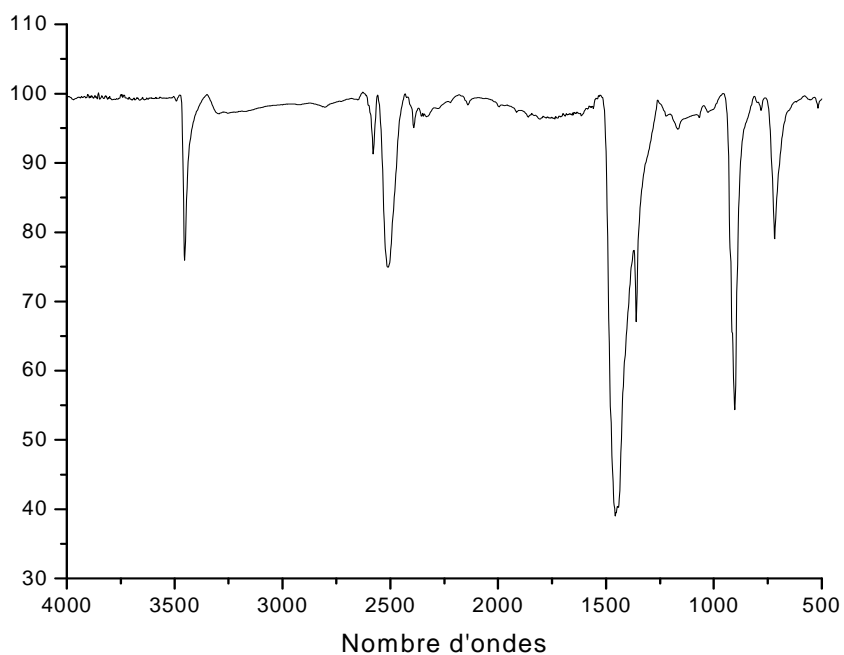


Figure II-29. Spectre FTIR typique obtenu sur le borazine.

Le spectre infrarouge du borazine présente toutes les bandes de vibrations caractéristiques de $B_3N_3H_6$:¹²⁹

✦ Les liaisons N–H apparaissent à 3451 cm^{-1} (bande d'élongation) et 715 cm^{-1} (bande de déformation angulaire).

✦ Les liaisons B–H apparaissent à 2509 cm^{-1} (bande d'élongation)

✦ Les liaisons B–N se trouvent à 1454 cm^{-1} (bande d'élongation) et 897 cm^{-1} BN (bande de déformation angulaire : B–N–B)¹³⁰

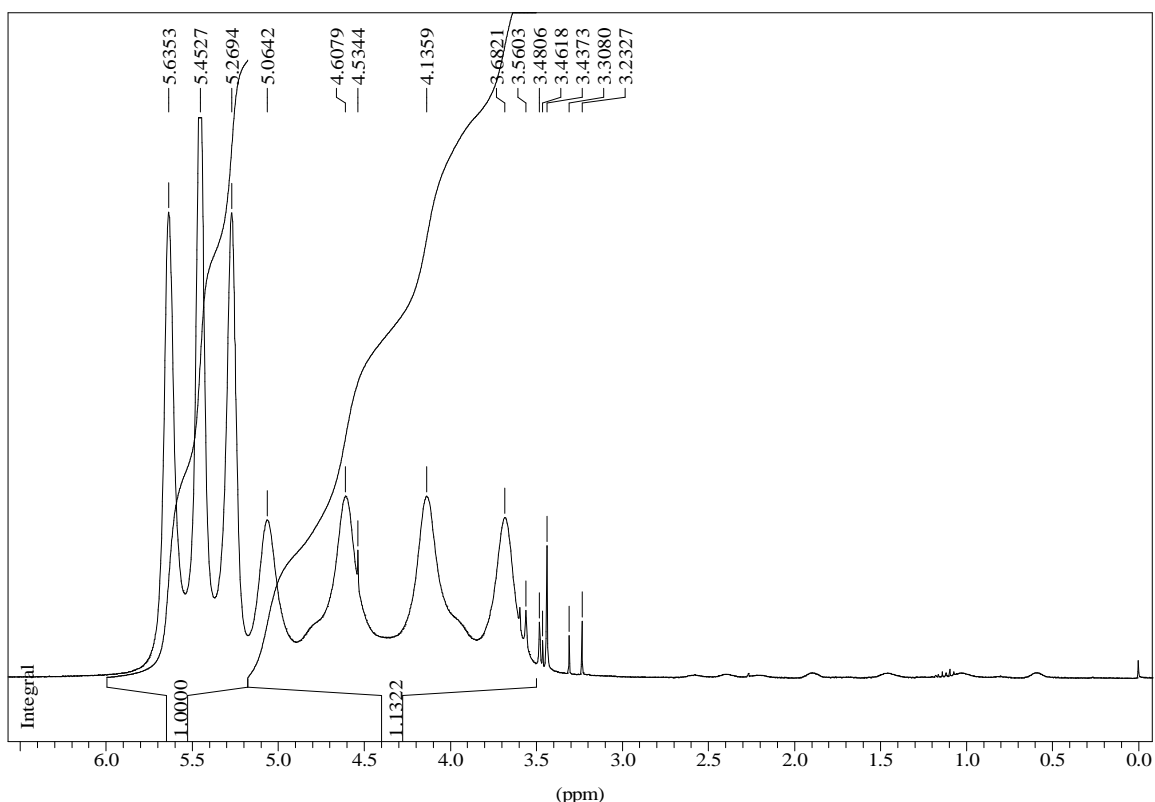


Figure II-30. Spectre RMN du proton typique obtenu sur le borazine.

Sur le spectre ^1H -RMN présenté sur la figure II-30, on note la présence de deux signaux :

✦ Un quadruplet à 4,34 ppm correspondant aux atomes d'hydrogène liés aux atomes de bore ; le proton est couplé aux quatre états de spin de bore ($m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$)

✦ Un triplet à 5,45 ppm correspondant aux atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote ; le proton est couplé avec les trois états de spin de l'azote ($m = -1, 0, 1$)

On note également que le rapport des intensités obtenu par intégration des signaux n'est pas égal à l'unité alors que le nombre de protons de chaque type est équivalent dans le borazine. En effet, la réponse de chaque type de protons (liés aux atomes d'azote, d'une part

et liés aux atomes de bore, d'autre part) n'est pas la même. Ainsi, le rapport réel des intensités des deux signaux est $R = i_{(\text{NH})} / i_{(\text{BH})} = 0,88$.

c) Partie expérimentale

Pratiquement, la synthèse du borazine est réalisée comme suit : dans un ballon tricol de 2L, on introduit 380g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ anhydre dans 700 ml de tetraglyme sous forte agitation. On introduit ensuite 80g de NaBH_4 toujours sous agitation vigoureuse. Aussitôt, les réactifs introduits on impose le vide dans tout le système en ayant préalablement refroidi l'ensemble des condenseurs dans l'air liquide. La température du milieu réactionnel est alors augmentée petit à petit de 20° à 120°C . Des paliers de 2h sont effectués à 70°C , 90°C et 120°C . L'ensemble du chauffage est maintenu environ 11h avant un refroidissement du milieu réactionnel. Le borazine condensé dans le premier piège subit alors une distillation fractionnée.

IV.1.2. Elaboration des revêtements BN à partir du borazine

Nous avons donc étudié l'utilisation du borazine pour estimer son potentiel en tant que précurseur de BN pour la réalisation de films. L'utilisation de ce monomère très volatile nécessite une manipulation à une température de -15°C . Ainsi l'ensemble des dépôts est réalisé à partir du précurseur placé dans un Schlenk refroidi. L'échantillon revêtu est alors placé dans un autre Schlenk toujours maintenu à -15°C et la température est augmentée lentement ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$) jusqu'à 100°C . Ensuite l'échantillon stabilisé est transféré dans une nacelle alumine et placé dans un four tubulaire pour subir un traitement thermique classique (sous N_2) jusqu'à 1400°C . Les échantillons sont enfin observés par microscopies électronique et à force atomique puis analysés chimiquement.

a) Caractérisation morphologique

La photo MEB présentée sur la Figure II-34a montre la surface d'un échantillon de BN typique obtenu sur un substrat CX2120. On note une morphologie particulière sur l'ensemble du revêtement. Cet arrangement particulier semble prendre son origine au niveau des défauts du substrat. A côté de cette morphologie originale, on observe un revêtement adhérent, très couvrant et ne présentant pas de cavités comme c'était le cas sur les films obtenus à partir de pMAB. De même, il n'y a pas de fissures du dépôt et cela malgré une épaisseur mesurée de $2\ \mu\text{m}$ (cf. Figure II-34b). On note également sur l'image de la section que le dépôt est très

régulier. Enfin, la couche présente aussi une structuration marquée dans l'épaisseur. Cette organisation importante en profondeur et sur la surface provient certainement d'une forte cristallisation du dépôt.

Etant donné que ce précurseur permet la réalisation d'un dépôt très couvrant, un autre échantillon, réalisé dans les mêmes conditions, à été préparé sur un substrat graphite de type CX2190 pour voir si l'ensemble des cavités dues à la qualité du substrat peut être comblé. On observe sur le cliché MEB de la surface (Figure II-35a) que le revêtement est plutôt couvrant mais qu'il reste quelques rares trous. Un fait surprenant est que l'on ne note pas d'organisation aussi marquée que sur le premier échantillon. L'épaisseur mesurée sur l'image de la section (Figure II-35b) donne également une valeur proche de 2 μm . Cependant l'épaisseur est beaucoup moins régulière que dans le premier cas. L'observation des sections non lisses provient de la façon dont nous avons cassé les échantillons.

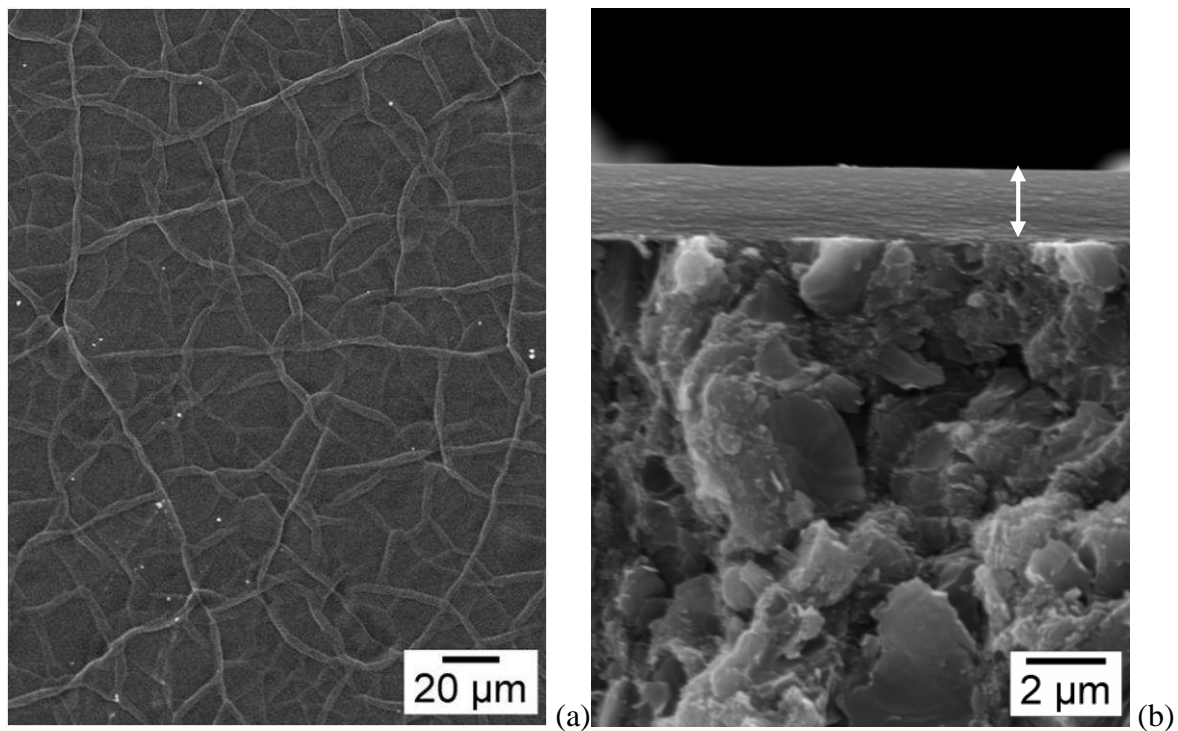


Figure II-34: Images MEB d'un échantillon de BN (issu du borazine) sur substrat graphite cx2120, (a)- surface et (b)- section.

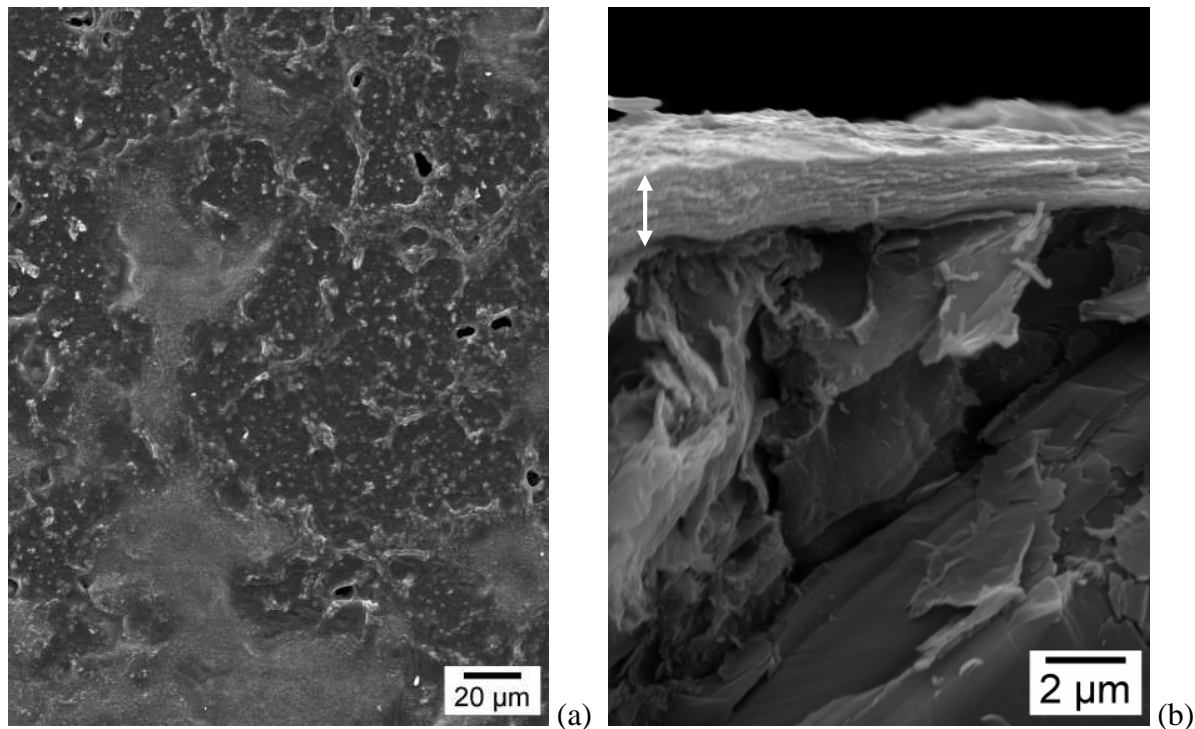


Figure II-35. Images MEB d'un échantillon de BN (issu du borazine) sur substrat graphite cx2191, (a)- surface et (b)- section.

Les topographies des deux échantillons ont également été observées par AFM. Les images présentées sur les figures II-36 et II-37 ont respectivement été obtenues sur les échantillons préparés sur substrats CX2120 et CX2191. On remarque peu de différence entre les images ; les morphologies de surfaces sont comparables au même grandissement. De même, les valeurs de rugosité moyenne obtenues sur les images de $92 \times 92 \mu\text{m}^2$; 405 et 425 Å respectivement, pour les échantillons obtenus sur CX2120 et CX2191, sont voisines. Dans les deux cas, le revêtement est couvrant, ne laissant pas apparaître de rugosité due aux anfractuosités des substrats. On peut donc penser que le précurseur permet un lissage de la surface de l'échantillon.

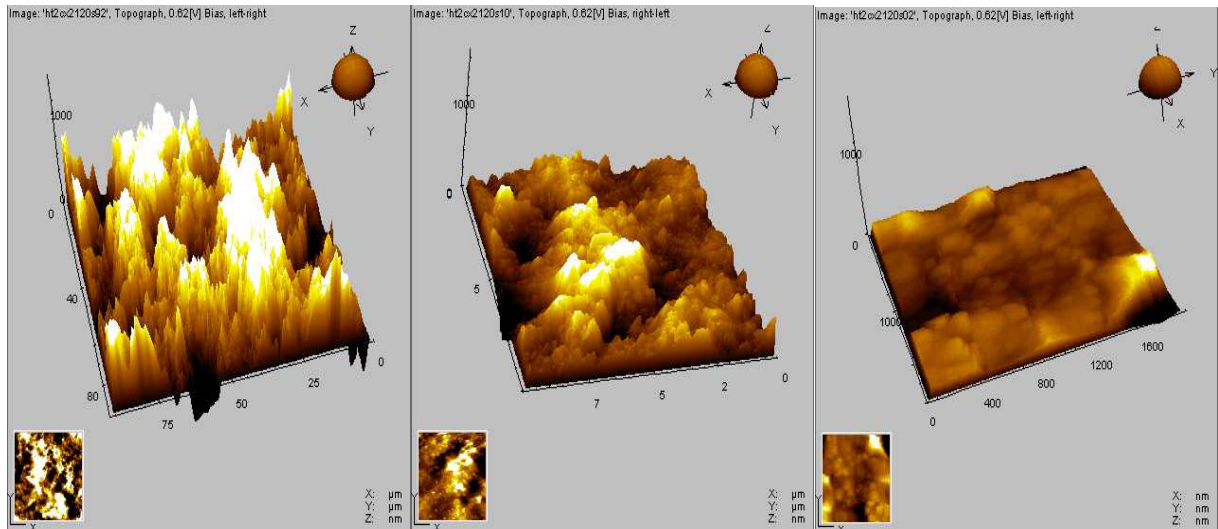


Figure II-36. Photos AFM à différents grossissements d'un échantillon préparé sur graphite CX2120 à partir de borazine (de gauche à droite $92 \times 92 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $2 \times 2 \mu\text{m}^2$).

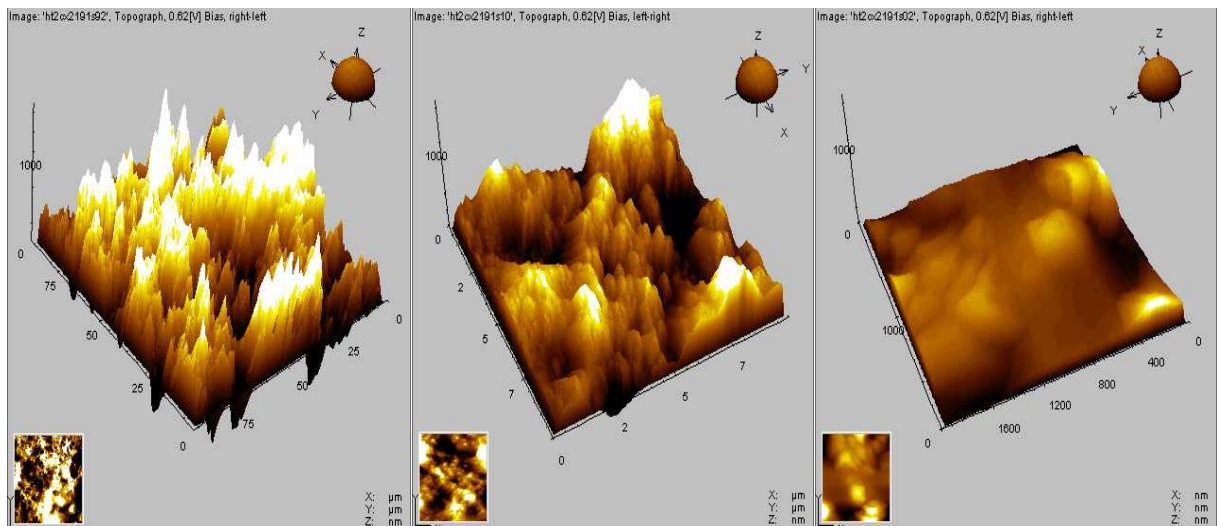


Figure II-37. Photos AFM à différents grossissements d'un échantillon préparé sur graphite CX2191 à partir de borazine ($92 \times 92 \mu\text{m}^2$, $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $2 \times 2 \mu\text{m}^2$).

b) Caractérisation chimique et structurale

La quantification des éléments composant l'échantillon le plus probant (substrat CX2120) a été réalisée par XPS. Le spectre d'acquisition générale (Figure II-38) montre la présence majoritaire des pics relatifs aux éléments azote et bore avec un rapport N/B = 0,94, donc très proche au rapport stœchiométrique. On note la présence de carbone que l'on peut attribuer à du carbone de pollution. Enfin, la très faible valeur de l'oxygène peut être considérée comme négligeable.

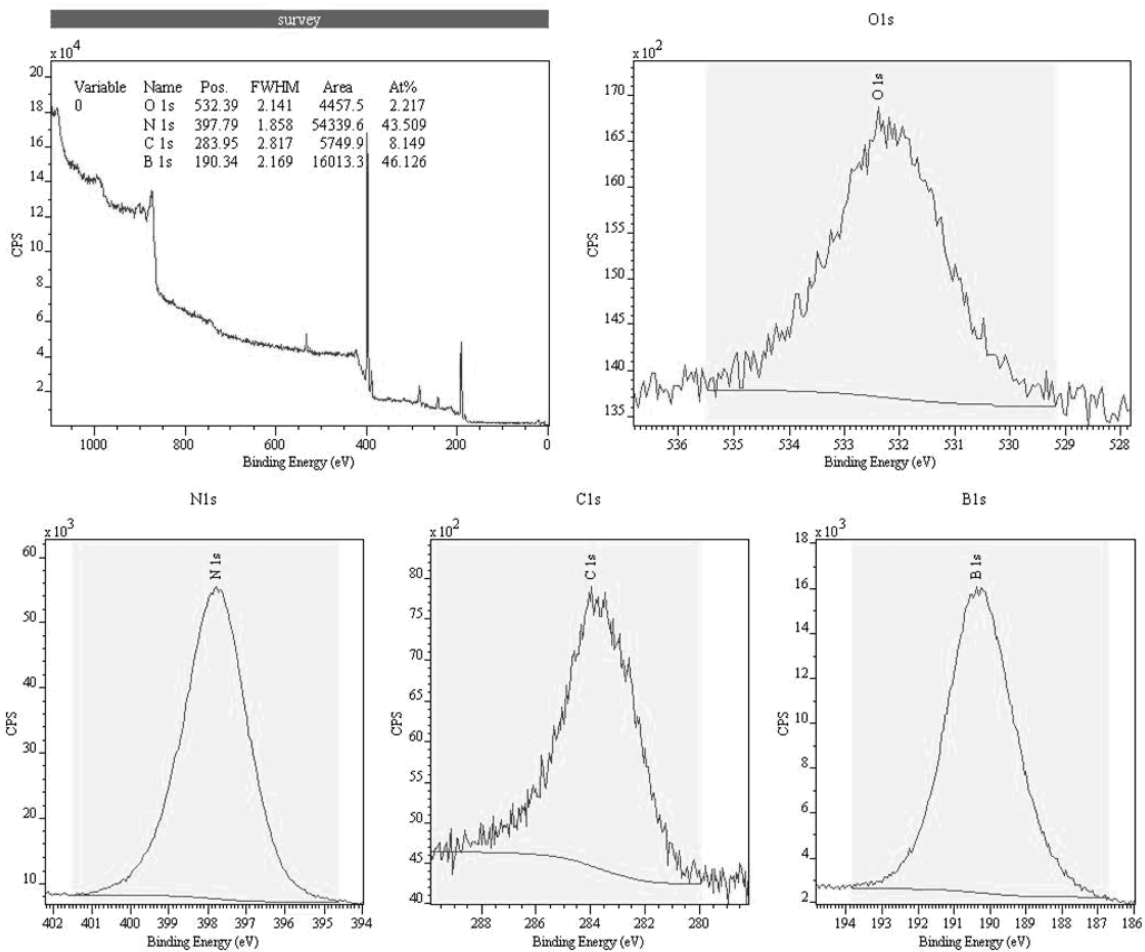


Figure II-38. Spectre XPS obtenu sur l'échantillon préparé à partir de borazine sur le substrat graphite CX2120.

Enfin, une analyse FTIR réalisée sur le dépôt donne un spectre typique du nitrure de bore hexagonal.

c) Conclusion

L'utilisation de composé monomère $B_3N_3H_6$ comme précurseur de nitrure de bore pour la réalisation de films minces sur substrat graphite est donc bien validée par les exemples présentés. La qualité chimique et structurale est bien mise en évidence par les analyses XPS et FTIR respectivement. Par ailleurs, on note un état de surface particulier ; très organisé provenant peut-être d'un état bien cristallisé. Cependant, le procédé de polymérisation *in situ* du précurseur jusqu'à 100°C pose un problème pratique dont il serait intéressant de s'affranchir.

IV.2. Revêtements BN sur graphite à partir de polyborazilène

IV.2.1. Présentation du précurseur

A cause de sa grande volatilité, le borazine n'est quasiment jamais utilisé en temps que précurseur monomère. Ce composé est le plus souvent polycondensé en un polymère, *i.e.* le polyborazilène (PBN) qui pourra être utilisé plus facilement. En fonction du programme de polycondensation (température, pression, durée...), le taux de réticulation du polymère varie ainsi que son état physique, qui peut être solide ou liquide (visqueux ou limpide). On relève dans la littérature de nombreux articles reportant l'utilisation du PBN pour la préparation d'objets aux formes complexes. Nous avons déjà mentionné dans le premier chapitre l'ensemble des travaux consacrés à la préparation de revêtements BN.^{91,92,93,95,99,102,103} On peut également citer d'autres exemples de travaux récents. Sneddon et coll.¹³¹ mentionne la préparation de microparticules de BN possédant la morphologie de frustules par réplique à partir d'une solution de PBN solide. Ces deux dernières années, on relève également dans la littérature des travaux utilisant le PBN sous sa forme liquide pour la fabrication de nanotubes de BN par réplique d'une membrane d'alumine.^{132,133}

Dans nos travaux, nous envisageons plutôt d'utiliser du PBN liquide, ceci pour plusieurs raisons : (i)- aucun article ne rapporte l'utilisation de PBN liquide pour la réalisation de films minces, (ii)- le liquide est facile d'utilisation pour un dépôt par *dip-coating*, (iii)- on évite l'utilisation de solvant et (iv)- on pense garder un bon rendement céramique par apport à la quantité de matière déposée.

La première étape de ce travail est donc une étude poussée de la polycondensation du borazine pour obtenir un polymère liquide qui pourra être mis en forme aisément.

a) Etude de la polycondensation du borazine

La polycondensation du borazine se fait selon le schéma réactionnel donné sur la figure II-31. On constate que la formation d'une liaison entre deux entités monomériques libère une molécule de dihydrogène.

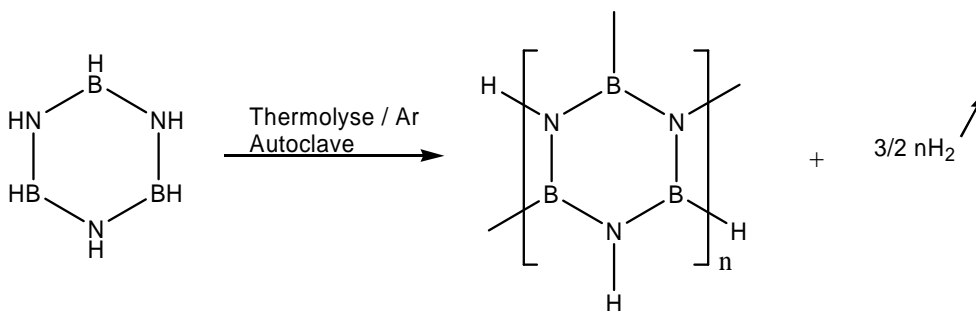


Figure II-31. Schéma réactionnel de la polycondensation du borazine.

Nous avons donc préparé plusieurs lots de borazine selon le mode opératoire décrit dans le c) du IV-1-1. Ensuite, une même quantité de monomère (20g) est placée dans un autoclave sous argon (remplissage à froid) et chauffée à différentes températures finales. La durée de polycondensation est fixée à 120h pour garder au moins un paramètre constant. Nous avons étudié 4 températures ; 45, 50, 55 et 60°C. Pour chacune de ces manipulations, on mesure en fin d'expérience la pression finale dans l'autoclave. Le graphe donné sur la figure II-32 reflète l'augmentation exponentielle de la pression dans le réacteur avec l'accroissement de la température finale.

Le tableau II-3 donne l'ensemble des paramètres utilisés pour les polymérisations ainsi que l'état du PBN en sortie de réacteur. On observe logiquement un changement d'état physique avec le passage du liquide limpide au solide en passant par un état plus ou moins visqueux avec la température finale qui augmente. Dans le même sens, on note une augmentation de la masse perdue au cours du chauffage.

Tableau II-3. Paramètres de polycondensation utilisés pour la préparation des différents polymères

Polymère	Température de polymérisation	Pression dans l'autoclave (bar)	Durée	Etat physique	Masse perdue
PBN45°C	45°C	11,03	120h	Liquide limpide transparent	-19%
PBN50°C	50°C	23,43	120h	Liquide transparent	-22%
PBN55°C	55°C	42,04	120h	Liquide visqueux blanc	-30%
PBN60°C	60°C	85,11	120h	Solide blanc	*

* il est assez difficile de mesurer cette valeur précisément car une quantité non négligeable de polymère solide reste dans l'autoclave, sous-estimant la masse réelle.

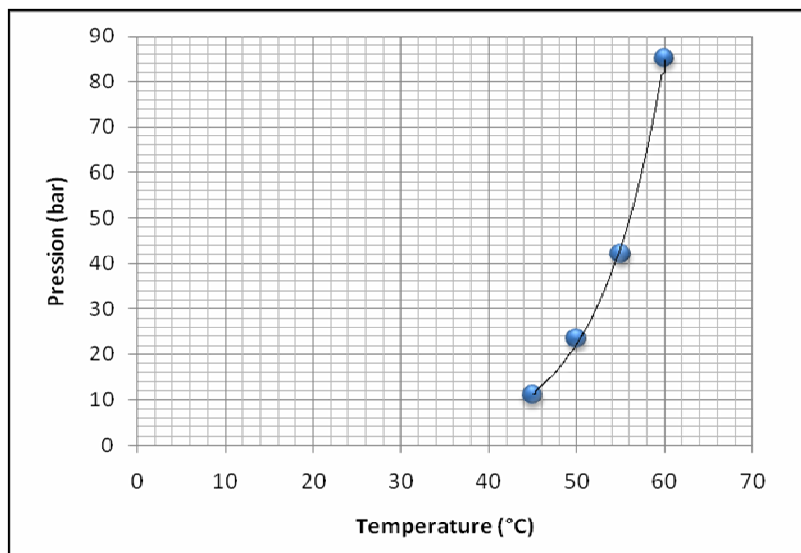


Figure II-32. Augmentation de la pression dans le réacteur avec l'accroissement de la température finale.

b) Caractérisation

Les différents polymères synthétisés sont analysés par différentes méthodes ; spectroscopique, thermique et chimique, afin d'élucider leurs structures et leurs comportements vis-à-vis de la température jusqu'au stade final de la céramique.

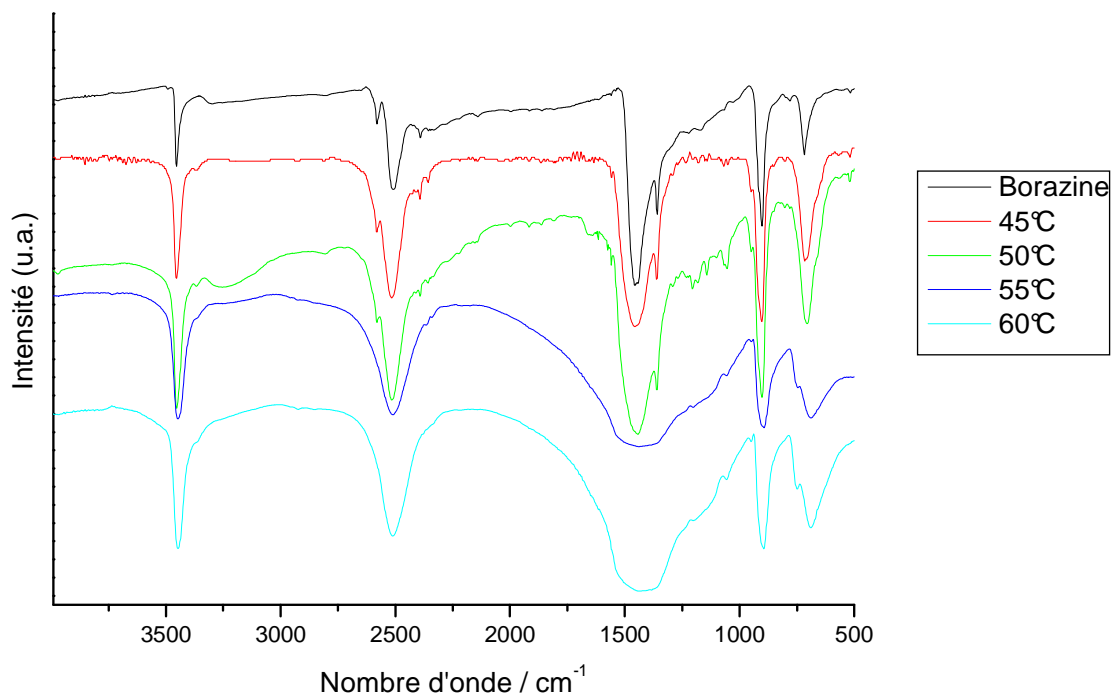


Figure II-33. Spectres FT-IR des différents polymères élaborés à différentes températures.

La figure II-33 présente les spectres IR obtenus sur les différents polymères et sur le borazine. On remarque un élargissement croissant des bandes de vibrations sur les spectres

obtenus sur le borazine, les polymères PBN45°C et PBN50°C et les polymères PBN55°C et PBN60°C. Cet élargissement traduit une augmentation du degré de polymérisation en fonction de l'augmentation de la température, ce qui montre qu'avec la température qui augmente, il a y de plus en plus d'entités encombrantes.

Cette étude est confirmée par RMN du proton. Les spectres RMN ¹H collectés sur les 4 échantillons sont présentés en Annexe (Annexe 1). Sur ces spectres, on voit une évolution très nette de la forme des signaux BH et NH avec un élargissement des raies et une disparition continue du quadruplet avec la température de fin de polycondensation qui augmente. La déformation du triplet est moins nette mais s'accroît sur le spectre obtenu sur le produit préparé à 60°C. Un autre fait à noter est la variation du rapport des intensités des signaux NH et BH ; $R = i_{(NH)} / i_{(BH)}$, qui diminue très nettement avec la température de fin de polycondensation (cf. Tableau II-4). Cette observation traduit une perte de groupements NH par rapport aux groupements BH sur le polymère final. La structure du polymère final s'avère par conséquent beaucoup plus complexe que ce que laisse prévoir le schéma de la figure II-31. Des phénomènes d'ouverture de cycles (avec ou sans libération d'ammoniac) ont certainement eu lieu avec des recombinaisons des différents groupements.¹³⁴

Tableau II-4. Analyse élémentaire et Rendement céramique des différents polymères

	R	A.E	Rendement céramique
Borazine	0.88	(-)*	(-)*
PBN45°C	0.79	[B _{3.0} N _{3.0} H _{4.8}] _n	~30%**
PBN50°C	0.73	[B _{3.0} N _{3.8} H _{4.0}] _n	46.8%
PBN55°C	0.63	[B _{3.0} N _{2.7} H _{4.0}] _n	65,5%
PBN60°C	0.53	[B _{3.0} N _{3.5} H _{4.5}] _n	91.2%

* analyses impossibles à cause de la grande volatilité du borazine

** résultat approximatif du à la volatilisation d'une partie du polymère pendant la mise sous vide pré-analyse

Les résultats des analyses élémentaires réalisées sur tous les polymères sont résumés dans le tableau II-4. Cette fois, le résultat montre une perte de l'élément bore par rapport à l'élément azote. Cette analyse peut sembler contradictoire avec l'interprétation des spectres RMN. Cependant, la RMN du proton rend compte uniquement des atomes d'azote et de bore liés à des protons, alors que l'analyse élémentaire dénombre l'ensemble des éléments présents

dans la structure. Ces analyses antagonistes démontrent à nouveau que la structure du PBN est très complexe.

Ensuite, les analyses thermogravimétriques réalisées sous azote jusqu'à 1000°C donnent les valeurs de rendements céramiques rapportées dans le Tableau II-4. On note tout d'abord que cette analyse est impossible à réaliser sur le borazine et délicate sur le polymère PBN45°C, ces deux composés étant trop volatiles pour que les mesures soient représentatives. Concernant les autres polymères analysés, on note une augmentation logique du rendement céramique avec l'augmentation de la température finale liée au taux de réticulation des polymères de plus en plus important.

Par ailleurs, pour mieux définir l'état physique des différents PBN, nous avons commencé à étudier le comportement rhéologique des liquides. Une seule manipulation a pu être réalisée à l'heure actuelle sur le polymère PBN45°C. Une mesure de viscosité par Rhéologie Micro Fourier (MFR) montre que ce polymère possède un comportement de liquide Newtonien.

Enfin, une estimation de la densité à 20°C donne une valeur voisine de 1.

IV.2.2. Elaboration des revêtements BN à partir du polyborazilène

Etant donné que la volatilité du composé borazine monomère limite la simplicité de son utilisation, nous en sommes venus à utiliser les précurseurs PBN liquides préparés précédemment. Les polymères liquides PBN45°C et PBN50°C seront utilisés tels quels. Après le dépôt (réalisé en boîte à gants à température ambiante), les échantillons sont placés dans une nacelle alumine et transférés dans un four tubulaire pour un traitement sous N₂ jusqu'à 1400°C. Pour ses essais, seul le substrat de type CX2120 a été utilisé.

D'un point de vue expérimental, l'utilisation du polymère PBN45°C, qui est limpide est très aisée, le liquide mouille bien le substrat. Il en est de même avec l'utilisation du polymère obtenu à 50°C, cependant, on perçoit au cours du *dip-coating*, une différence de viscosité. En effet, la PBN50°C semble plus visqueuse et le dépôt polymère obtenu semble plus épais. Dans ce contexte, une manipulation supplémentaire a été réalisée en diluant le polymère PBN50°C dans du THF (50/50) ce qui facilite son utilisation.

a) Caractérisation morphologique

Les premières images MEB présentées sur la figure II-39 ont été obtenues sur l'échantillon préparé à partir de PBN45°C. On observe un revêtement adhérent, homogène et

bien couvrant, il n'y a pas de trous visibles. A plus fort grandissement, le dépôt laisse apparaître la morphologie particulière déjà observée précédemment. L'image de la section permet de mesurer l'épaisseur du dépôt ; 2-2,5 μm . L'épaisseur est bien régulière sur l'ensemble de la coupe.

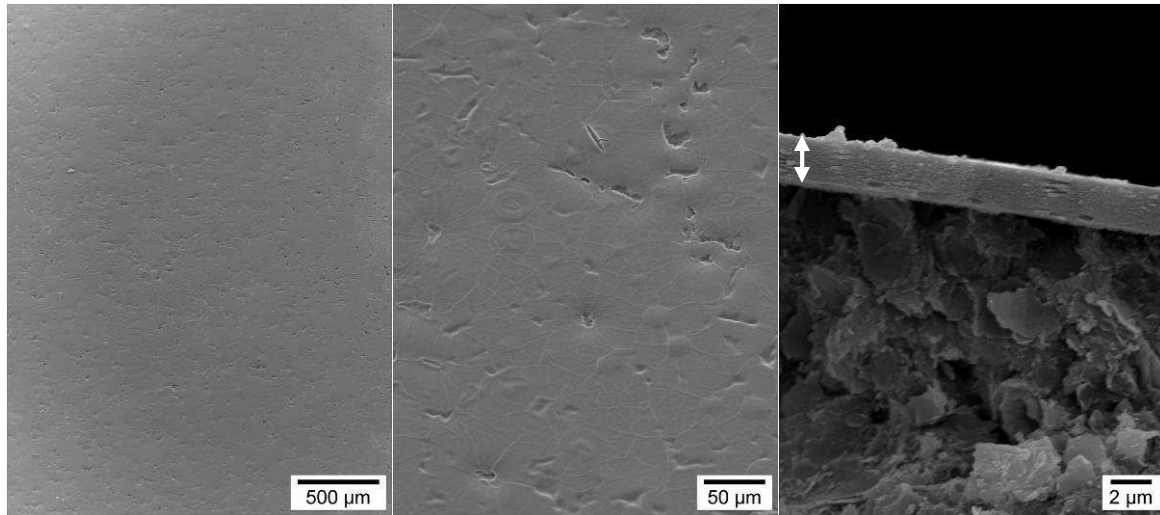


Figure II-39. Photos MEB de la surface et de la section d'un échantillon préparé à partir de PBN45°C sur substrat graphite cx2120.

De même, on rapporte sur la Figure II-40 une image MEB obtenue sur un échantillon préparé à partir de PBN50°C. Cette fois, on observe un dépôt beaucoup plus épais (7-8 μm) qui craque à certains endroits et se décolle. On a donc obtenu un revêtement peu adhérent épais et craquelé. Ces caractéristiques sont sans aucun doute reliées à la viscosité plus importante du polymère utilisé (même si celle-ci n'a pas pu être mesurée, on le constate à l'utilisation) qui impose le dépôt d'une couche polymère trop épaisse.

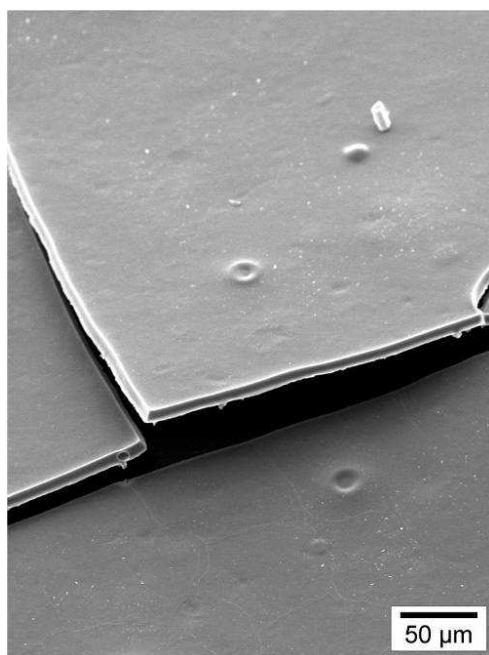


Figure II-40. Photo MEB de la surface d'un échantillon préparé à partir de PBN50°C sur substrat graphite cx2120.

Enfin, la figure II-41 propose une image MEB obtenue sur un échantillon préparé à partir du même polymère PBN50°C dilué à 50% en masse dans le THF. On observe à nouveau un revêtement homogène, adhérent et présentant la morphologie que l'on peut dire caractéristique des précurseurs borazine.

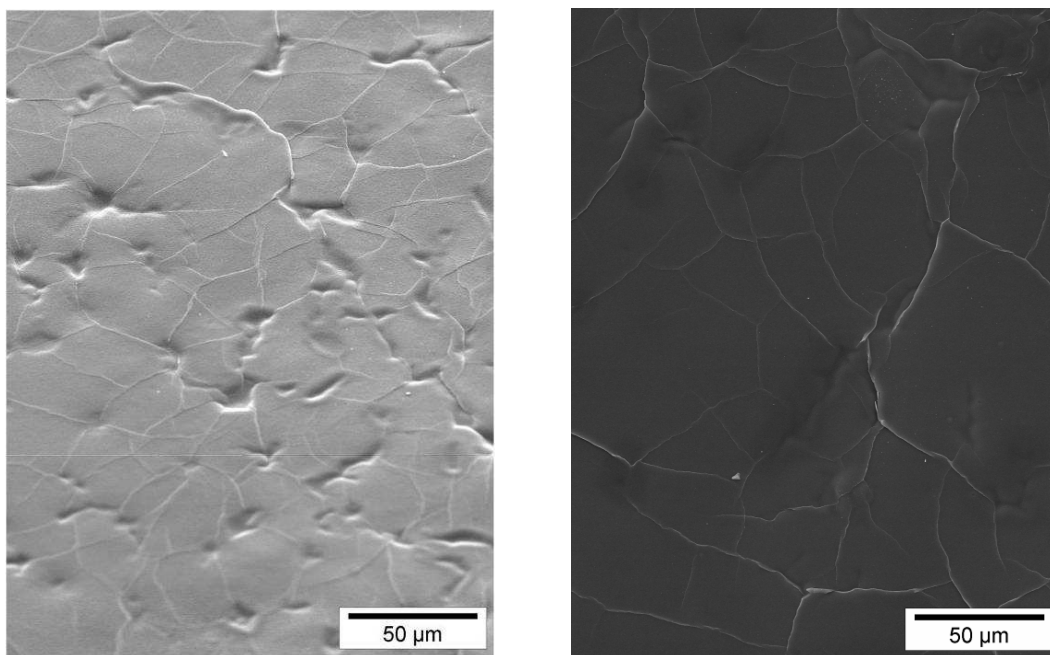


Figure II-41. Photo MEB de la surface d'un échantillon préparé à partir de PBN50°C + THF (50/50) sur substrat graphite cx2120.

b) Caractérisation structurale

Une caractérisation structurale par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR) a été réalisée sur l'échantillon préparé à partir de PBN45°C. Elle est présentée ci dessous. L'image de la figure II-42 montre un aspect turbostratique de la céramique avec une distribution plutôt aléatoire des plans cristallins (002). Nous notons toujours la présence de zones beaucoup mieux cristallisées dues au BN hexagonal (entourées en rouge). Cette cristallisation plutôt faible est sans doute liée à la température du traitement thermique qui a été stoppée à 1400°C (contre 1800°C pour les échantillons obtenus à partir de pMAB). Ceci est confirmé par le spectre de diffraction des électrons inséré sur la même image où l'on distingue l'aspect polycristallin de la céramique avec les plans (002), (100) et (004).

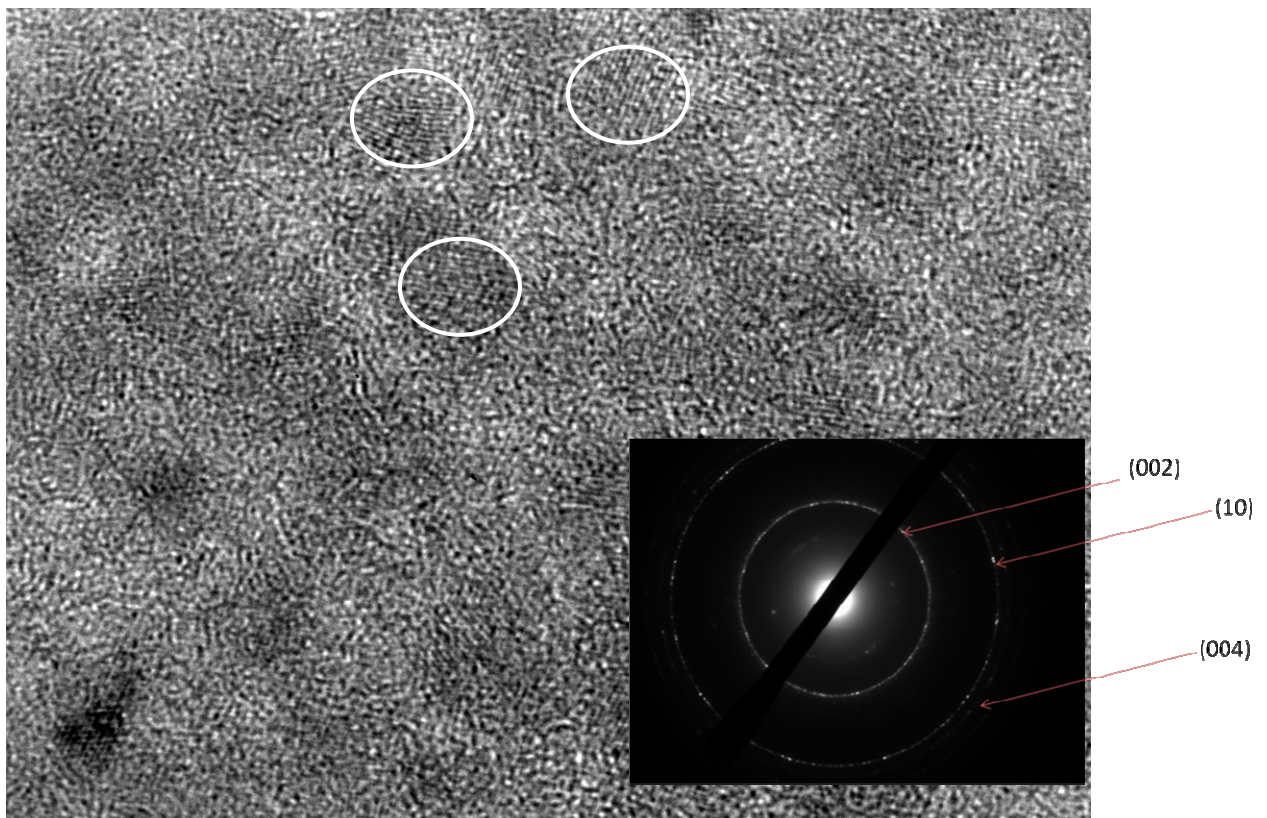


Figure II-42. Image TEM d'un échantillon BN (1400°C) avec son spectre de diffraction des électrons.

c)- Caractérisation chimique

Enfin, et pour valider la composition chimique et la qualité de la couche céramique, une étude par spectrométrie photoélectronique X a été réalisée, l'échantillon est préparé avec le polymère liquide PBN45°C et pyrolysé à 1400°C.

Le spectre d'acquisition générale (Figure II-43) montre la présence majoritaire des pics relatifs aux éléments azote et bore avec un rapport N/B = 0,94, donc très proche au rapport stœchiométrique. On note la présence de carbone que l'on peut attribuer à du carbone de pollution. Enfin, une quantité non négligeable d'oxygène est mesurée, peut-être du à la réactivité du précurseur par rapport à l'oxygène ou encore à la présence d'oxygène de contamination.

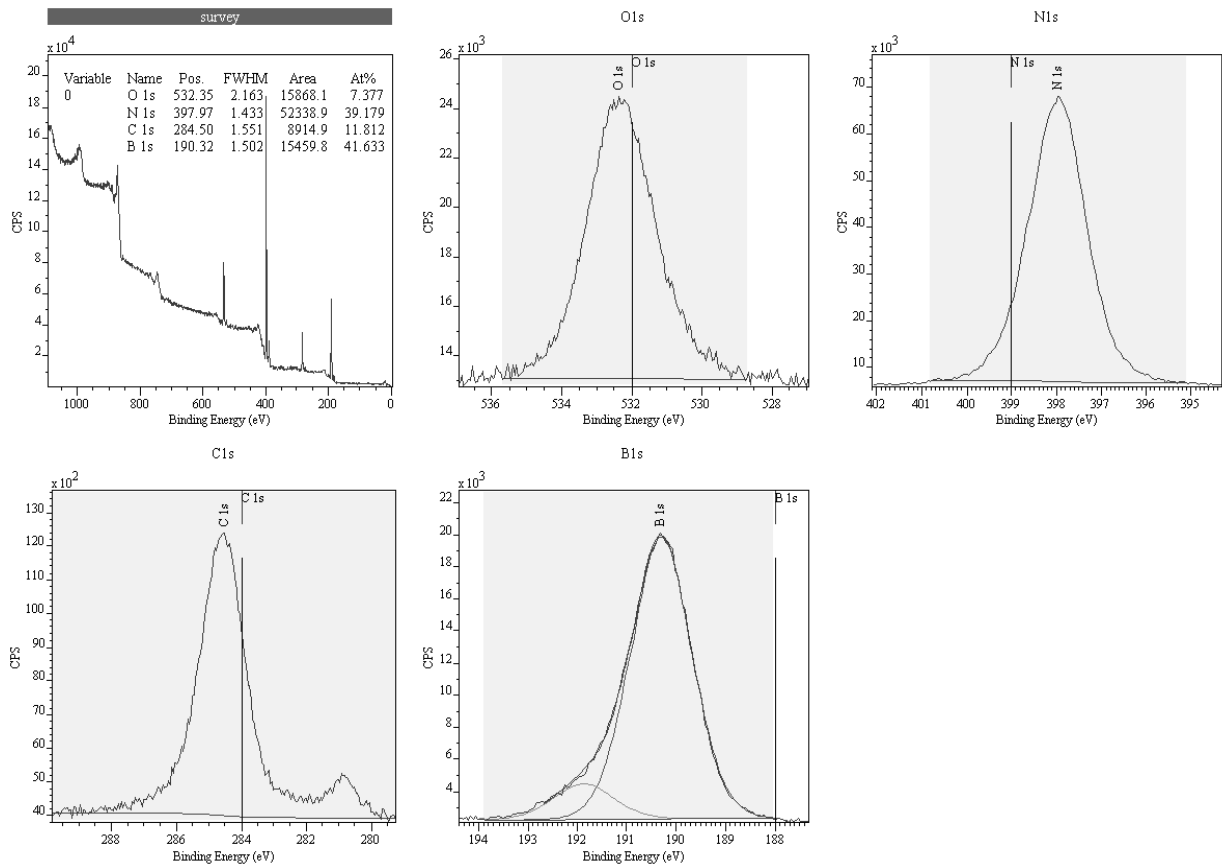


Figure II-43. Spectre XPS d'une couche BN traitée à 1400°C sur substrat graphite à partir de PBN45°C.

d) Conclusion

Nous venons de voir qu'il était possible de préparer des revêtements BN sur graphite à partir de polyborazilènes liquides préparés à 45 ou 50°C. Cependant, la plus grande viscosité du précurseur obtenu à plus haute température impose l'obtention d'un revêtement épais provoquant des fissures dommageables pour le revêtement. Il est donc impératif d'utiliser un polymère moins visqueux ou encore de le solubiliser dans un solvant. On note par ailleurs qu'il existe toujours une organisation de surface importante qui semble prendre naissance sur les défauts du substrat. Cette organisation est vraisemblablement liée au type de précurseur

utilisé. Enfin, on note une qualité chimique importante avec un rapport N/B quasi stœchiométrique.

V- Revêtements BN sur quartz à partir de polyborazilène

Cette dernière partie du deuxième chapitre est dédiée à la préparation de revêtements BN sur quartz. Le but de cette étude, un peu en marge du reste du travail de thèse, est d'utiliser une technique spectroscopique, *i.e.* le *m-lines* (ou MLS) pour mesurer l'épaisseur et l'indice de réfraction du nitrure de bore sous forme de film. Pour cela il est essentiel d'utiliser un substrat transparent qui puisse résister à la température de conversion polymère-céramique. Notre premier choix s'est porté sur le MgO, cependant, ce matériau étant trop onéreux, nous avons du utiliser des substrats de quartz. Par ailleurs, et étant donné que le film ne doit présenter aucun défaut pour la mesure, nous avons mené une première étude pour préparer les films les plus réguliers possibles.

Cette étude a été menée en collaboration avec Dr Anne Pillonnet, Maître de Conférences au Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Luminescents de L'Université de Lyon.

V.1. Présentation de la spectroscopie *m-lines*

Pour déterminer l'indice de réfraction du matériau, il existe différentes techniques de mesures.¹³⁵ L'ellipsométrie est couramment utilisée, elle se base sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane du matériau. D'autres techniques basées sur des mesures de transmission ou de réflexion sont aussi citées dans la littérature.¹³⁶ La spectroscopie *m-lines* développée par Tien et Ulrich^{137,138} représente la technique adoptée par la suite. Cette spectroscopie est basée sur l'excitation sélective de modes de propagation. Elle est bien adaptée à l'étude des guides diélectriques pour des applications à l'optique guidée car elle permet de déterminer avec une grande précision l'indice et l'épaisseur du guide.¹³⁹

La spectroscopie *m-lines* (MLS) constitue une technique non destructive pour la mesure des paramètres optogéométrique (indice de réfraction et épaisseur) avec une grande précision. Généralement elle utilise un laser avec une seule longueur d'onde mais une

installation dotée de plusieurs lasers émettant à différentes longueurs d'ondes peut être utile pour certaines mesures sur des échantillons particuliers.

En comparaison avec d'autres méthodes, la spectroscopie *m-lines* présente plusieurs avantages. Cette technique ne demande aucune mesure préalable des paramètres étudiés. De plus, elle offre l'opportunité d'établir l'anisotropie des couches, enfin c'est une technique non destructive. Cependant, elle présente aussi des inconvénients. Tout d'abord les films traités doivent présenter une épaisseur limite (10 à 15 μm) pour permettre la propagation d'au moins deux modes. De plus, le film doit avoir une certaine consistance lui permettant de résister à la pression provoquée par le prisme. Enfin, l'observation demande une bonne expérience de l'expérimentateur.

Dans cette étude, la longueur d'onde du laser utilisé est de 632,8 nm.

V.2. Réalisation des dépôts homogènes, réguliers.

Plusieurs essais ont été réalisés à partir de polyborazilène (PBN50°C) seul ou en solution dans le THF. Le nombre de couches déposées, la vitesse de tirage, la température finale de traitement sont d'autres paramètres qui ont été étudiés. Enfin, un des points les plus difficiles de l'élaboration étant l'accroche du film polymère sur le quartz ; l'état de surface du substrat a également été modifié par un traitement pré dépôt dans une solution d'acide fluorhydrique pour augmenter la rugosité. Les échantillons recouverts sont ensuite traités en température dans un four tubulaire sous azote de 200°C à 800°C (rampe de montée et de descente en température : 50°C/heure, avec un pallier à la température finale de 2h), puis conservés sous atmosphère inerte jusqu'à l'analyse pour éviter toute contamination à l'oxygène. Dans un premier temps, l'observation macroscopique (à l'œil) nous permet d'éliminer tous les échantillons non réguliers ; en effet, nous avons déjà mentionné le fait que le dépôt doit être le plus régulier et le plus homogène possible pour que la mesure *m-lines* soit efficace. Ainsi, de nombreux échantillons ont du être refaits ou abandonnés.

Le tableau II-5 donne les conditions expérimentales qui ont permis la réalisation d'échantillons réguliers. Les cases grisées correspondent aux échantillons qui ont été analysés en *m-lines*.

Tableau II-5. Conditions expérimentales permettant la préparation d'échantillons réguliers

	quartz commercial		quartz traité dans HF (60')	
	plaque chauffante 100°C	TT	plaque chauffante 100°C	TT
PBN50°C seul	oui mais difficile		oui	oui mais très difficile
PBN50°C + THF (50/50)	oui		oui	oui mais difficile
PBN50°C + THF (10/90)	oui		oui	oui

La première observation que l'on peut faire à la lecture de ce tableau pointe la difficulté d'obtenir des films réguliers à partir du polyborazilène seul. En effet, la mouillabilité du substrat par le polymère n'est pas bonne, par conséquent, le polymère n'adhère pas au quartz. Il existe donc deux alternatives, ou bien utiliser le polymère en solution (en utilisant un solvant qui mouille le substrat) ou bien modifier la surface du substrat pour en augmenter sa rugosité et donc l'adhésion du film polymère. Dans l'une ou l'autre de ces conditions, on arrive à préparer des films polymères réguliers pré-traités à faible température (100°C) sur une plaque chauffante. Cependant, l'obtention des films précéramiques, c'est-à-dire pyrolysés à plus hautes températures (de 200°C à 800°C), satisfaisants n'est possible qu'en conjuguant solubilisation du polymère et augmentation de la rugosité de surface du substrat. Dans tous les cas, l'observation du tableau montre qu'il n'a pas été possible d'obtenir des films précéramiques satisfaisants sur du quartz "lisse".

Une autre solution aurait peut-être été de déposer une sous couche d'accroche (ou couche tampon) sur le quartz pour augmenter l'adhésion du précurseur de BN.

Les figures II-44 et II-45 présentent les images AFM des substrats quartz commercial et traité par HF. On note une différence de rugosité de surface.

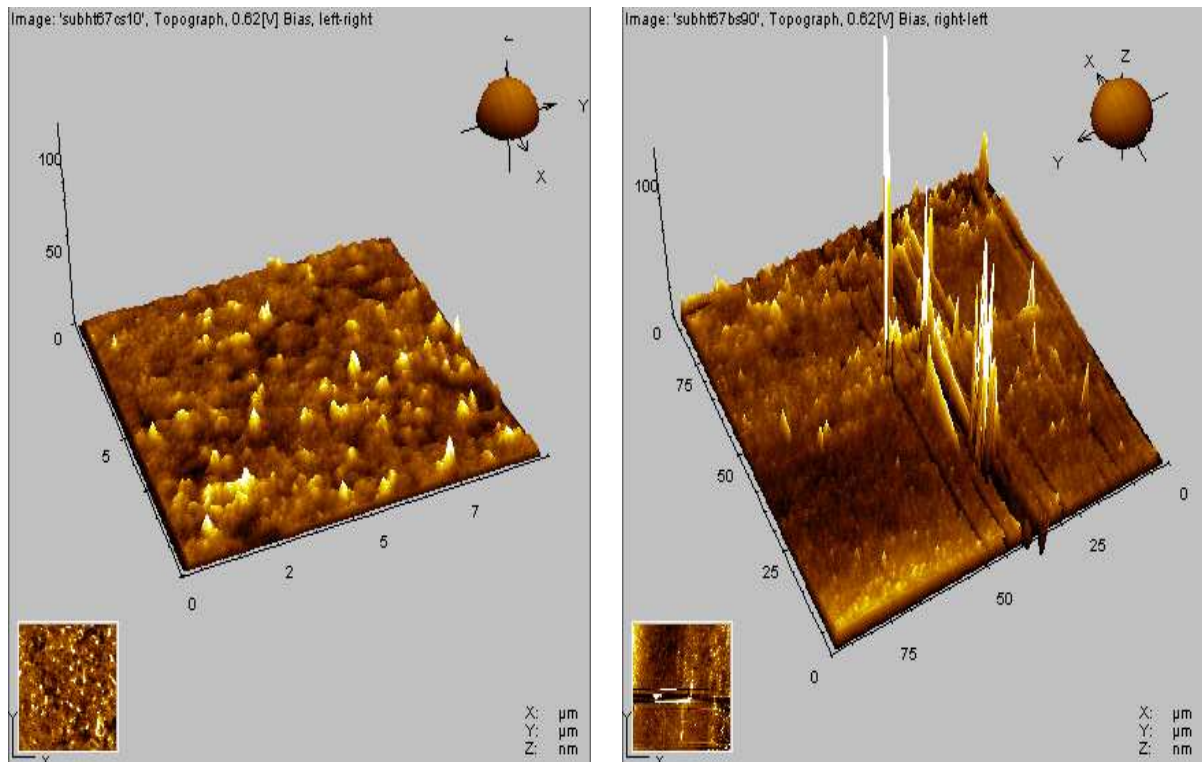


Figure II.44. Images AFM d'un substrat quartz non traité par HF.

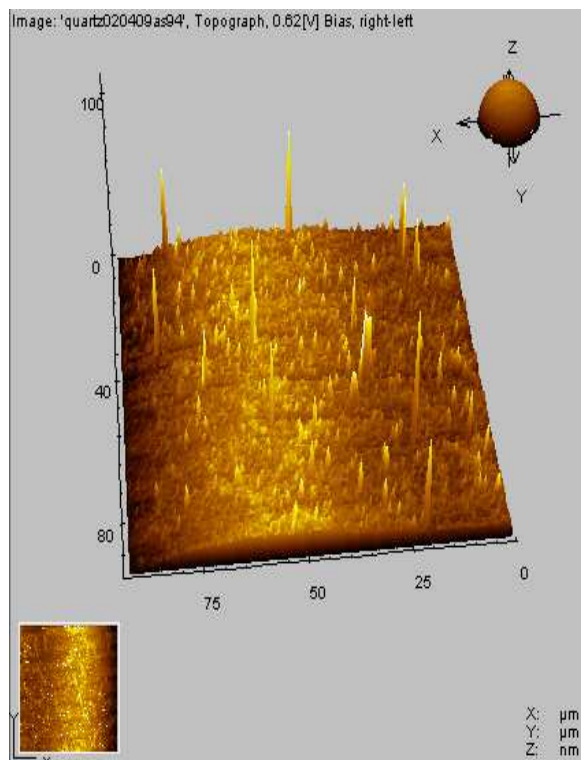


Figure II.45. Images AFM d'un substrat quartz traité par HF (60').

Tableau II-6. Mesures des valeurs de rugosités de surface moyennes

	Quartz (Å)	Quartz traité HF (Å)
10*10	27	55
92*92	60	150

Les mesures de rugosité de surface (RMS) réalisées sur les deux types d'échantillons (cf. Tableau II-6) sont en parfait accord avec l'effet désiré du traitement par l'acide fluorhydrique. Les substrats traités sont plus rugueux que les substrats commerciaux ce qui devrait permettre de créer des sites d'accrochage pour un recouvrement plus homogène de la totalité du substrat.

V.3. Mesures de spectroscopie *m-lines*

La première mesure a été réalisée sur un revêtement polymère préparé à partir du polyborazilène seul sur un substrat quartz lisse (vitesse de tirage : 3,9 mm/sec). Deux couches ont été déposées, la seconde après un chauffage à 100°C de la première sur une plaque chauffante. La seconde couche a également été traitée à 100°C. A cette température, le revêtement est toujours polymère. On analyse le film en *m-lines* et les valeurs trouvées sont les suivantes : 7 µm d'épaisseur (e) et un indice de réfraction (n) de 1,55 ($\lambda = 632,8$ nm). On effectue ensuite le traitement thermique de cette même couche à 800°C pour avoir une deuxième mesure sur le même échantillon, mais la mesure n'aboutit pas. En effet, la mise à l'air de l'échantillon juste traitée à 100°C, *i.e.* non stabilisée, l'a probablement dénaturée.

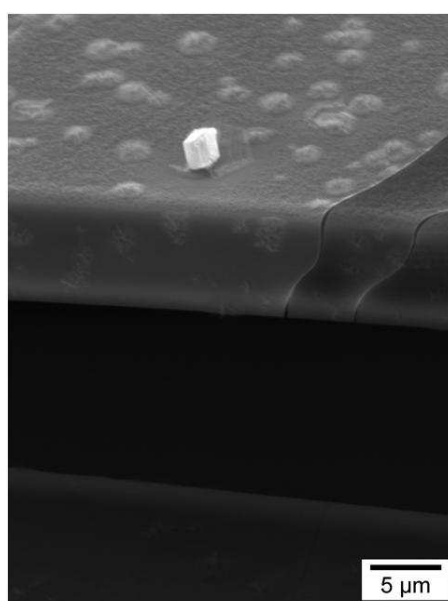


Figure II-46. Photo MEB de la bicouche polymère obtenu sur quartz lisse et analysée en *m-lines*.

On distingue aisément sur la photo MEB (la Figure II-46) du film polymère les deux couches déposées. La valeur de l'indice mesurée sur le polymère est logiquement supérieure à celle rapportée pour borazine monomère (1,39) par Kim et coll.¹⁰⁰

Ne pouvant obtenir d'échantillons satisfaisants après le traitement thermique à 800°C sur quartz lisse, nous avons réalisé et analysé en *m-lines* un film monocouche préparé sur un substrat traité dans HF et traité à 800°C. Dans ce cas, la mesure donne les valeurs suivantes : $e = 1598$ nm et $n = 1,649$. Pour comparer l'épaisseur en fonction de la température, nous devons faire l'hypothèse que chacune des couches de l'échantillon polymère bicouche a une épaisseur identique, soit $\sim 3,5\mu\text{m}$. Ainsi, tenant compte de la densité du polyborazilène, proche de 1, on peut calculer un retrait volumique de 54% ($3,5\mu\text{m} \rightarrow 1,6\mu\text{m}$), soit un rendement céramique de 46%, cette valeur étant identique à celle rapportée pour le rendement céramique du polymère (chapitre II § IV-2). La valeur de l'indice de réfraction ; $n = 1,65$ est intermédiaire entre celle du borazine (1,39) et celle couramment rapportée pour le nitrure de bore hexagonal (1,88).¹⁰¹

La figure II-47 propose deux images MEB obtenues sur un échantillon identique. On note un aspect très régulier, très lisse et très couvrant du revêtement. Par ailleurs, l'image obtenue selon un axe incliné de l'échantillon laisse voir d'une très bonne adhésion du revêtement sur le substrat.

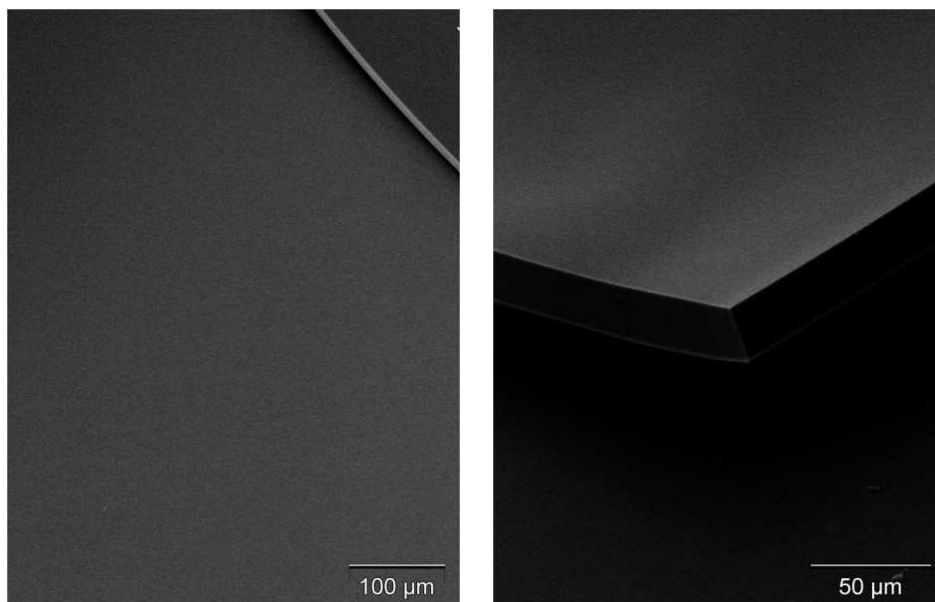


Figure II-47. Photos MEB d'un échantillon sur quartz traité HF, polymère POL50°C seul, 1 couche, 800°C.

La seconde série de mesure est axée sur l'influence de la vitesse de tirage sur l'épaisseur du dépôt final et son indice de réfraction. Ainsi, toute une série de films a été réalisée à partir d'une solution polyborazilène dans le THF (50/50). Nous avons préféré réaliser cette série à partir du polymère en solution pour augmenter sa mouillabilité et ainsi accroître la facilité d'élaboration. Chaque échantillon préparé est prétraité à 100°C sur une plaque chauffante, puis pyrolysé dans un four tubulaire à 200°C (rampe de montée et descente en T de 10°C/h – palier de 4h) et enfin, analysé par *m-lines*. Le tableau II-7 rassemble les résultats (épaisseur et indice) obtenus avec cette série d'échantillons.

Tableau II-7. Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en fonction de la vitesse de remontée de l'échantillon

	vitesse (mm/sec)	e	n
HT53s1	3,9	2447 nm	1,551
HT53s2	6,6	3586 nm	1,546
HT53s3	9,6	4341 nm	1,544
HT53s4	12,0	5644 nm	1,539
HT53s5	13,2	6164 nm	1,543

On note une augmentation très régulière de l'épaisseur finale du film avec la vitesse de remontée de l'échantillon qui augmente. Cette observation est logique puisque pour une vitesse de remontée rapide, le précurseur dispose de moins de temps pour s'écouler. Ainsi, il reste sur le substrat et son épaisseur s'accroît. Concernant l'indice de réfraction, l'ensemble des valeurs mesurées est proche et identique à celle obtenue sur le film polymère préparé à partir du polymère seul. L'utilisation du solvant n'influence donc pas l'indice mais influence évidemment l'épaisseur du film final.

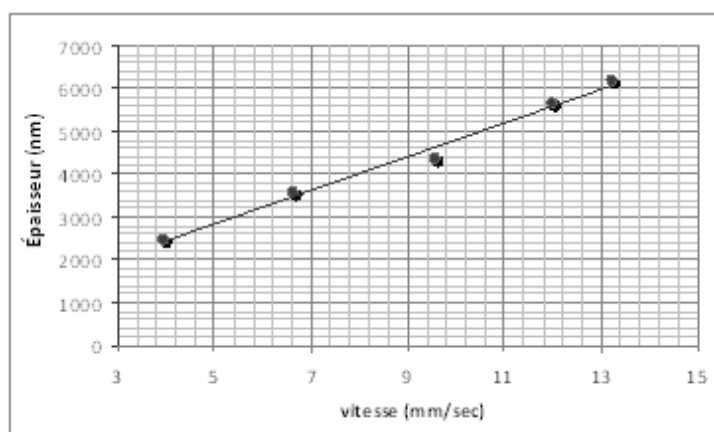


Figure II-48. Graphe représentant l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de remontée du substrat.

La dernière série qui a pu être analysée par *m-lines* a été réalisée en modifiant la température de fin de traitement. Dans ce cas, pour avoir des films satisfaisants, nous avons dû abaisser la concentration du polymère dans le solvant jusqu'à 10% en masse. De plus, l'utilisation de substrats traités par HF a été également nécessaire pour obtenir les meilleurs résultats.

Tableau II-8. Valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en fonction de la température finale de traitement de la couche (vitesse de tirage : 3,9 mm :sec)

	e (nm)	n
100°C	1014	1,545
400°C	561	1,612
600°C	498	1,631
800°C	492	1,666

La lecture du tableau II-8, appuyée par le graphe de la Figure II-49, montre une diminution de l'épaisseur de la couche avec la température de pyrolyse qui augmente et de façon inversement proportionnelle, on note une augmentation de la valeur de l'indice de réfraction. Concernant, tout d'abord, l'évolution de l'épaisseur des revêtements, on observe une diminution très marquée entre 100 et 400°C due à la réticulation avancée du polymère au cours de la transformation précurseur polymérique / précéramique. Au-delà de cette température, l'épaisseur diminue faiblement. Ceci est donc relié au phénomène de densification de la couche associé à une perte de masse très faible. La lecture de la courbe ATG du polymère, présentée sur la figure II-50, montre d'ailleurs un comportement similaire avec une perte de masse majeure entre 100 et 200°C puis une perte beaucoup plus faible de 200 à 800°C. On note une perte de masse de ~25% entre 100°C et 400°C et seulement de ~5% entre 400°C et 800°C en parfaite adéquation avec les retraits volumiques observés sur les couches.

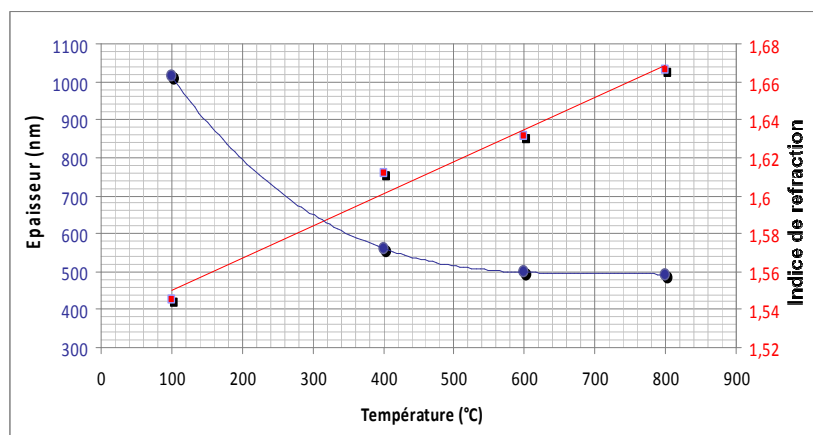


Figure II-49. Graphe représentant l'épaisseur du film et l'indice de réfraction en fonction de la température finale du traitement de la couche.

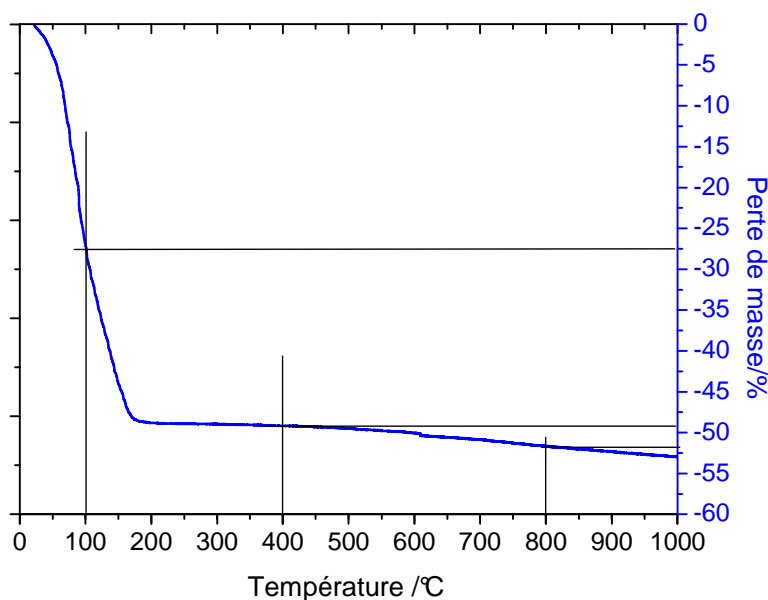


Figure II-50. Courbe ATG obtenue sur le polymère PBN50°C (sous N₂).

Enfin, l'étude de l'évolution de l'indice (cf. Figure II-49) montre qu'il augmente avec la température finale pour atteindre une valeur de 1,67 à 800°C. Cette valeur correspond à celle déjà rapportée pour des films déposés sur silicium à partir de PBN solide (5% dans glyme).⁹⁹

Sur cette dernière série, il nous a été possible de réaliser quelques analyses supplémentaires sur les échantillons pyrolysés à 400, 600 et 800°C par AFM (Figures II-51 à II-53), MEB (Figures II-54 et II-55) et EDX puisque leur stabilité augmente avec la température finale de pyrolyse. Cependant, l'échantillon préparé à 200°C, trop sensible n'a pas pu être analysé davantage.

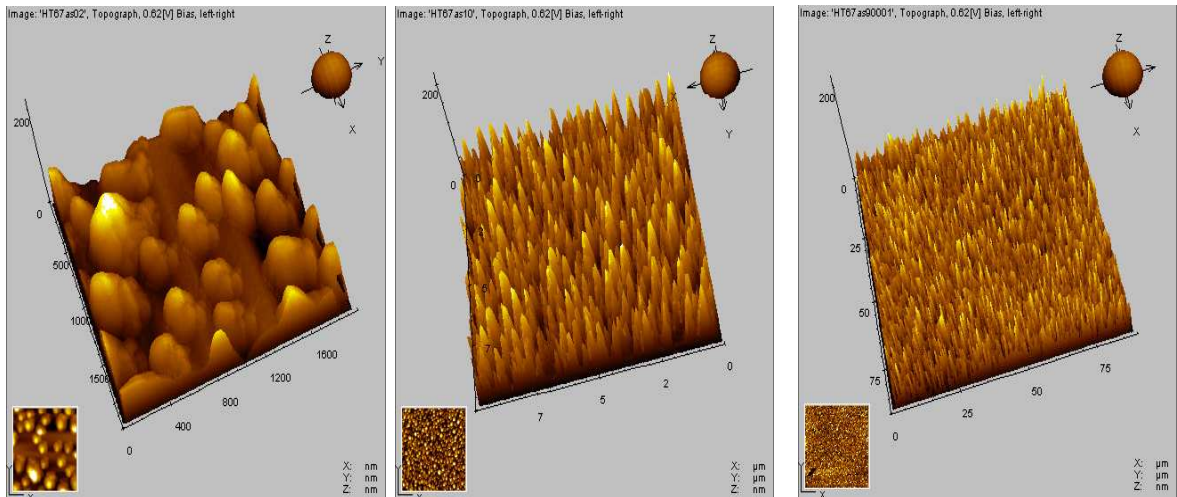


Figure II-51. AFM de l'échantillon quartz traité HF, polymère/THF (10/90) 400°C

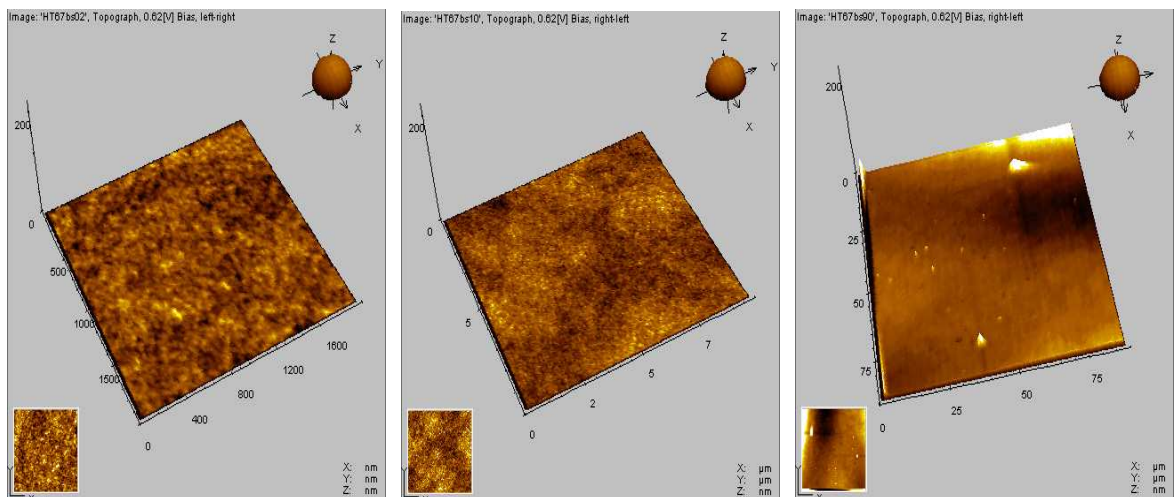


Figure II-52. AFM de l'échantillon quartz traité HF, polymère/THF (10/90) 600°C.

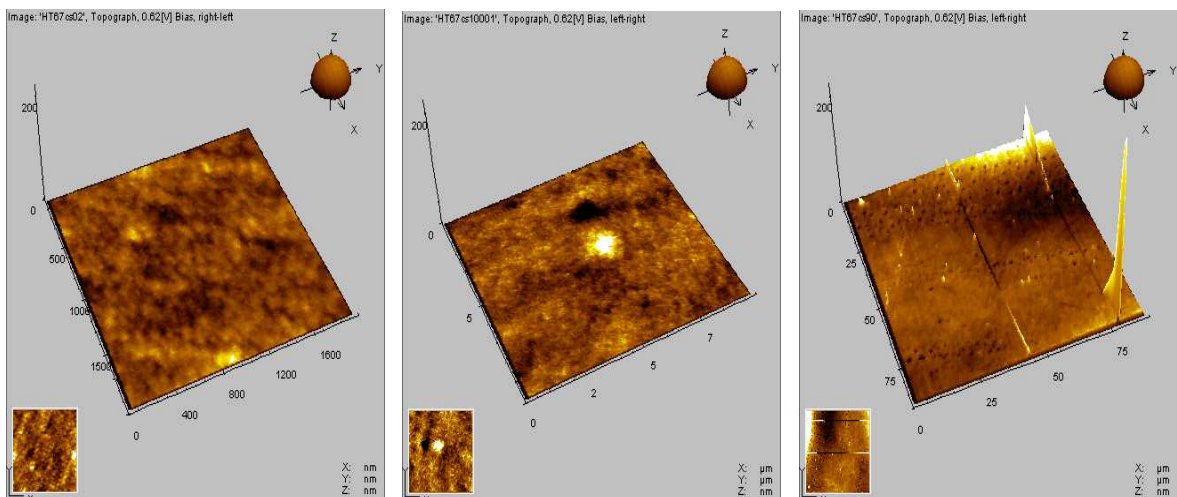


Figure II-53. Photos AFM de l'échantillon quartz traité HF, polymère/THF (10/90) 800°C.

Tableau II-9. Valeurs de rugosité de surface moyennes (RMS) pour les 3 échantillons préparés à 400, 600 et 800°C.

RMS (Å)	400°C	600°C	800°C
2×2 μm ²	270	4	3
10×10 μm ²	345	4	5
90×90 μm ²	230	43	110

L'observation de ces images AFM et la lecture du tableau II-9 associé permet de rendre compte d'une morphologie beaucoup plus lisse des échantillons traités aux plus hautes températures. On peut expliquer ces observations par la densification de plus en plus marquée avec l'augmentation de la température. On observait d'ailleurs déjà un aspect très rugueux de l'échantillon polymère (cf. Figure II-46). On peut noter également, que la rugosité moyenne des substrats de quartz traités HF est supérieure à celles observées sur les échantillons recouverts. Le revêtement a un effet lissant.

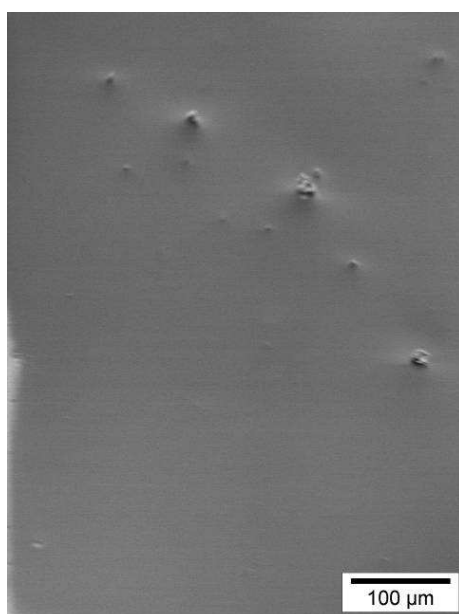


Figure II-54. Photo MEB de l'échantillon quartz traité HF, polymère/THF (10/90) 600°C.

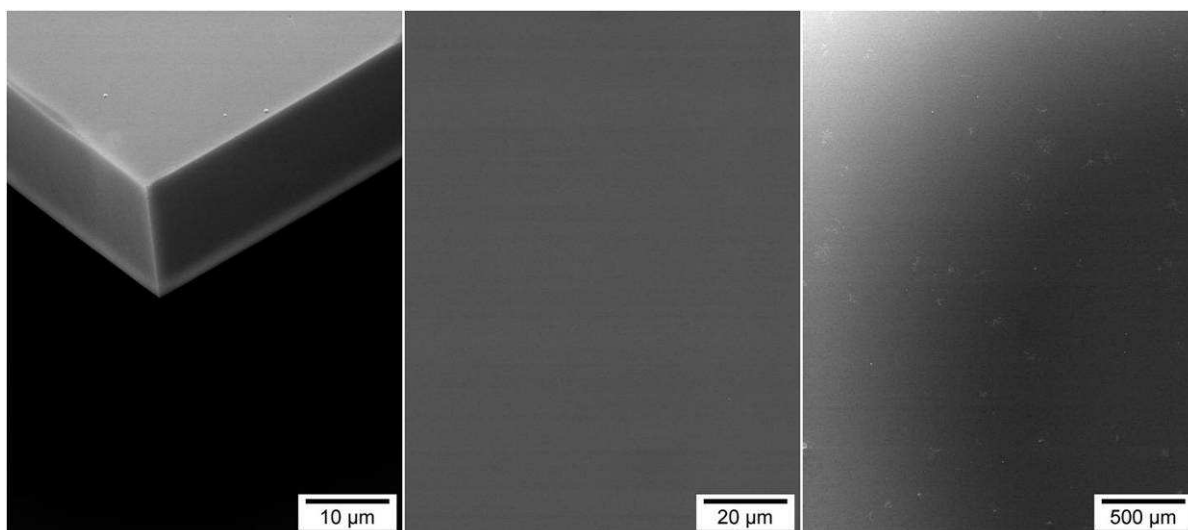


Figure II-55. Photos MEB de l'échantillon quartz traité HF, polymère/THF (10/90) 800°C.

Une observation MEB a été réalisée sur les deux échantillons traités à 600 et 800°C, respectivement représentée sur les figures II-54 et II-55. On observe des revêtements très homogènes, lisses (ce qui confirment les valeurs de RMS) et sans défauts. Une image prise selon le substrat incliné montre un dépôt très couvrant et surtout adhérent.

V.4. Analyses chimiques

Une analyse EDX a été menée en parallèle des observations MEB sur les deux échantillons pyrolysés à 600 et 800°C, les valeurs des pourcentages élémentaires sont données dans le tableau II-10.

Tableau II-10. Analyses chimiques EDX obtenues sur les échantillons traités à 600 et 800°C

	600°C	800°C
B	43	47.5
N	17	25
C	3	2
O	37	25
Si	0	0.5

On note une très forte valeur de l'oxygène sans détection de silicium, l'analyse est donc bien une analyse de surface, le quartz n'est pas analysé. Le problème provient de la non stabilité des échantillons à ces températures, encore plus marqué à 600 qu'à 800°C (en liaison avec les pourcentages élevés en oxygène). On verra que ces problèmes de stabilité sont aussi importants dans le chapitre III.

V.5. Conclusion

Cette étude par spectroscopie *m-lines* a permis de déterminer l'évolution des épaisseurs des revêtements et des indices de réfraction en fonction de deux paramètres d'élaboration ; la vitesse de remontée de l'échantillon et la température finale de pyrolyse. Dans tous les cas, les valeurs obtenues sont cohérentes. L'indice de réfraction mesuré proche de 1,7 pour une couche traitée à 800°C est légèrement inférieur à la valeur théorique donnée à 1,8. On peut donc considérer qu'à cette température la céramique n'est pas totalement cristallisée ce qui explique les problèmes de stabilité vis-à-vis de l'oxygène de l'air détecté en EDX.

Chapitre 3

REALISATION DE REVETEMENTS BN SUR SUBSTRATS METALLIQUES

CHAPITRE 3 : REALISATION DE REVETEMENTS BN SUR

SUBSTRATS METALLIQUES

Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à la réalisation de revêtements de nitrure de bore hexagonal sur des substrats métalliques, encore jamais rapportée dans la littérature. La réussite de ce challenge permettrait d'envisager de recouvrir des pièces métalliques de nitrure de bore pour les protéger à hautes températures et ainsi d'élargir les domaines d'application des revêtements BN à la micromécanique, à l'aéronautique ou encore au secteur de l'horlogerie. Cependant, comme cela a déjà été mentionné dans l'introduction générale, le revêtement de pièces métalliques impose de trouver un procédé de céramisation qui permet un chauffage de la couche sans risque pour le métal revêtu.

Dans ce contexte, nous avons pensé à utiliser le chauffage par lampe halogène émettant dans l'infrarouge pour densifier et céramiser les couches polymères.

Une étude complète a donc été menée pour trouver les paramètres du procédé, de l'état de surface du substrat, au choix du précurseur en passant par les paramètres de dépôt et de chauffage.

Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons quelques résultats prospectifs originaux sur la possibilité de recouvrir des substrats en pyrex d'une couche de nitrure de bore.

I- Revêtements BN sur substrat métallique – Partie Expérimentale

I.1. Présentation des substrats

La quasi-totalité de l'étude a été réalisée sur des substrats de titane. Ce choix a été guidé par deux raisons essentielles. La première est pratique et est liée à sa température de fusion ($T_{fus.} = 1668^{\circ}\text{C}$) élevée qui permettra, éventuellement, des traitements en four traditionnel en comparaison du traitement par irradiation infrarouge. La seconde raison est liée à l'un des domaines d'application envisagé ; l'industrie aéronautique qui utilise beaucoup le titane et ses alliages (en remplacement de l'acier). Il est donc bon de commencer l'étude sur un type de substrat qui sera potentiellement très sollicité.

Le titane utilisé présente un taux de pureté de 99,6%. Il est acheté en plaque de 1 mm d'épaisseur et découpé à l'aide d'une guillotine mécanique à moteur. Des substrats rectangulaires de $40 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ sont ainsi obtenus. Plusieurs degrés de polissage peuvent ensuite être réalisés avec une polisseuse mécanique utilisant des disques de SiC et de satin (et pâte diamantée). Après le polissage, les substrats sont nettoyés à l'alcool, l'acétone et sont placés dans un four tubulaire sous vide pour un chauffage à 200°C de 5h. Ces traitements (polissage, chauffage) permettent d'une part d'enlever la couche d'oxyde native présente sur le métal utilisé et d'autre part de déshydrater totalement la surface du métal. Les substrats préparés sont conservés sous argon jusqu'à utilisation. Nous nous sommes assurés en réalisant une analyse chimique de l'absence totale d'oxygène sur le substrat.

La figure III-1 propose deux observations MEB à différents grossissements d'un substrat de titane poli type non recouvert.

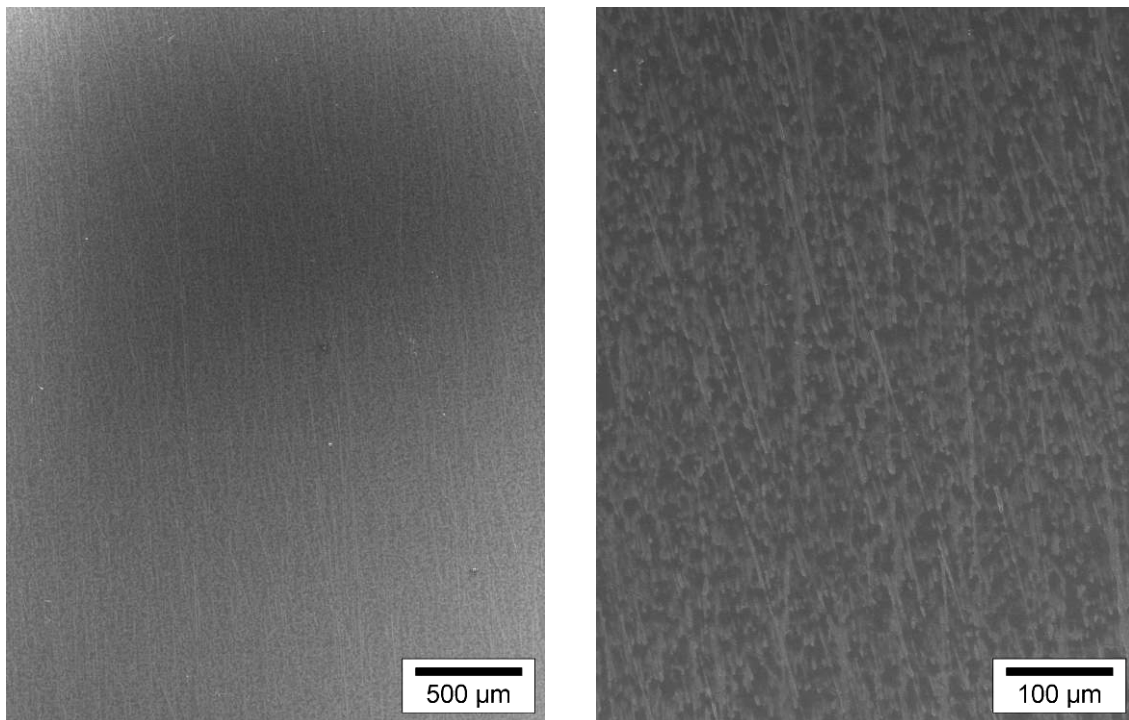


Figure III-1. Images MEB d'un substrat titane poli non revêtu.

Nous avons aussi utilisé d'autres métaux : cuivre et aluminium pour tester notre procédé de chauffage sur des métaux à plus bas point de fusion ; 1083°C et 660°C, respectivement. Les puretés chimiques sont équivalentes à celle du titane. La préparation des substrats est la même que celle rapportée pour le titane.

I.2. Présentation du procédé de chauffage

Le substrat métallique revêtu d'un film polymère est placé sous une lampe halogène à réflecteur doré émettant dans l'infrarouge. Etant donné que les métaux réfléchissent le rayonnement infrarouge, seule la couche polymère est chauffée par absorption du rayonnement. Il est évident que le métal reçoit une certaine quantité de chaleur mais uniquement par conduction. Le schéma présenté sur la figure III-2 explicite le principe.

L'ensemble du dispositif est placé en boîte à gants, ce qui permet de faire le traitement de céramisation juste après le *dip-coating* sans que l'échantillon ne soit en contact avec l'air. Il existe des fours RTA qui fonctionnent selon le même principe et qui permettent aussi des recuits sous atmosphère contrôlée. Cependant, nous n'avons pas en notre possession de four muni d'un sas qui permette de déposer l'échantillon cru sans risque d'altération par l'oxygène.

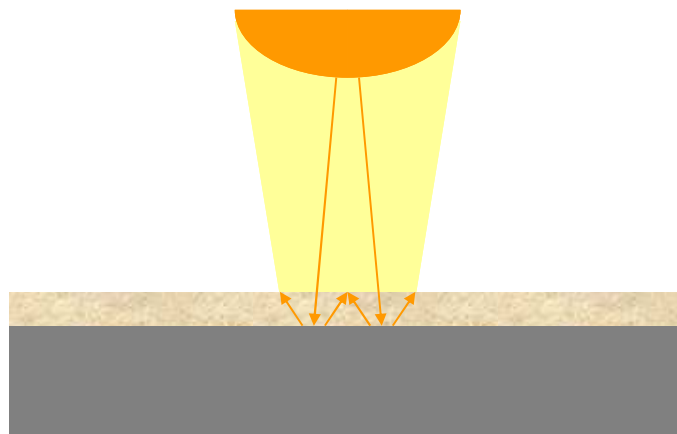


Figure III-2. Schéma du principe de la réflexion du rayonnement infrarouge sur le métal.

Un étalonnage à l'aide d'un thermocouple est réalisé pour avoir la correspondance entre la valeur de la tension du générateur et celle de la température sur le substrat.

I.3. Protocoles Expérimentaux de Préparation & de Caractérisation des revêtements BN sur substrats métalliques

Dans cette étude, nous avons utilisé, essentiellement, le polyborazilène préparé à 45°C (PBN45°C). En effet, même si l'étude de faisabilité menée au chapitre II a montré l'intérêt du borazine monomère comme précurseur pour la réalisation de film, dans notre nouvelle configuration expérimentale, il n'est plus possible de faire le *dip-coating* à une température négative. Ainsi, le polymère PBN45°C présente le meilleur compromis entre volatilité et viscosité. Quelques manipulations succinctes ont tout de même été réalisées avec un polymère plus visqueux car plus réticulé, le PBN50°C.

Le film polymère est alors déposé sur le substrat par *dip-coating* en Boîte à Gants. La vitesse de dépôt (entre 1,43 et 19,70 mm/s) ainsi que le nombre de couches déposées peuvent être modulés. Après chaque trempage, une pré stabilisation de la couche polymère (solidification du polymère) est systématiquement effectuée en déposant l'échantillon sur une plaque chauffante maintenue à 100°C pendant une heure. Ensuite, l'échantillon est placé sous la lampe IR, la tension (ampérage maximum) est alors augmentée assez rapidement (en 10 min) jusqu'à la température finale souhaitée. Le traitement thermique dure généralement 1h (sauf indication contraire). Dans quelques cas, les échantillons subiront un traitement thermique classique sous argon en four tubulaire au titre d'éléments comparatifs.

Compte tenu de la quantité d'échantillon qui sont préparés, il n'était pas envisageable de tous les caractériser complètement. Ainsi comme précédemment, une observation

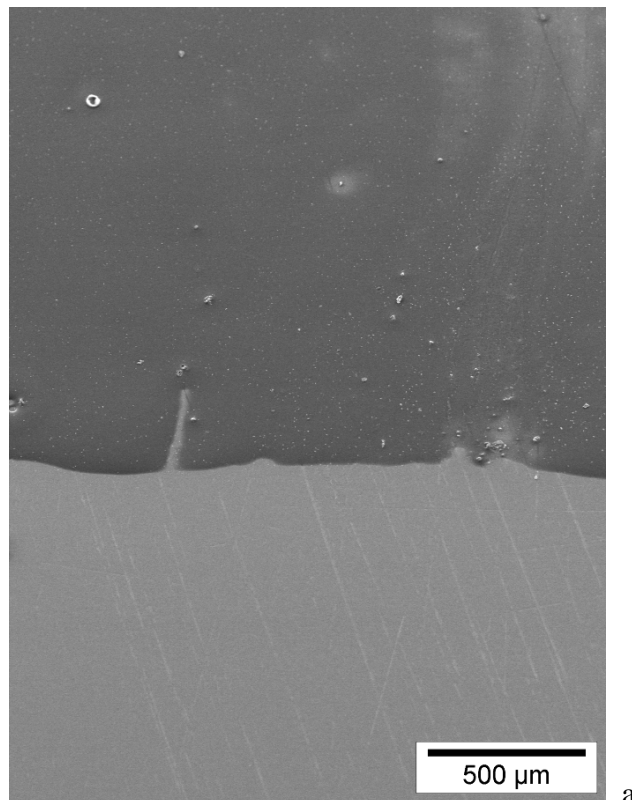
macroscopique permet de sélectionner les échantillons présentant une morphologie satisfaisante en termes de couleur et de régularité, écartant les revêtements présentant des fissures marquées ou un manque d'adhésion. Par la suite, des observations par MEB ou AFM peuvent être réalisées pour mieux caractériser la morphologie. Par ailleurs, la nature chimique et la qualité cristalline peuvent être facilement estimées grâce à une analyse par spectroscopie Raman. En effet, la présence d'un signal vers 1370 cm^{-1} sur le spectre permet d'attester de la présence de h-BN et la forme du pic permet d'estimer la cristallinité du matériau. Ainsi une présélection des échantillons à caractériser davantage sera faite grâce à la spectroscopie Raman.

II- Revêtements BN sur Titane – Caractérisation complète d'un revêtement type.

L'échantillon le plus satisfaisant a été préparé avec le polymère PBN45°C par *dip-coating* (vitesse 12 mm/s) sur un substrat de titane préalablement nettoyé. Trois couches ont été déposées avec une stabilisation intermédiaire. Le traitement infra rouge a été réalisé à la température maximale de la lampe, 1200°C pendant 1h.

II.1. Caractérisation morphologique

Après ce traitement, la couche céramique obtenue est transparente et légèrement colorée en blanc. La figure III-3 présente des images MEB obtenues sur l'échantillon. L'image III-3a montre l'interface entre le substrat et le dépôt qui apparaît assez épais, adhérent, couvrant et assez homogène même à fort grossissement. On note même que les défauts du substrat (dus au polissage) sont totalement recouverts par le revêtement. Sur une photo supplémentaire (Figure III-3b) représentant une autre partie du revêtement (centre de l'échantillon), on observe toujours un dépôt lisse et régulier, ne montrant aucun défaut.



a



b

Figure III-3. Images MEB a)- de la limite de la couche sur le substrat et b)- du revêtement BN, obtenues sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR.

Des analyses par AFM (Figure III-4) permettent d'obtenir la rugosité moyenne RMS du revêtement, on note une valeur de 20 nm sur une zone analysée de 20 μm^2 (Figure III-4a). Une observation à plus fort grossissement (Figure III-4b) permet aussi de mettre en avant une morphologie particulière, très structurée. On observe d'ailleurs sur une image MEB à fort grossissement, présentée sur la Figure III-5, un aspect très marqué similaire.

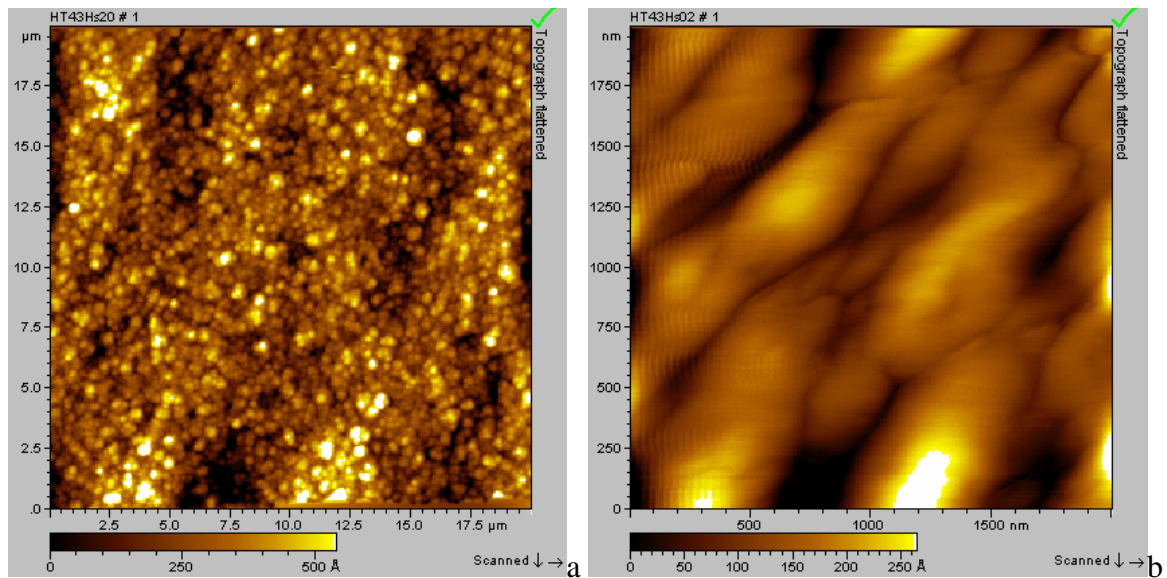


Figure III-4. Images AFM du revêtement BN obtenues sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR ;a)- 20 \times 20 μm^2 et b)- 2 \times 2 μm^2 .

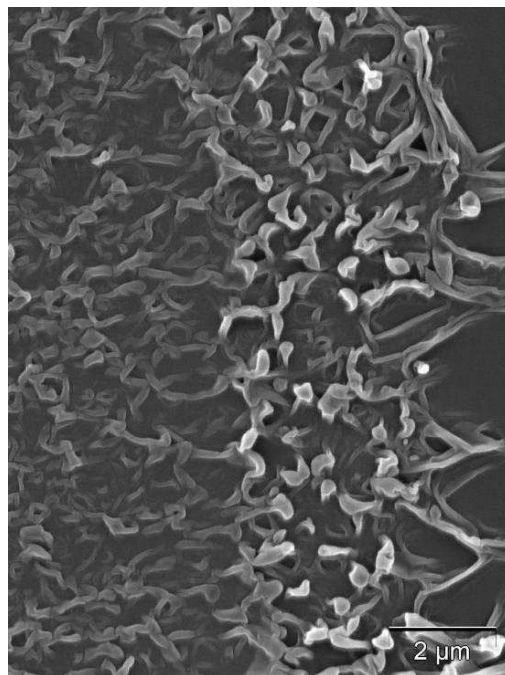


Figure III-5. Image MEB du revêtement BN obtenue sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR.

II.2. Estimation de l'épaisseur

Accéder à l'épaisseur du revêtement est primordial lorsque l'on travaille sur l'élaboration de couches céramiques. Cependant, cette information n'est pas toujours facile à obtenir. Nous avons vu au chapitre II qu'il était possible d'utiliser la technique de spectroscopie *m-lines*, mais ici le substrat n'est pas transparent. La profilométrie est aussi une technique facile à mettre en œuvre mais elle nécessite d'utiliser un substrat très plan et d'avoir une marche marquée pour servir de référence, or le polissage effectué sur les échantillons affecte la planéité du substrat et les nombreux essais réalisés ne donnent pas toujours des profils exploitables. La solution que nous avons utilisée dans ce cas est l'enrobage à froid de l'échantillon dans une résine suivi d'une découpe selon la section. Cette méthode ne peut pas raisonnablement être réalisée sur l'ensemble des échantillons, de plus, la découpe par microtomie peut arracher le dépôt si l'adhésion au substrat n'est pas très bonne.

La Figure III-6 propose une image de la section de l'échantillon, on note une épaisseur de $\sim 6,3 \mu\text{m}$. Cette valeur est relativement importante pour un dépôt obtenu par voie polymère. Par ailleurs, on peut considérer cette valeur comme plutôt encourageante puisque dans les travaux relevés dans la littérature tous les dépôts plus épais que $2 \mu\text{m}$ présentaient des fissures.⁹⁶

Par ailleurs, cette même image (Fig. III-6) permet également de mettre en évidence une adhésion médiocre de la couche au substrat. En effet, l'interface est bien visible puisque l'on peut voir une cavité. Ce manque d'adhésion a d'ailleurs été noté lors des caractérisations mécaniques qui seront présentés dans un paragraphe suivant.

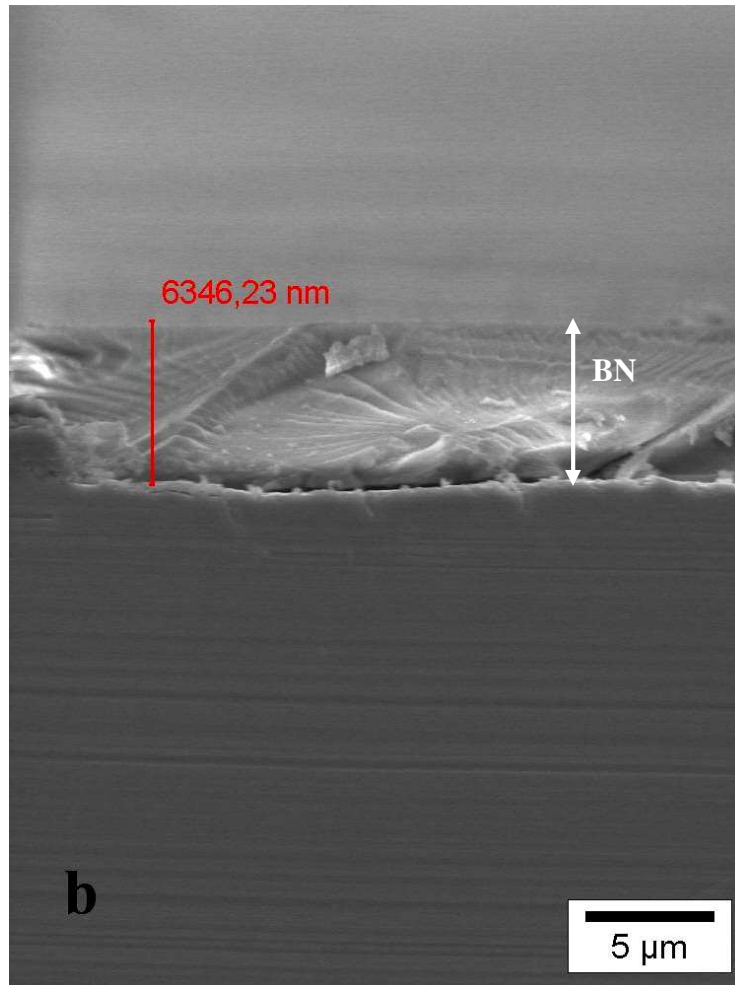


Figure III-6. Image MEB de la section revêtement / substrat obtenue sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR.

II.3. Caractérisation structurale

Les propriétés structurales du nitrure de bore ont été étudiées par spectroscopies Infrarouge et Raman et par diffraction des RX.

La figure III-7 présente un spectre IR obtenu en mode ATR (*Attenuated Total Reflexion*) directement sur le revêtement. Le spectre présente deux signaux ; à 1379,8 et 803 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibration de la liaison B-N respectivement en modes d'élongation et de déformation.¹⁴⁰

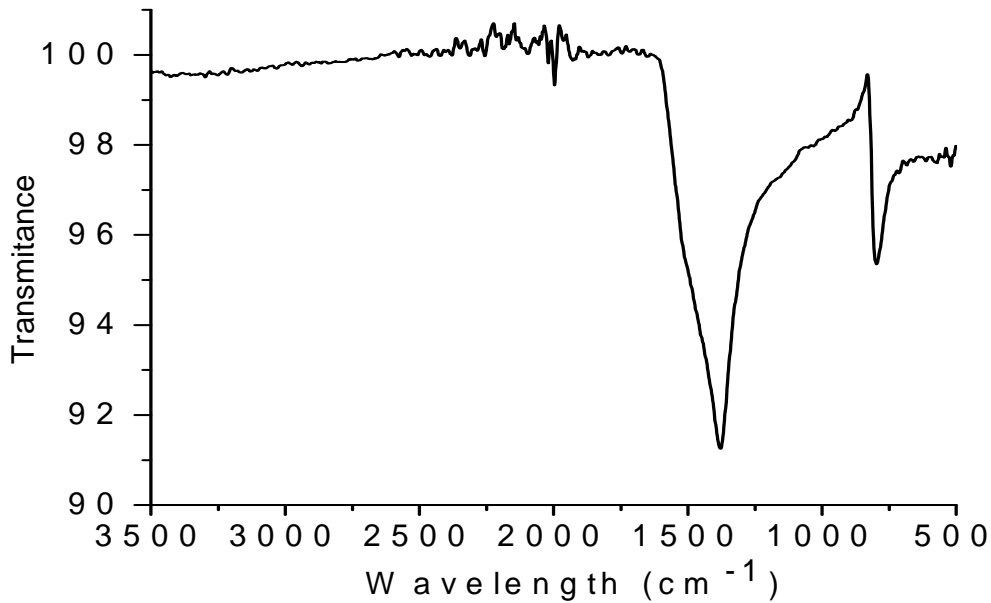


Figure III-7. Spectre IR en mode ATR obtenu sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR.

Le diffractogramme de rayons X obtenu en mode rasant sur l'échantillon est représenté sur la figure III-8. Il présente de nombreux pics, dont un très large à 26.76°, représentatif de la raie (002) du nitrure de bore peu cristallisé (ou amorphe).¹⁴¹ Il n'est pas étonnant d'obtenir un pic si large à cette température. En effet, le h-BN bien cristallisé l'est en général vers 1800°C. Les diffractogrammes rapportés dans la littérature sur des formes BN (poudres, films ou fibres) obtenues à des températures similaires en fours traditionnels présentent tous des signaux très larges et diffus.¹⁴² Sur ce diffractogramme, on relève l'ensemble des signaux caractéristiques du Titane (signalés par les traits rouges), l'analyse par DRX en mode rasant ne permet pas de s'affranchir totalement de la signature du substrat surtout pour des épaisseurs de quelques microns. De façon plus étonnante, on note également la présence de quelques signaux supplémentaires émergeant à 37°, 43° et 61° (fléchés en bleus) qui peuvent être attribués à du nitrure de titane cubique aux vues de sa fiche JCPDS n° 00-002-1159. La détection de TiN au cours de l'analyse pointe une réaction entre le titane du substrat et l'azote contenu dans le précurseur. On peut cependant logiquement localiser le TiN à l'interface entre le substrat et le revêtement. En effet, l'analyse IR ne permet pas de distinguer ce composé, sachant qu'en mode ATR, le cristal pénètre dans la couche de 2 µm environ, le TiN n'est pas atteint.

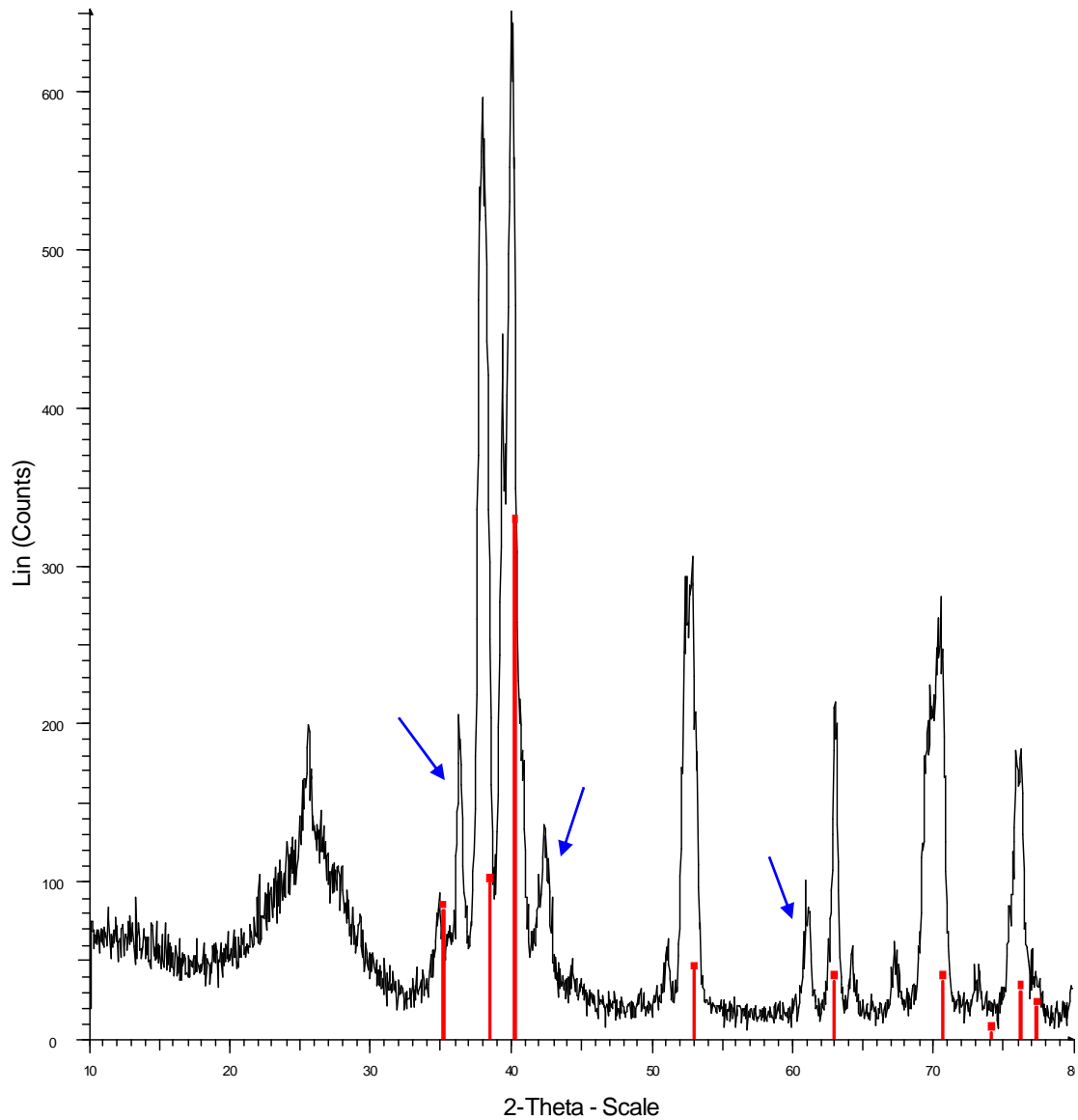


Figure III-8. Diffractogramme de Rayons X en mode rasant obtenu sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR.

Enfin, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée sur l'échantillon. Le spectre obtenu est présenté sur la figure III-9. On observe un pic unique à 1374 cm^{-1} caractéristique du mode E_{2g} du h-BN.¹⁴³ Cependant, la largeur à mi-hauteur du pic, égale à $\sim 55\text{ cm}^{-1}$ est bien supérieure à celle obtenue sur des microcristaux de h-BN pointant de nouveau le caractère amorphe du nitrure de bore obtenu, en adéquation avec l'analyse DRX.

On note également sur ce spectre l'absence de signal qui pourrait attester de la présence de TiN, mais là encore c'est une analyse de surface.

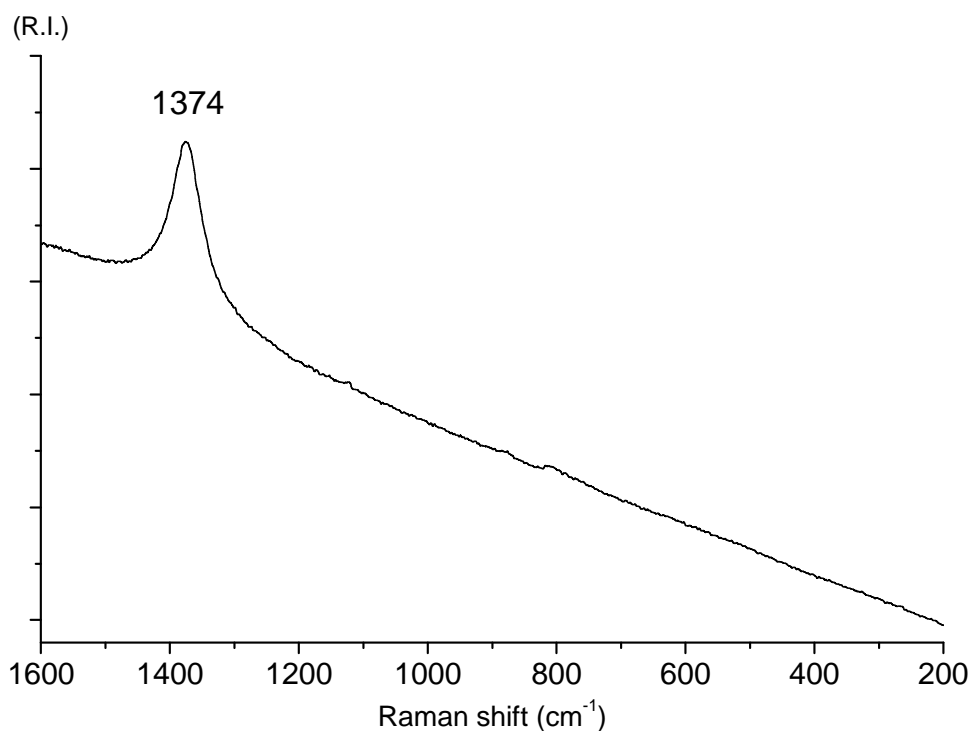


Figure III-9. Spectre Raman obtenu sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR.

La faible cristallinité du nitrure de bore obtenu peut rendre le matériau assez sensible à l'oxygène étant donné que cette sensibilité augmente avec la cristallinité qui diminue.¹⁴⁴

II.4. Caractérisation chimique

Des analyses chimiques ont été réalisées sur l'échantillon par XPS et EDX. Par spectrométrie photoélectronique X, qui est une analyse de surface, on obtient le spectre général présenté sur la figure III-10. Sur cette figure, on peut clairement identifier les pics B1s, C1s, N1s, Ti2p et O1s des éléments détectés par l'analyse. La position du pic B1s à 190,3 eV correspond à la valeur théorique de celle que l'on retrouve pour le BN pur.¹²³ Par ailleurs, la valeur du pic N1s à 397,9 eV est également très proche de celle relevée pour des atomes d'azote entourés d'atomes de bore.¹²⁴ Le rapport des intensités des pics N/B de 0,91 est assez proche de la stœchiométrie du nitrure de bore. Le pourcentage très élevé de carbone est sans doute dû à du carbone de pollution. Cette hypothèse est vérifiée par une analyse identique réalisée après ablation qui révèle un pourcentage bien moins important de 11%. On note également une quantité faible de titane (2%) et plus étonnamment une quantité d'oxygène de l'ordre de 10,8%.

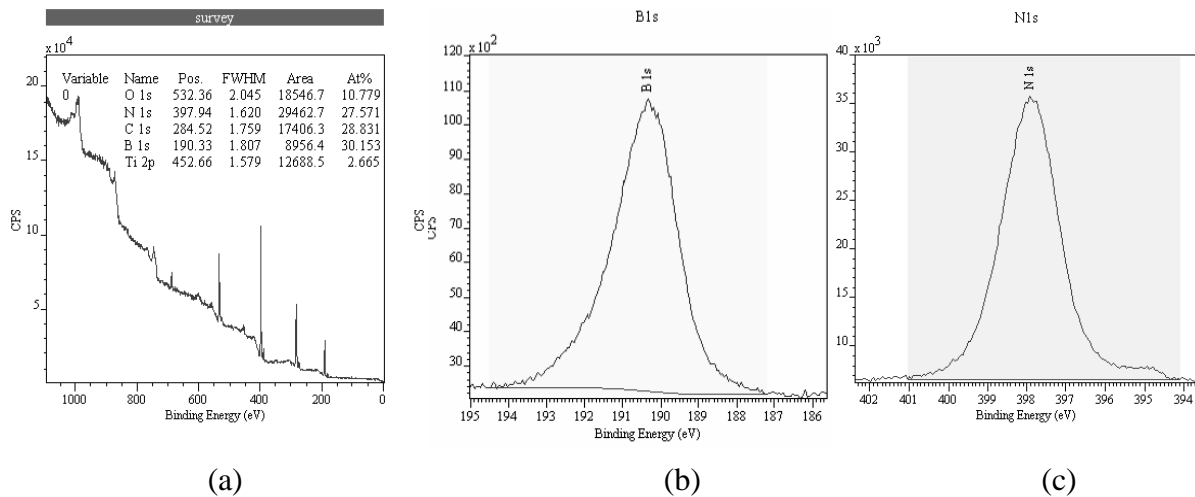


Figure III-10. (a)- Spectre général de photoélectrons obtenu sur une couche BN, (b)- pic B1s et (c)- pic N1s.

Pour appuyer ce résultat, nous avons ensuite réalisé une analyse EDX. On trouve des valeurs assez similaires pour l'ensemble des éléments ; B : 42,1% ; N : 45,0% ; C : 1,6% ; O : 11,3% (**B_{1,00}N_{1,07}C_{0,04}O_{0,27}**). Cependant, on ne détecte pas de titane. La faible teneur en carbone atteste que cet élément largement détecté par XPS est bien dû à du carbone de pollution. Le taux d'oxygène restant assez élevé, nous avons voulu suivre son évolution au cours du temps partant sur l'hypothèse que la faible cristallinité du nitrure de bore obtenu le rend assez réactif à l'oxygène de l'air. Par ailleurs, cette idée est supportée par une analyse par spectroscopie Raman réalisée sur un échantillon similaire laissé 48h à l'air (Figure III-11) qui montre un décalage du pic principal à 1368 cm⁻¹ et surtout l'apparition d'un second pic à 810 cm⁻¹, de très faible intensité attribué au mouvement d'élongation symétrique des atomes d'oxygène dans B₂O₃,¹⁴⁵ indiquant l'apparition d'oxyde de bore au sein du revêtement. Sur ce même échantillon (conservé 48h à l'air), on réalise une nouvelle analyse EDX, on note une augmentation significative du taux d'oxygène à 21,1% au détriment de celui de l'azote qui s'abaisse à 35,6%. Les taux en bore et en carbone restent quasi-inchangés à 40,1% et 3,1%, respectivement (**B_{1,00}N_{0,89}C_{0,08}O_{0,53}**).

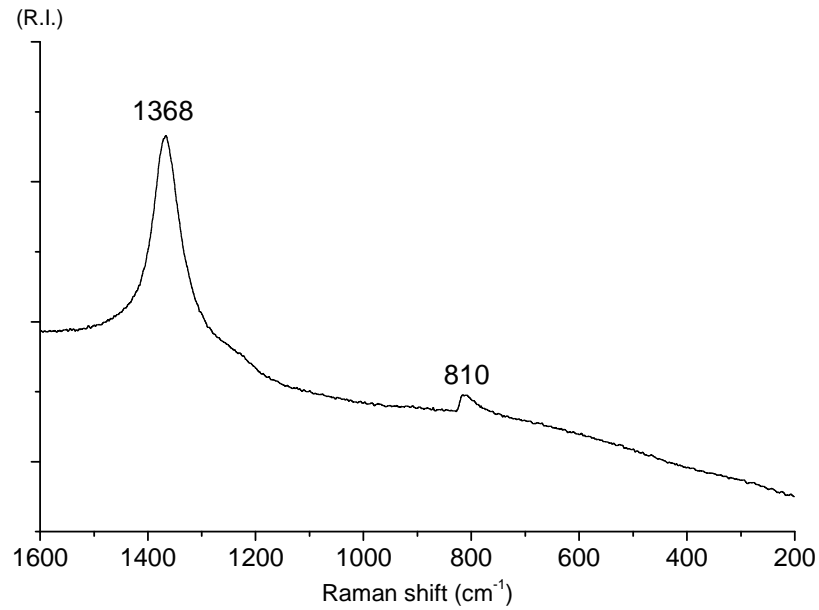


Figure III-11. Spectre Raman obtenu sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1200°C – IR (après 48h).

Enfin, pour tenter d'expliquer la présence du TiN détecté par DRX, nous avons réalisé une autre analyse par EDX sur l'échantillon coupé selon la section, le profil obtenu depuis l'interface jusqu'à la surface du dépôt est présenté sur le graphe de la figure III-12. On note, tout d'abord, une constance dans les valeurs des taux élémentaires à partir du premier micron là où se situe l'interface. On observe également la présence de titane et d'un taux d'azote assez important à l'interface pouvant être expliqué par la formation d'une fine couche de TiN. Les taux en bore et en azote sont constants et égaux, en adéquation avec la stoechiométrie du BN. Un pourcentage non négligeable d'oxygène est également présent (20%) pouvant être expliqué par une oxydation de la couche avant analyse.

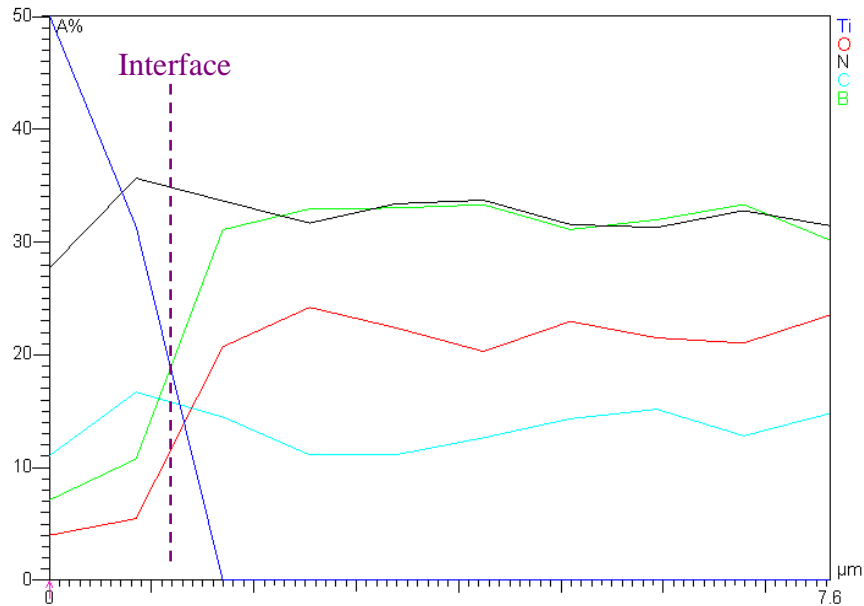


Figure III-12. Profil élémentaire EDX réalisé sur un échantillon /Ti – 3 couches – 1200°C – IR (après 48h).

III- Revêtements BN sur Titane – Etude de la composition chimique

Nous avons précédemment montré une évolution sensible des pourcentages d'oxygène et d'azote de façon inversement proportionnelle avec le vieillissement de l'échantillon. Pour cette raison, nous avons voulu pousser cette étude en examinant la composition chimique de différents échantillons en fonction du temps mais également en fonction de la température finale du traitement par infrarouge.

Ainsi, nous avons préparé plusieurs échantillons dans les mêmes conditions en faisant juste varier la tension finale pour modifier la température finale de fin de pyrolyse. Ensuite certains de ces échantillons ont été analysés de suite (t_0) après 3h ($t_0 + 3$) ou après plus de 24h ($t_0 + 24$). Le tableau III-1 regroupe l'ensemble des analyses réalisées.

Tableau III-1. Analyses EDX réalisées sur différents échantillons préparés à différentes températures et analysés à différents temps

	t_0				$t_0 + 3$				$t_0 + 24$			
	B	N	C	O	B	N	C	O	B	N	C	O
600					37,9	21,8	2,2	38,1	39,2	12,1	2,7	46,1
900	42,5	43,6	0	13,75	40,9	37,2	7,6	14,3	38,6	27,4	2,7	31,3
1000	42,1	45,0	1,6	11,4					34,6	32,4	1,6	31,4
1200	42,1	45,0	1,6	11,3					40,1	35,7	3,1	21,1

La première remarque que l'on peut faire à la lecture du tableau est que les compositions chimiques finales obtenues à t_0 n'évoluent pas en fonction de la température finale de pyrolyse. Par contre, on note une hausse sensible de la teneur en oxygène liée à une baisse de la teneur en azote pour l'ensemble des échantillons laissés à l'air plus de 24h. Cette tendance étant largement accentuée avec la faible valeur de la température de fin de traitement. Par conséquent, logiquement, la céramique devient de moins en moins sensible à l'oxygène avec la température de fin de traitement qui augmente. La dernière information importante que l'on peut tirer de ce tableau est qu'après 3h sous air, la composition est peu affectée à partir de 900-1000°C.

IV- Revêtements BN sur Titane – Etude de la de la structure cristalline

Nous venons de voir l'influence de la température de fin de traitement sur la composition chimique des couches, en particulier sur la teneur en oxygène. Nous avons vu également, que le matériau est plus sensible à l'oxygène si sa température de pyrolyse finale est faible, signifiant que la stabilité du revêtement augmente avec la température de fin de traitement qui augmente. Par ailleurs, nous avons mentionné plus haut que la stabilité augmente avec la cristallinité du dépôt. Une étude par spectroscopie Raman sur l'ensemble des échantillons permettra de le confirmer. Ainsi, le graphe III-13 représente les spectres obtenus sur les différents échantillons préparés à différentes températures. Sur la figure III-14, on a rapporté les valeurs de déplacement Raman ainsi que la largeur à mi-hauteur des pics

relatifs au mode E_{2g} du nitrure de bore. Ces deux paramètres étant très représentatifs du taux de cristallinité du BN.

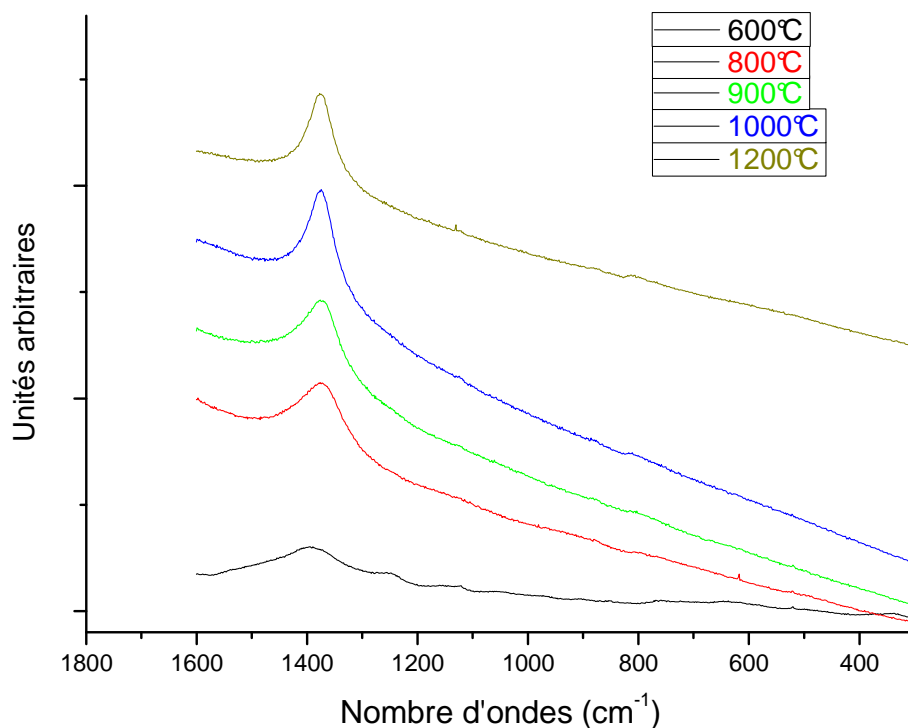


Figure III-13. Spectres Raman obtenus sur les échantillons traités à différentes températures finales.

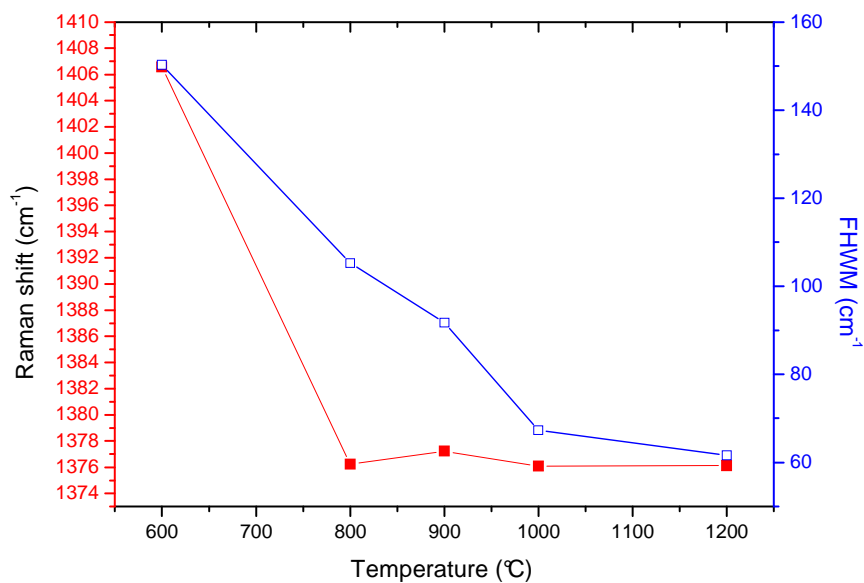


Figure III-14. Graphe représentant l'évolution du nombre d'onde du pic BN et de sa largeur à mi hauteur en fonction de la température finale de traitement des échantillons.

On remarque que les pics Raman sont de plus en plus fins avec l'augmentation de la température finale, et que le nombre d'onde diminue jusqu'à la valeur théorique du nitrure de bore à 1373 cm^{-1} indiquant donc une nette augmentation de la cristallinité.

Donc à 600°C , le nitrure de bore est totalement amorphe et commence à devenir turbostratique à 800°C . Cette observation est intéressante car la préparation de revêtements dans les mêmes conditions mais subissant des traitements thermiques classiques en four tubulaire à 600°C , 800°C et 900°C ne présentent aucun signal en Raman. Le chauffage par infrarouge permet donc une amorce de cristallisation à des températures bien plus basses qu'en four résistif.

Pour finir cette étude, nous avons également comparé les diffractogrammes de rayons X des deux échantillons obtenus à 1000 et 1200°C . Ainsi, la Figure III-15 présente le diffractogramme obtenu sur l'échantillon chauffé à 1000°C . Celui-ci est comparable à celui déjà présenté sur la Figure III-8, caractéristique de l'échantillon préparé à 1200°C . On note tout de même un élargissement du signal du pic de diffraction (002) à 26° indiquant de nouveau une cristallinité moins importante du BN préparé à plus basse température. On peut ajouter que les analyses DRX réalisées sur des échantillons massifs préparés dans les mêmes conditions en four traditionnel ne présentent aucun signal et sont totalement amorphe. Par conséquent, on peut à nouveau conclure que le chauffage IR permet une initialisation plus rapide de la cristallisation. Par ailleurs, le fait de préparer le BN sous forme de films augmente peut-être aussi la capacité du matériau à cristalliser.

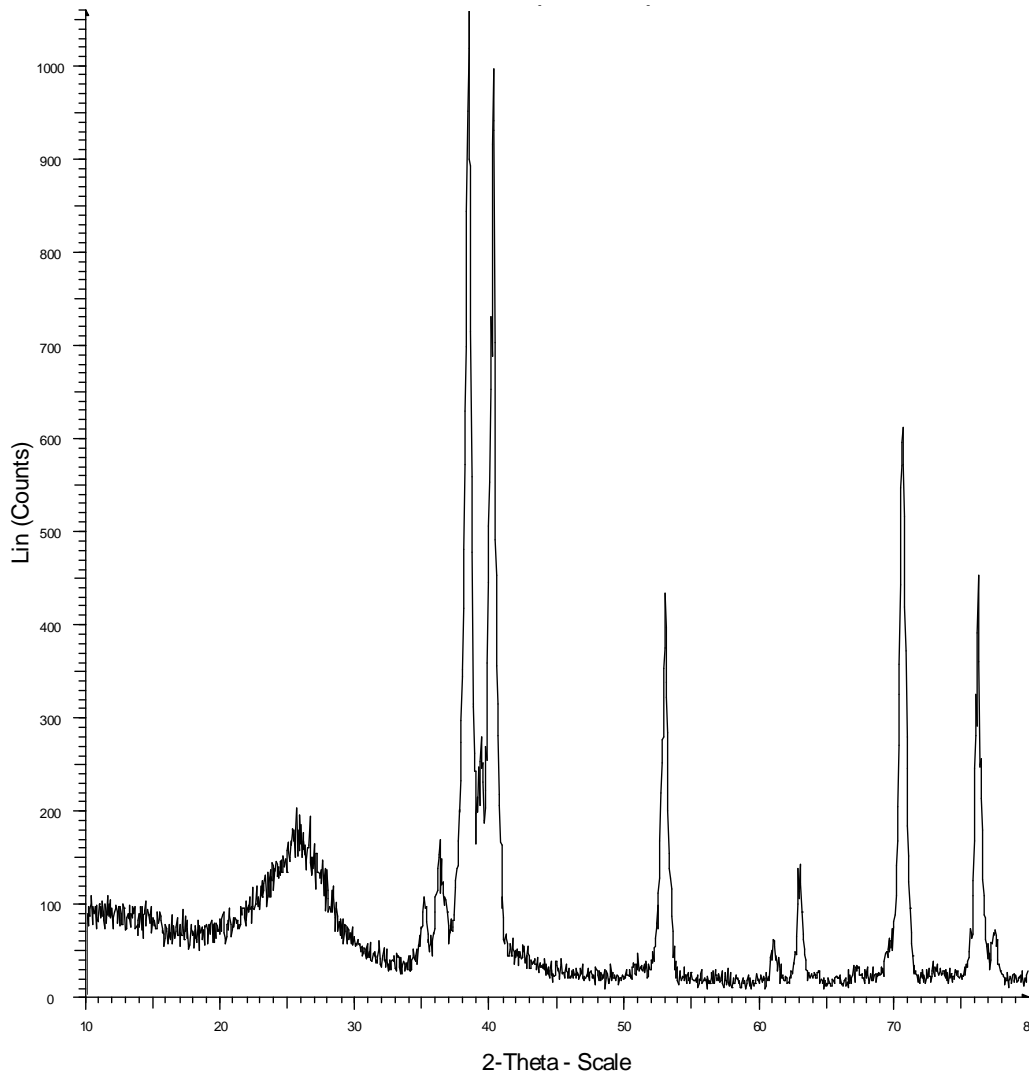


Figure III-15. Diffractogramme de Rayons X en mode rasant obtenu sur un échantillon BN/Ti – 3 couches – 1000°C – IR.

V- Revêtements BN sur Titane – Etude des propriétés mécaniques

Nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques (dureté, module d'Young) des revêtements BN réalisés sur titane. Ainsi, en collaboration avec le Professeur Stéphane Benayoun du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon, nous avons réalisé des tests préliminaires par nano indentation sur un échantillon similaire aux précédents mais ne présentant qu'une seule couche. Ainsi l'épaisseur estimée par profilométrie est seulement de $\sim 3,7 \mu\text{m}$. Cette valeur a été confirmée par un autre type d'analyse ; la réflectivité IR ($\mu\text{-IR}$). En effet, la réflectivité IR ($\mu\text{-IR}$) est une méthode

d'analyse qui permet également une mesure de l'épaisseur. Très brièvement, on peut présenter le principe de cette technique bien adaptée aux systèmes multicouches d'indices optiques différents. Dans ces conditions, on peut obtenir un spectre avec des franges qui résultent des interférences entre les faisceaux réfléchis à la surface de la couche et ceux réfléchis à l'interface couche/substrat. Ainsi, le spectre de réflectivité IR d'un système couche/substrat présente pour les nombres d'onde supérieurs à 1000 cm^{-1} une série de franges dont le nombre et la période dépendent directement de l'épaisseur de la couche. Grâce à la différence d'indice entre le substrat et la couche, plusieurs oscillations d'interférence de type Fabry-Perrot apparaissent à partir de réflexions multiples dans la couche. L'épaisseur des couches peut être calculée à partir du spectre dont l'amplitude des franges dépend de la différence d'indice. La formule ci-dessous relie l'épaisseur de la couche (d) à l'indice de réfraction (n) :

$$d = \frac{l}{2.n.T} \quad \text{Où } T \text{ représente la période des oscillations (en } \text{cm}^{-1}\text{)}$$

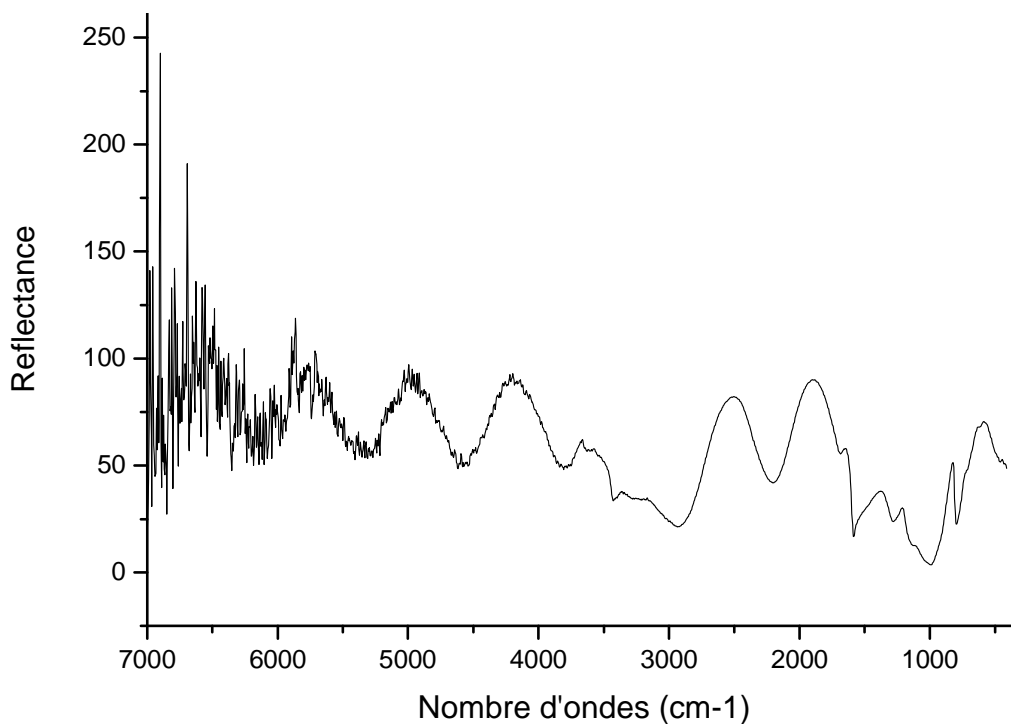


Figure III-16. Spectre de réflectivité IR obtenu sur un échantillon BN / Ti (simple dépôt) 1200°C – IR.

Sur ce spectre, on peut mesurer une période des oscillations de 785 cm^{-1} ce qui correspond à une épaisseur de $3,5\text{ }\mu\text{m}$. Dans le calcul, nous avons utilisé comme valeur de n , 1,8 (pour du nitrure de bore turbostratique).

Les graphes présentés sur les figures III-17 et III-18 permettent de déterminer respectivement, les valeurs de dureté et de module d'Young du substrat et du revêtement BN. 5 analyses sont systématiquement réalisées à 5 endroits différents de l'échantillon. Le fait que les 5 courbes obtenues soient superposables dans les deux cas attestent de l'homogénéité du revêtement. L'échantillon faisant environ $3,5 \mu\text{m}$; les valeurs mesurées à cette distance de l'interface sont représentatives de celles du substrat titane. On obtient donc 93GPa pour le module d'Young et 2 GPa pour la dureté. Ces valeurs sont équivalentes à celles mesurées directement sur le substrat. Pour la partie revêtue, le graphe de la figure III-18 permet de donner une valeur de 15 GPa pour le module d'Young. Cette valeur est plus faible que celle rapportée ; 35 GPa, pour le nitrure de bore hexagonal pur et parfaitement cristallisée.¹⁴⁶ La différence provient donc de la qualité chimique et cristalline médiocre du matériau préparé. Grâce au graphe de la Figure III-17, on obtient une valeur de 500 MPa pour la dureté. Cette valeur, faible, se situe tout de même dans l'intervalle de valeurs, 25 GPa – 130 MPa, rapportées comme valeurs théoriques de dureté pour le nitrure de bore hexagonal selon les axes a et c, respectivement.¹⁴⁷ Cette valeur reflète l'anisotropie de notre échantillon qui ne possède pas de direction préférentielle des plans hexagonaux.

Pour finir, on peut juste ajouter que la littérature ne rapporte aucune valeur de propriétés mécaniques pour des revêtements réalisés par voie PDCs.

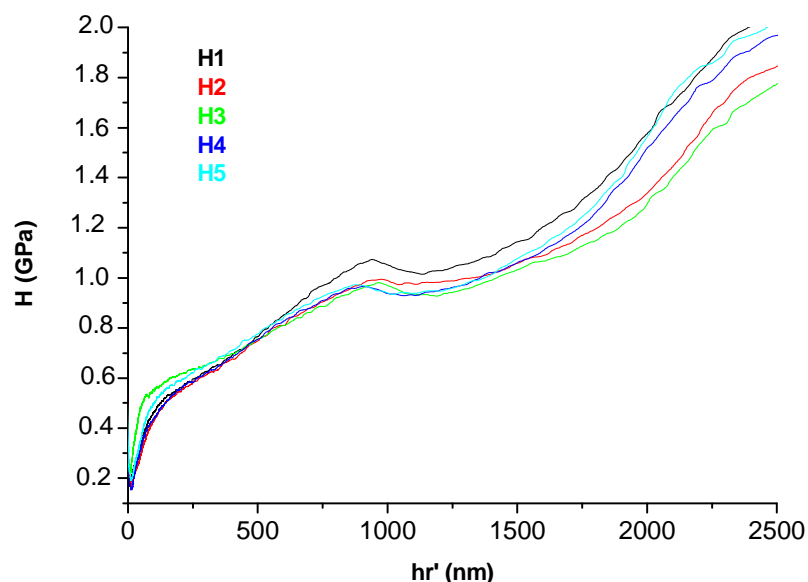


Figure III-17. Graphe représentant les valeurs de dureté obtenues par nano indentation.

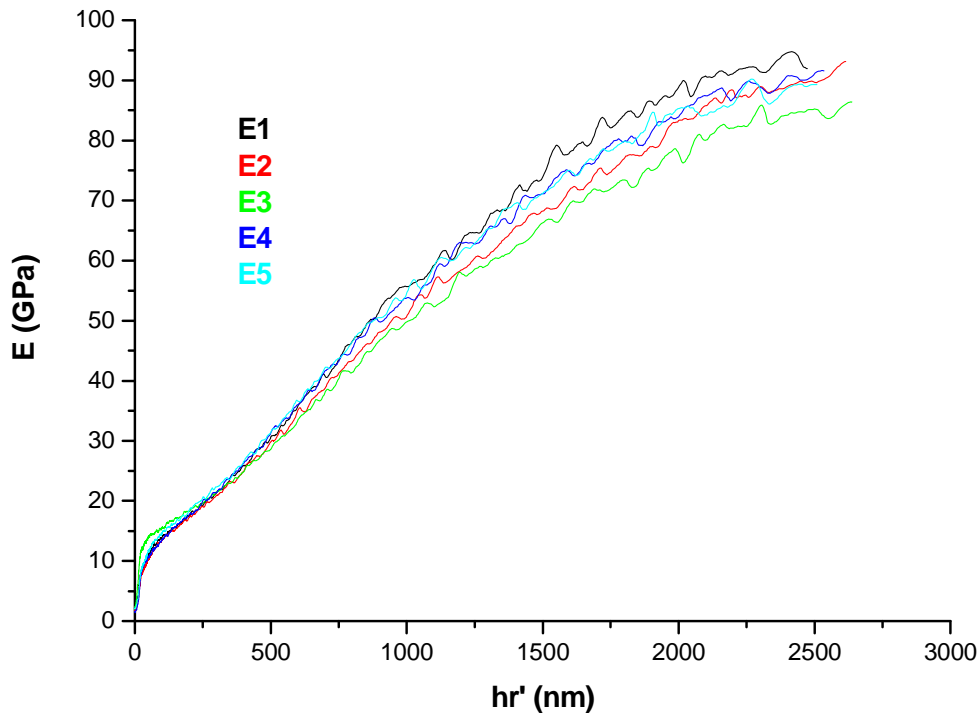


Figure III-18. Graphe représentant les valeurs du module Young obtenues par nano indentation.

VI- Revêtements BN sur Titane – Utilisation d'un autre précurseur

Le polymère polyborazilène préparé à 50°C (POL50°C) a également été utilisé pour la préparation de revêtements BN. Ce polymère présente encore un état liquide mais visqueux. Il est donc encore possible de l'utiliser pur sans solvant. Deux essais ont été réalisés, le premier en déposant une seule couche de polymère (Figure III-19) et le second en déposant deux couches (Figure III-20). Tout d'abord, l'échantillon revêtu d'une monocouche présente une morphologie régulière et homogène pouvant être assimilée à celle obtenue à partir du précurseur PBN45°C. L'interface (Figure III-19a) est nette et ne présente aucun défaut. Par contre, l'image MEB obtenue à l'interface sur l'échantillon bicouche est beaucoup moins satisfaisante, on note la présence d'ondulations régulières sur le revêtement provenant vraisemblablement de la viscosité trop importante du précurseur. Ceci entraîne un surplus de polymère, donc un dépôt trop épais qui fissure.

Les analyses structurales par DRX en mode rasant et spectroscopie Raman confirment la préparation de nitrure de bore turbostratique.

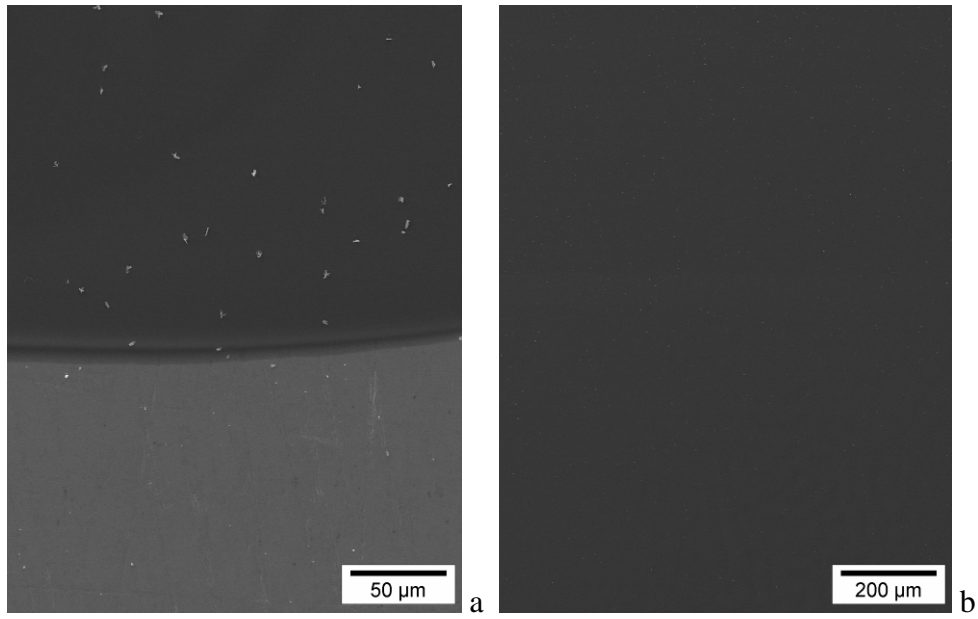


Figure III-19. Images MEB a)- de la limite du revêtement sur le substrat et b)- de la surface obtenues sur un échantillon BN/Ti – PBN50°C - 1 couche – 1200°C – IR.

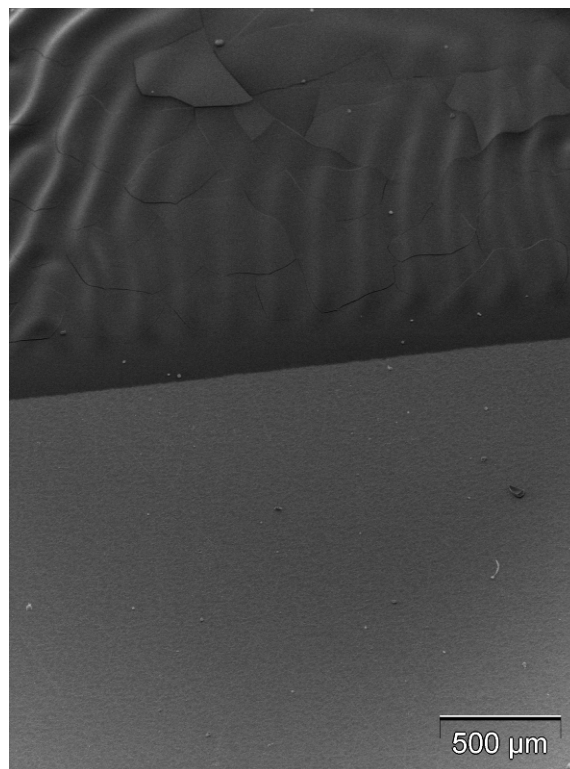


Figure III-20. Image MEB de de la limite du revêtement sur le substrat obtenue sur un échantillon BN/Ti – PBN50°C - 2 couches – 1200°C – IR.

VII- Revêtements BN sur Cuivre & Aluminium – Etude de faisabilité

Dans le but d'élargir notre étude sur substrats métalliques et de valider le procédé de chauffage par lampe infrarouge, nous avons testé la préparation de revêtements BN sur d'autres métaux ayant des températures de fusion plus basses que le titane. Nous avons choisi deux autres types de métaux : le cuivre (point de fusion : 1083°C) et l'aluminium (point de fusion : 660°C). Un autre point important ; ces 2 métaux possèdent des températures de fusion plus faibles que la température maximale que peut atteindre la lampe halogène (1200°C) ce qui devrait nous permettre de prouver l'efficacité de notre procédé de traitement thermique vis-à-vis du procédé classique de pyrolyse en four résistif.

VII.1. Préparation de revêtements BN sur substrat cuivre

Des revêtements ont été réalisés sur du cuivre à partir de polyborazilène (PBN45°C) seul. Les échantillons sont traités à 1000°C et 1200°C sous la lampe pendant 1 heure.

La première observation que l'on peut faire à la sortie de l'échantillon est que le substrat n'a pas fondu et n'a pas flué non plus. Visuellement, on n'observe aucune modification d'aspect du substrat. Ceci tend à prouver que ce procédé de chauffage permet bien d'atteindre des températures supérieures à celle de fusion du métal.

VII.1.1. Caractérisation morphologique

L'échantillon pyrolysé à 1200°C est observé au MEB pour étudier le recouvrement du dépôt sur le substrat. La figure III-21 présente deux clichés MEB du substrat cuivre non recouvert (Figure III-21a) et du substrat recouvert (Figure III-21b). L'image du revêtement montre un aspect bien couvrant de la couche sur le substrat. La couche ne présente pas de défaut particulier, on note toutefois la présence d'une topographie de surface cannelée due à celle du substrat initial. Cependant, on note que le revêtement a un effet lissant avec une atténuation des cannelures.

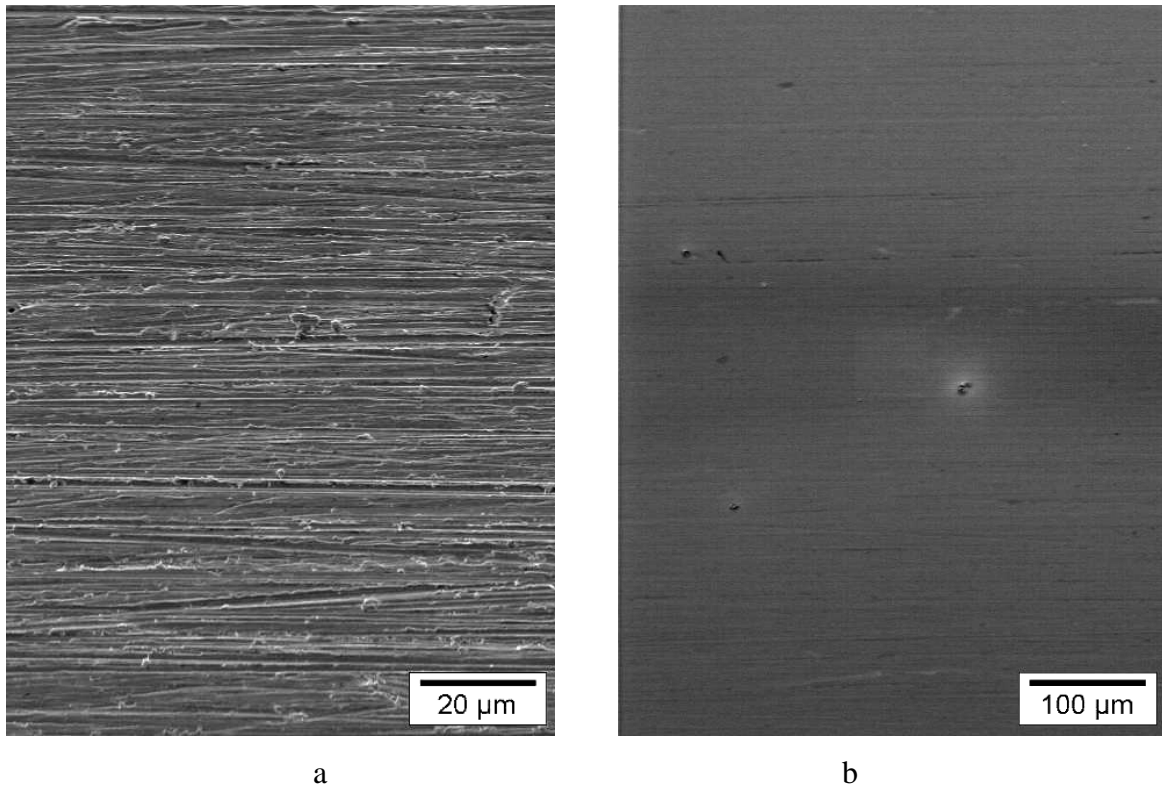


Figure III-21. Clichés MEB obtenus sur substrat cuivre (a)- non recouvert et (b) recouvert de BN (1200°C).

VII.1.2. Caractérisation structurale

Les deux échantillons traités à 1000°C et 1200°C sont analysés par spectroscopie Raman. Les spectres obtenus sont présentés sur la Figure III-22.

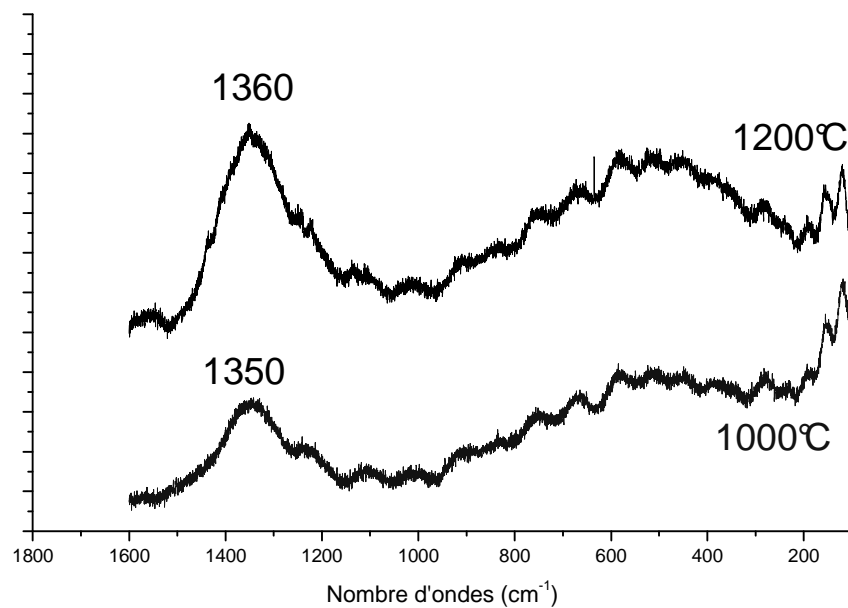


Figure III-22. Spectres Raman obtenus sur un échantillon BN/Cu – 1 couche – 1000°C et 1200°C – IR.

Les spectres Raman obtenus sont tous deux caractéristiques du nitrure de bore hexagonal avec le signal représentant le mode E_{2g} de BN vers 1360 cm^{-1} . On note cependant, sur chaque spectre un signal très large représentatif d'un nitrure de bore peu cristallisé. La comparaison des deux spectres obtenus sur les deux échantillons montre que le matériau préparé à 1200°C est mieux cristallisé que celui préparé à 1000°C , on observe, en effet, un affinement du signal et une position plus proche de celle observée théoriquement sur h-BN (1368 cm^{-1}).

VII.1.3. Caractérisation chimique

Enfin, des analyses chimiques effectuées par EDX (sur l'échantillon et sur le substrat seul) et XPS sont présentées pour permettre une quantification des éléments présents dans le matériau.

On note qu'une analyse EDX réalisée sur le métal nu et dont le spectre est proposé sur la figure III-23, révèle les pourcentages atomiques suivants : Cu : 92,18 % et O : 7,82 %. Il y a donc une couche d'oxyde assez importante sur le substrat.

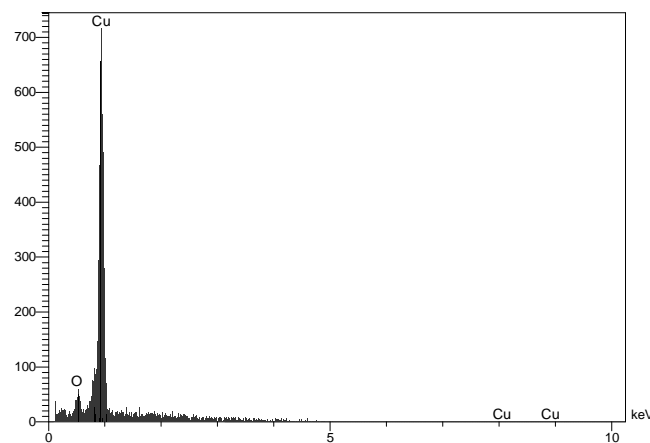


Figure III-23. Spectre EDX obtenu sur le cuivre non revêtu.

L'analyse sur le revêtement donne le résultat suivant :

B : 38,25 %, C : 1,55 %, N : 33,84 %, O : 26,23 et Cu : 0,12 %

On observe à nouveau un pourcentage d'oxygène élevé provenant à la fois de la couche d'oxyde présente sur le substrat et de l'oxydation du revêtement BN. Le rapport $N/B = 0,89$ est aussi assez proche de la stoechiométrie.

La figure III-24 rapporte le spectre général ainsi que les pics relatifs aux éléments détectés obtenus sur le même échantillon mais analysé après 5 jours sous air.

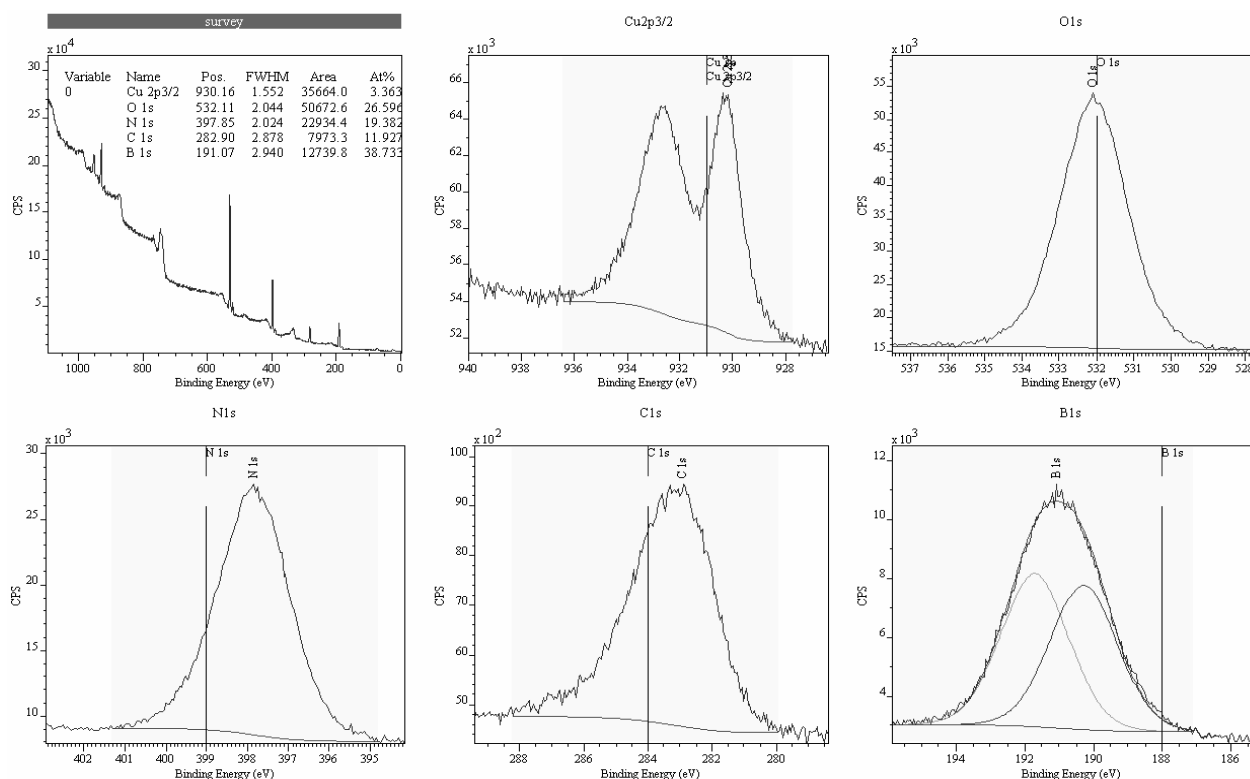


Figure III-24. Spectre général de photoélectrons obtenu sur une couche BN/Cu traitée à 1200°C (IR) et pics des éléments identifiés.

Dans ce cas, le rapport N/B est égal à 0,5 donc très éloigné de la stœchiométrie de BN. Le phénomène d'oxydation de la couche affecte la qualité chimique du matériau.

VII.2. Préparation & Caractérisation d'un revêtement BN sur substrat aluminium

Les dépôts sur substrat aluminium ont été réalisés à partir de polyborazilène (PBN45°C) seul. Deux couches ont été déposées, la seconde, après une stabilisation de la première à 100°C. Lorsque l'échantillon est traité à 1000°C, on n'observe aucune détérioration du substrat. Par contre, un chauffage à plus haute température, 1200°C provoque un léger fluage du substrat.

L'observation MEB (Figure III-25) de l'échantillon obtenu sur aluminium à 1000°C montre un revêtement fissuré. Cependant, les fissures sont peu nombreuses laissant de larges plages homogène et sans défaut. On peut avancer deux hypothèses quant à la provenance de

ces fissures. Premièrement, le revêtement est trop épais (dû aux deux couches déposées) et par conséquent subissant plus le retrait volumique. Par ailleurs, on peut aussi relier les fissures au coefficient de dilatation thermique de l'aluminium qui est plus important que celui du cuivre ou du titane.

$$\text{Ti} : 8,6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Al} : 23,1.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{Cu} : 16,5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

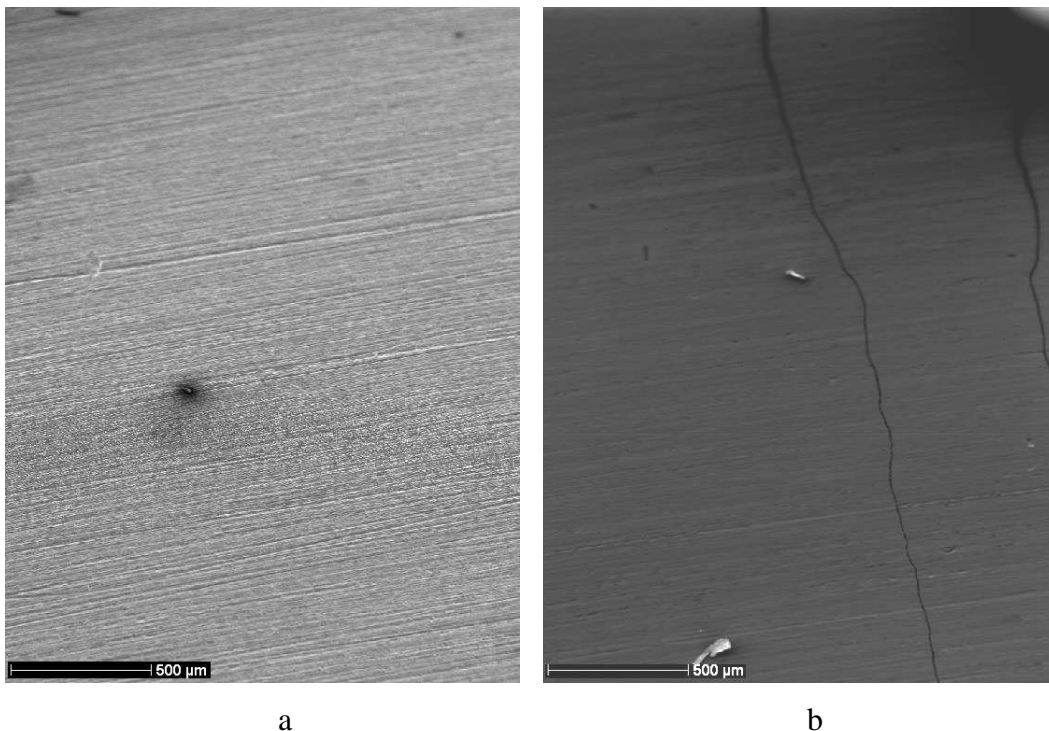


Figure III-25. Clichés MEB obtenus sur substrat aluminium (a)- non recouvert et (b) recouvert de BN (1000°C).

Une série d'analyses chimiques a été effectuée sur cet échantillon et sur le métal nu. L'observation du profil EDX (Figure III-26) obtenu en surface du revêtement sur une distance de ~3 mm permet de voir une constance dans les pourcentages des éléments mesurés et par conséquent une homogénéité de l'échantillon. Par ailleurs, on peut constater un taux élevé et plus ou moins stable d'oxygène vers les 23 % en pourcentage atomique. Les pourcentages atomiques moyens en éléments B et N sont respectivement : 40,4 % et 34,7 % donnant un rapport N/B = 0,86. La faible quantité de carbone détectée est attribuée à du carbone de pollution.

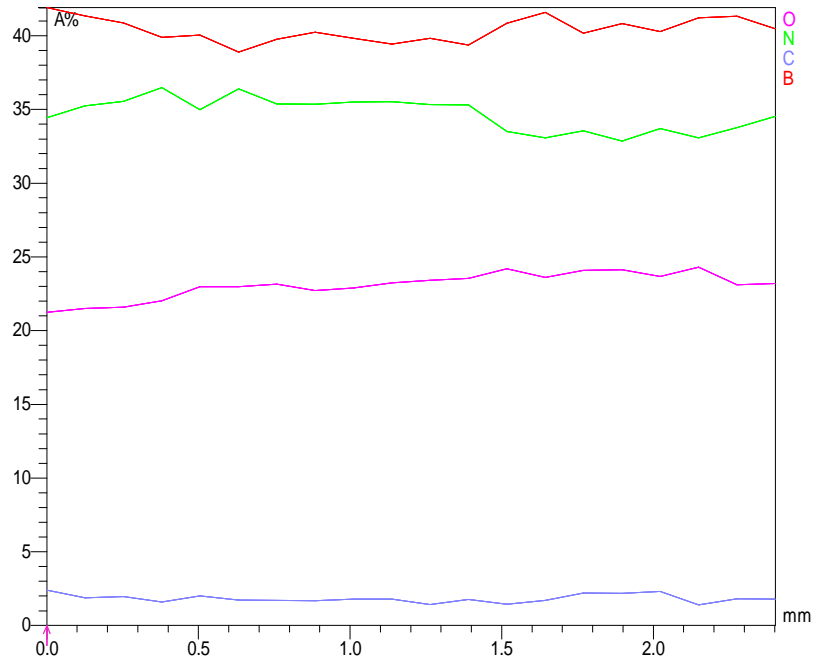


Figure III-26. Profil de composition (éléments B, C, N et O) obtenu sur l'échantillon recouvert.

Un second profil (Figure III-27), toujours de surface, a été réalisé à l'interface revêtement / substrat (Figure III-28). On note une diminution simultanée des pourcentages en éléments B, N et O couplée à une augmentation de celui de l'aluminium. On peut estimer que l'interface mesure ~ 1,5 mm.

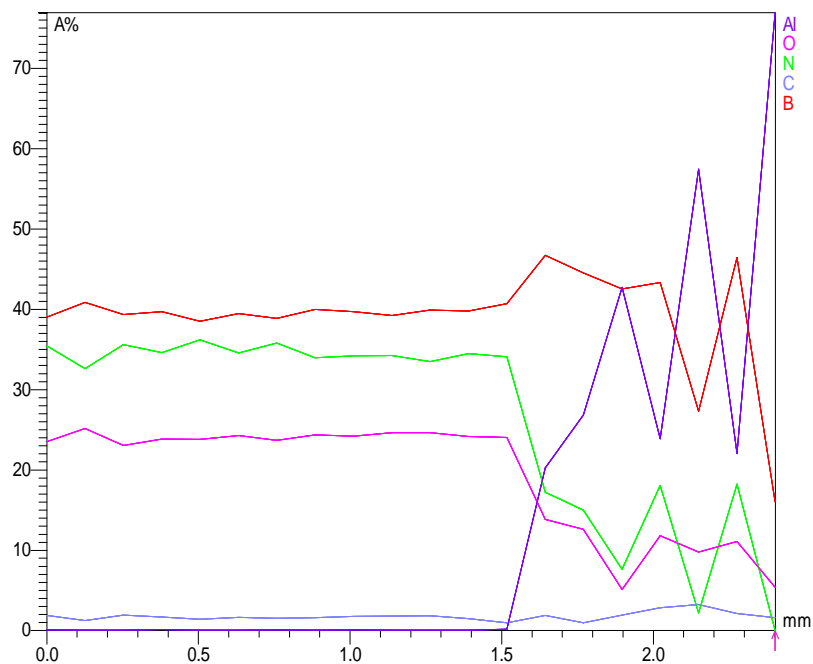


Figure III-27. Profil de composition (éléments B, C, N et O) obtenu à l'interface échantillon recouvert / substrat.

Une analyse identique réalisée sur le substrat seul montre des taux en oxygène et en aluminium respectivement de 5% et 95%. On détecte donc une couche d'alumine en surface du métal. Etant donné que l'ensemble des substrats est préalablement décapés chimiquement puis traités sous vide à 200°C, on peut penser que la couche d'oxyde se reforme après le dépôt.

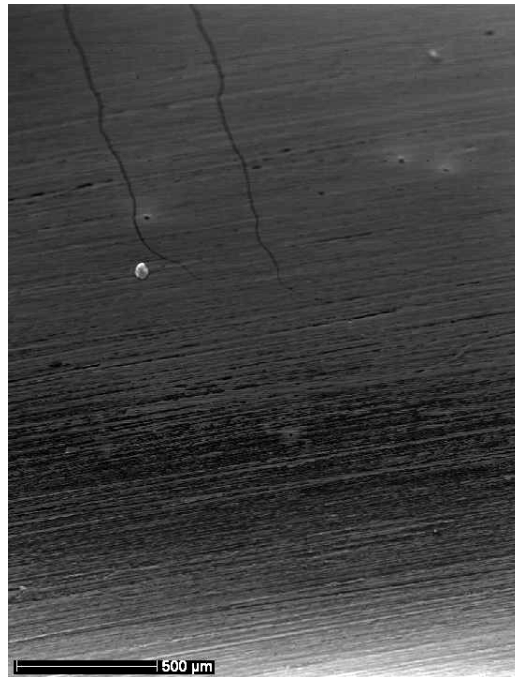


Figure III-28. Cliché MEB de la limite revêtement sur le substrat.

VIII- Revêtements BN sur Pyrex – Etude de faisabilité

En vue d'applications allant vers les domaines de l'optique et de l'électronique (fibres optiques ...), des essais ont été réalisés pour déposer un revêtement de BN sur du Pyrex. Le problème du Pyrex est bien entendu sa température de fusion (~400°C), qui ne permet pas de supporter une pyrolyse classique. Par ailleurs, le chauffage par infrarouge ne peut pas être réalisé comme précédemment, le verre ne réfléchissant pas dans l'infrarouge, on perd l'intérêt du procédé. Pour remédier au problème, nous avons choisi de recouvrir au préalable le substrat de pyrex d'une fine couche d'or (dépôt plasma).

VIII.1. Description de l'expérience

Le substrat est tout d'abord nettoyé à l'acétone et à l'éthanol. Deux séries d'essais ont été réalisées. Dans la première, on dépose une couche polymère (PBN45°C) sur une face seulement du substrat (l'autre étant masquée à l'aide d'un ruban adhésif). Cette couche est stabilisée à 300°C sur une plaque chauffante. Ensuite, on dépose par plasma la couche d'or sur la face intacte déprotégée. Le traitement est alors réalisé en plaçant la couche polymère de l'échantillon face à la lampe. Pour la seconde série, la couche d'or est déposée préalablement au dépôt de la couche polymère (cf. Figure III-28). Dans ce cas, la couche d'or est une couche intermédiaire entre le précurseur et le pyrex. Avec le premier protocole, on est confronté à deux inconvénients ; (i) le dépôt plasma post dépôt polymère précéramique impose de laisser l'échantillon à l'air un certain temps et (ii) le rayonnement infrarouge traverse d'abord le pyrex avant de se réfléchir sur l'or, ne permettant pas d'atteindre des températures finales très hautes (pas plus de 800°C). Cependant, l'avantage était de déposer de BN directement sur le pyrex, ce qui n'est plus le cas dans le second protocole (puisque'il y a une couche d'or intermédiaire). L'échantillon analysé et présenté ici a été obtenu selon le second protocole. Dans ce cas il a été possible de chauffer l'échantillon jusqu'à 1000°C sans fluage du substrat.

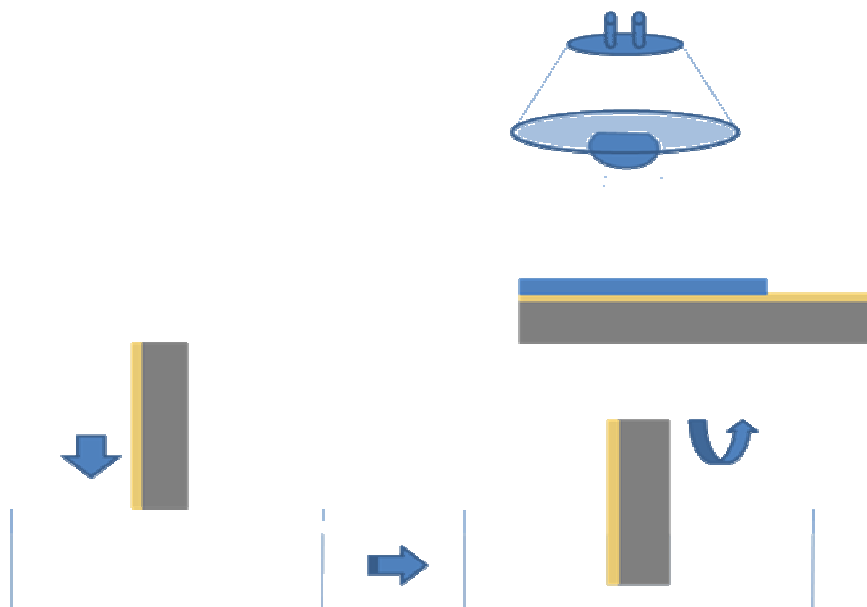


Figure III-28. Schéma représentant le dépôt et le traitement de BN/or-verre.

VIII.2. Caractérisation de l'échantillon

La figure III-29 représente le spectre Raman d'un échantillon traité à 900°C pour 30 minutes. On distingue un signal caractéristique du nitrure de bore hexagonal.

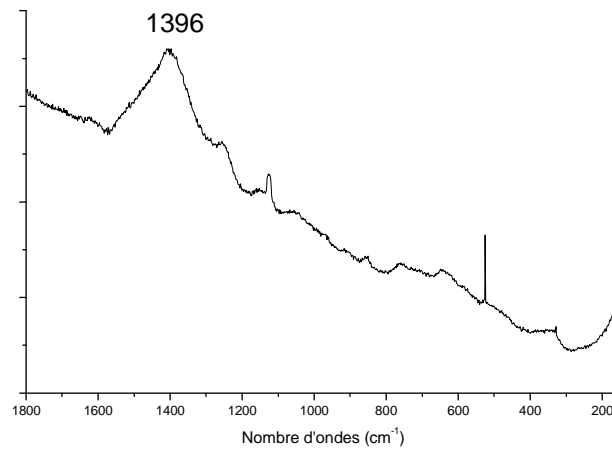


Figure III-29. Spectre Raman obtenu sur un échantillon BN/or-verre – 900°C – IR.

Une analyse quantitative par EDX réalisée sur le même échantillon montre la composition atomique suivante :

$$B : 42,4 \% \quad C : 3,47 \% \quad N : 34,7 \% \quad O : 19,33\%$$

On observe, comme précédemment, la présence de nitrure de bore mais affecté par un fort taux d'oxygène.

IX- Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent la possibilité de réaliser des revêtements de nitrure de bore turbostratique sur des substrats métallique et pyrex présentant des températures de fusion inférieures à celle nécessaire pour la conversion polymère-céramique. Ce défi a pu être relevé grâce à l'utilisation d'un procédé de pyrolyse non conventionnel de chauffage par rayonnement infrarouge. Cependant, nous avons été confrontés à des problèmes de stabilité chimique des échantillons traités en dessous de 1200°C. Une solution serait d'utiliser une lampe plus puissante pour permettre d'atteindre au moins 1400°C ; température normalement suffisante pour stabiliser du nitrure de bore obtenu à partir de dérivé borazine.

Cependant, la présence d'oxygène au sein des revêtements BN pourrait, peut être, être vu non pas comme un problème mais plutôt comme un avantage. En effet, un article récent de la littérature montre l'intérêt d'incorporer une quantité non négligeable d'oxygène dans le BN afin d'augmenter le *band gap* du matériau¹⁴⁸. Ainsi les auteurs rapportent des valeurs allant de 5,3 à 5,5 eV pour des taux d'oxygène variant de 8 à 17 %. Le domaine d'application à envisager serait alors l'électronique ou l'opto-électronique (émetteurs UV ...).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le nitrure de bore est un matériau intéressant le monde industriel pour des applications allant de la mécanique jusqu'à l'électronique. En particulier, les revêtements de nitrure de bore pourraient être utilisés comme couches anti-usures, pour la protection de métaux ou encore comme couches semi-conductrices, par la conjugaison de la forme et des propriétés intrinsèques du matériau.

L'objectif de cette thèse était de réaliser des revêtements de nitrure de bore hexagonal sur différents types de substrats comme le graphite, le quartz, le pyrex, ou encore des métaux (et plus particulièrement le titane). Pour y parvenir, le choix de la voie PDCs s'avère intéressant grâce, d'une part, à la maîtrise aisée du précurseur de départ et grâce, d'autre part, à la facilité de mise en œuvre du procédé de dépôt. De plus, pour conforter le choix de notre approche, les revêtements BN réalisés par d'autres voies en phase vapeur (chimique et physique) et cités dans la littérature ne présentent pas les qualités chimiques et cristallines suffisantes en plus du coût élevé des appareillages utilisés. La voie adoptée pour réaliser les revêtements (PDCs) a été très peu étudiée dans la littérature pour la préparation de films BN et le plus souvent elle est limitée à des dépôts sur silicium.

Dans cette thèse, nos objectifs étaient alors (i) d'étudier la possibilité de préparer des revêtements BN sur des substrats présentant des bonnes tenues en température en utilisant un traitement thermique résistif et (ii) de mettre en place un dispositif permettant de pyrolyser des films polymères sur métaux sans dommage pour le substrat en utilisant un chauffage par rayonnement infrarouge.

Dans un premier temps, des échantillons ont été réalisés sur graphite à partir d'un précurseur poly(amino)borazine (ou pMAB). On a pu optimiser les conditions de préparation en termes de concentration de polymère, de solvant utilisé et de procédé de dépôt. Cependant, la qualité morphologique approximative des revêtements obtenus, nous a poussé à étudier et à utiliser un autre précurseur exempt de carbone et présentant une structure proche de celle du nitrure de bore hexagonal. L'utilisation du borazine et de ses polymères dérivés ; les polyborazilènes a permis de réaliser des dépôts adhérents et bien couvrants sur graphite.

La possibilité de réaliser des revêtements BN sur d'autres substrats en partant du pMAB a aussi été prouvée. Ainsi des échantillons sur HOPG, SiC et quartz ont été élaborés. Les bons résultats obtenus sur HOPG ont, cependant, été limités par son prix élevé et sa topographie en feuillets non homogène.

En partant de polyborazilène, on a pu réaliser des revêtements sur quartz. Ils ont été analysés par une méthode spectroscopique originale ; le *m-lines*. Ces dépôts présentent une morphologie et une adhésion très satisfaisantes mais souffrent d'un manque de stabilité à cause de la température finale de traitement trop faible, qui ne dépasse 1000°C.

D'autres essais de revêtements BN, plus novateurs et très prometteurs, ont été réalisés sur du pyrex recouvert d'une couche d'or. Ceci a été possible grâce à l'utilisation d'un procédé de chauffage non conventionnel de pyrolyse par rayonnement infrarouge.

Dans un second temps, ce travail de thèse a été dédié à l'utilisation du procédé de chauffage par infrarouge pour permettre la réalisation de revêtements de nitrure de bore sur substrats métalliques. Le choix du titane comme métal de référence a été imposé par sa température de fusion assez haute et par son utilisation potentielle dans le domaine de l'aéronautique. De bons résultats en termes de qualité morphologique et d'épaisseur de couche ont été obtenus en partant d'un précurseur de type polyborazilène liquide. Cependant, la température maximale pouvant être atteindre avec la lampe infrarouge étant limitée à 1200°C, nous avons obtenu des revêtements présentant un manque de cristallinité et par conséquent, une sensibilité accrue envers l'oxygène. Cependant, ces résultats originaux et novateurs seront à la base d'études plus approfondies sur la céramisation par chauffage infrarouge de précurseurs polymériques sur substrats métalliques.

Enfin, peut ajouter enfin, que ce procédé nous a permis de préparer des revêtements de nitrure de bore sur cuivre (point de fusion : 1083°C) et aluminium (point de fusion : 660°C) à des températures allant jusqu'à 1200°C.

PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

PARTIE EXPERIMENTALE GENERALE

Tous les précurseurs dérivés bore-azote sont sensibles à l'air. De ce fait, les manipulations ont été effectuées sur une rampe mixte vide-argon, en utilisant la verrerie de type Schlenk. Celle-ci est préalablement séchée dans une étuve à 120°C, puis purgée à chaud sous vide avant toute manipulation.

Le traitement sous la lampe halogène infrarouge, la préparation des tubes RMN, des échantillons (sensibles à l'air) pour les analyses infrarouge, ainsi que toutes les autres manipulations délicates ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié jusqu'à un taux d'oxygène et d'humidité inférieure à 0,1 ppm par un système de régénération adapté.

Tous les solvants sont purifiés par distillation sur desséchant (sodium + CaCl₂ ou Na₂SO₄) et sont conservés sous argon et à l'abri de la lumière.

Avant le traitement thermique, la mise en forme de films est réalisée à l'aide d'un *dip-coater*.

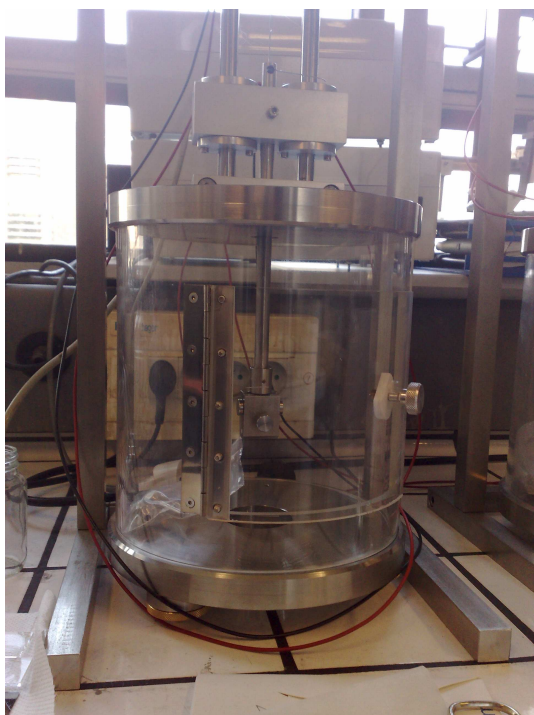


Photo du *dip-coater* utilisé pour l'élaboration des échantillons.

Le chauffage infrarouge des couches polymères est effectué en boîte à gants. Il est assuré par une lampe halogène de type MR16 (OSRAM, XENOPHOT 64635 HLX 15V, 150W). Ce traitement se fait en positionnant l'échantillon à une distance préalablement étalonnée à l'aide d'un multimètre lié à un thermocouple de type N. La durée du traitement est généralement d'une heure avec une température qui peut aller jusqu'à 1200°C.



Photo de la boîte contenant la lampe halogène .

Le premier four de traitement thermique est un appareil de chauffage résistif constitué d'un tube en silice pouvant fonctionner sous atmosphère d'ammoniac (200 ml/min) et d'azote (150 ml/min). La vitesse de chauffage est fixée à 100°C/h et la température finale (1000°C) est maintenue pendant 1h avant le refroidissement naturel du four. Une photo représentant ce four est présentée ci-dessous.



Premier four de traitement thermique pouvant fonctionner sous ammoniac et azote.

Après ce premier traitement thermique, les échantillons sont conservés dans une nacelle graphite puis transférés rapidement à l'air dans un second four résistif (graphite) pouvant fonctionner à 1800°C. Les échantillons sont toujours chauffés à 100°C/h jusqu'à la température finale voulue et maintenue à cette température pendant 2h. Une photo représentant ce type de four est montrée sur la photo suivante.



Second four de traitement thermique fonctionnant exclusivement sous azote ou argon.

Il devrait être noté que chaque traitement thermique est précédé d'une purge (mise sous vide ($P = 2.10^{-4}$ bar) et mise sous ammoniac et azote) afin de s'affranchir de tous phénomènes d'oxydation et d'hydrolyse.

Les spectres infrarouge ont été réalisés avec un spectromètre Nicolet Magna 550 à transformée de Fourier dans la région $4000-450\text{ cm}^{-1}$, sous forme de pastilles de KBr (produit solide) ou entre deux fenêtres de CsI (produit liquide).

Les spectres RMN ont été réalisés en solution sur un appareil de type Bruker (spectromètre AM300) opérant à 300 MHz (^1H) et 75 MHz (^{13}C). Les solvants utilisés étaient CDCl_3 et C_6D_6 .

Les diffractogrammes de rayons X ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre Philips (Almelo, Netherlands) ($\text{CuK}\alpha$ radiation ; $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ à 44 KV et 30 mA) avec un générateur de type PW 1830/40 et un logiciel de type PC-APD (PW 1877). Les diffractogrammes sont mesurés pour un angle 2θ variant entre 10° et 90° .

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été obtenues sur un Hitachi S800 (Tokyo, Japon) opérationnel jusqu'à 25 KV. Tous les échantillons sont métallisés avec une fine couche de Au/Pd avant l'observation pour s'affranchir des phénomènes de "charge" des matériaux (sauf les échantillons pour lesquels on voulait réaliser l'EDS).

Les analyses thermogravimétriques (ATG) étudiant la conversion du polymère en céramique ont été effectuées sur une thermobalance de type TGA, Setaram TGA 92 16-18 dans des creusets en alumine. La vitesse de chauffage est fixée à 1°C/min entre 30°C et 1000°C.

Les analyses chimiques sont effectuées au Service Central de Microanalyse du CNRS (à Vernaison).

Les clichés de microscopie électronique par transmission sont obtenus sur un Topcon, (model EMB-002B) fonctionnant à 200 Kv.

La morphologie des échantillons est étudiée par microscopie à force atomique (AFM, Molecular Imaging, Picoscan 5) en mode de contact.

Les analyses XPS sont effectuées par (NANOSCAN 100, Cameca-Riber) ayant AlK α X-ray line à 1486.6 eV.

Les spectres Raman sont obtenus sur un spectromètre Renishaw (**RM1000 microspectrometer**) et, ARAMIS) à une longueur d'onde de 543 nm.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Balmain W. H., **J. Prakt. Chem.** 1842, 27, 422
- 2 Wentorf R. H., **J. Chem. Phys.** 1957, 26, 956
- 3 Bundy F. P. ; Wentorf R. H., **J. Chem. Phys.** 1963, 38, 1144-1149
- 4 Wentorf R. H., **J. Phys. Chem.** 1959, 63, 1934-1941
- 5 Corrigan F. R. ; Bundy F. P., **J. Chem. Phys.** 1975, 63, 3812-3820
- 6 Leonidov V. Y. ; Timofeev I. V. ; Solozhenko V. L. ; Rodionov I. V., **Russ. J. Phys. Chem.** 1987, 61, 1503-1504
- 7 Solozhenko V. L. ; Leonidov V. Y., **Russ. J. Phys. Chem.** 1988, 62, 1646-1647
- 8 Wise S. S. ; Margrave J. L. ; Feder H. M. ; Hubbard W. N., **J. Phys. Chem.** 1966, 70, 7-10
- 9 Maki J. ; Ikawa H. ; Kukunaga O., **New Diamond Sci. Technol.** 1991, 1051-1055
- 10 Solozhenko V. L., **Thermochim. Acta** 1993, 218, 221-227
- 11 Solozhenko V. L., **High Pressure Res.** 1995, 13, 199
- 12 Will G. ; Nover G. ; von der Gönna S., **J. Solid. State. Chem.** 2000, 154, 280-285
- 13 Fukunaga O., **Diamond Related Mater.** 2000, 9, 7-12
- 14 Gardinier C.F., **Ceram. Bull.** 1988, 67, 1006
- 15 Chopra K. L. ; Agarwal V. ; Vankar V. D. ; Deshpandey C. V. ; Bunshaw R. F., **Thin Solid Films** 1984, 307-312
- 16 Wentzcovitch R. ; Chang K. J. ; Cohen M. L., **Phys. Rev.** 1986, B34(2), 1071-1079
- 17 DeVries R. C., Cubic boron nitride : handbook of properties, **General Electric Company** 1972
- 18 Soma T. ; Sawaoka A. ; Saitoh S., **Mater. Res. Bull** 1974, 9, 755
- 19 Demazeau G., **Diamond Related Mater** 1993, 2, 197-200
- 20 Taylor K. M., **Ind. Eng. Chem.** 1955, 47, 2506-2509
- 21 H. Saitoh, W.A. Yarbrough, **Diamond Relat. Mater.** 1 (1992) 137
- 22 Bundy F. P. ; Wentorf R. H., **J. Chem. Phys.** 1963, 38, 1144-1149
- 23 Sachdev H. ; Haubner R. ; Nöth H. ; Lux B., **Diamond Related Mater.** 1997, 6, 286-292
- 24 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Band 13, Borverbindungen, **Springer**, Berlin Heidelberg, New York 1997
- 25 Paine R. T., Narula C. K., **Chem. Rev.** 90, (1990) 75 et références
- 26 Batzanov S. S. ; Blokhina G. E. ; Deribas A. A., **J. Struct. Chem** 1965, 6, 209
- 27 Akashi T. ; Sawaoka A. ; Saitoh S. ; Arai H., **Jpn. J. Appl. Phys.** 1976, 15, 891
- 28 Sokolowska A. ; Olszyna A., **J. Cryst. Growth** 1992, 121, 733-736
- 29 Michalski A. ; Olszyna A. , **Surf. Coat. Technol.** 1993, 60, 498-501
- 30 Sokolowska A. ; Wronikowski M., **J. Cryst. Growth** 1986, 76, 511-513
- 31 Batsanov S. S. ; Kopaneva L. J. ; Lazareva E. V. ; Kulikova I. M. ; Barinsky R. L., **Propel. Explos. Pyrotech.** 1993, 18, 352-355
- 32 Murakawa M. ; Watanabe S., **Surf. Coat. Technol.** 1990, 43/44, 128-136
- 33 Gielisse P. J. ; Mitra S. S. ; Plendl J. J. N. ; Marshall R. ; Pascoe E. A., **Phys. Rev.** 1967, 155, 1039-1046
- 34 Li P. C. ; Lepie M. P., **Am. Ceram. Soc.** 1965, 48, 277-278
- 35 Mineta S. ; Kohata M. ; Yasunaga N. ; Kikuta Y., **Thin Solid Films** 1990, 189, 125-138
- 36 Ikeda T. ; Kawate Y. ; Hirai Y., **J. Vac. Sci. Technol.** 1985, A3, 2141-2146

-
- 37 Weber A. ; Bringmann U. ; Nikuklski R. ; Klages C. P., **Surf. Coat. Technol.** 1993, 60, 493-497
- 38 Shapoval S. Y. ; Petrashov V. T.; Westner A. O.; Joder M. D., **Appl. Phys. Lett.** 1990, 57, 1885-1886
- 39 Mieno M. ; Yoshida T., **Jpn. J. Appl. Phys.** 1990, 29, L1175-L1177
- 40 Dworschak W. ; Jung K. ; Ehrhardt H., **Diamond Related Mater.** 1994, 64, 1859-1861
- 41 Becht J. G. M. ; Bath A. ; Hengst E.; Schoonman J., **J. Phys. (Paris)** 1991, C2, 617-624
- 42 Kidner S. ; Taylor C. A. II ; Clarke R., **Appl. Phys. Lett.** 1994, 64, 1859-1861
- 43 Doll G. L. ; Sell J. A. ; Taylor C. A. II; Clarke R., Applications of diamond films and related materials, **Mater. Sci. Monogr.** 1991, 73, 653-660
- 44 Huong P. V. , **Diamond Related Mater.** 1991, 1, 33-41
- 45 Herchen H. ; Cappelli M. A., **Phys. Rev.** 1993, B47, 14193-14199
- 46 Izumitani T. ; Shoda K. ; Nakyjima M. ; Kurita S., **Jpn. Kokai Tokkyo koho** 1993, 92, 12958
- 47 Gruber T. ; Brandenberger L.; Corso M.; Tamai A.; Osterwalder J., **e-J. Surf. Sci. Nanotech.** 2006, Vol 4, 410
- 48 Elshabini-Riad A. ; Barlow F., Eds., **Thin Film Technology Handbook**, McGraw Hill, 1998
- 49 Arya S. P. S. ; D'Amico A., **Thin Solid Films** 1988, 157(22), 267
- 50 Rand M. J.; Roberts J., **J. Electrochem. Soc.** 1968, 115, 423
- 51 Murarka S. P. ; Chang C. C. ; Wang D. N. K. ; Smith T. E., **J. Electrochem. Soc.** 1979, 126, 1951
- 52 Motojima S.; Tamura Y.; Sugiyama K., **Thin Solid Films** 1982, 88, 269
- 53 Cholet V. ; Vandenbulcke L. ; Rouan J. P. ; Baillif P. ; Erre R., **J. Mater. Sci.** 1994, 29, 1417
- 54 Matsuda T., **J. Mater. Sci** 1989, 24, 2353
- 55 Paffett M. T. ; Simonson R. J. ; Papin P. ; Paine R. T., **Surf. Sci.** 1990, 232, 286
- 56 Constant G. ; Feurer R., **J. Less.-Common Met.** 1981,82, 113
- 57 Pierson H. O. ; **J. Comp. Mater.** 1975, 9, 228
- 58 Nakaruma K., **J. Electrchem. Soc.**1985, 132, 1757
- 59 Le Gallet S. ; Chollon G. ; Rebillat F. ; Guette A. ; Bourrat X. ; Naslain R. ; Couzi M. ; Bruneel J. L., **J. of Europ. Ceram. Soc.** 2004, 24, 33
- 60.Greber T.; Brandenberger L.; Corso M.; Tamai A.; Osterwalder, J., **J. Surf. Sci. Nanotech.** 2006, 4, 410
- 61 Zhao Y. P. ; Drotar J. T. ; Wang G. C. ; Lu T. M., **Physical Review Letters** 2001, 87(13), 136102-1
- 62 Adams A. C. ; Capio C. D., **J. Electrochem. Soc.** 1980, 127, 399
- 63 Adams A. C., **J. Electrochem. Soc.**, 1981, 128, 1379
- 64 Dana S. S. ; Maldonado J. R., **J. Vac. Sci. Technol. B** 1986, 4, 235
- 65 Huang J. L. ; Pan C. H. ; Lii D. F., **Surf. Coat. Tech.** 1999, 122, 166
- 66 Bath A. ; van der Put P. J.; Becht J. G. M. ; Schoonman J.; Lepley B., **J. Appl. Phys.** 1991, 70(8), 4366
- 67 Gay S. ; Mutel B. ; Grimblot J. ; Dessaux O. ; Goudmand P., **C.R. Acad. Sci. Paris**, Serie IIb, 1999, 597
- 68 Dekempeneer E. H. A. ; Kuypers S. ; Vercammen K. ; Meneve J. ; Smeets J.; Gibson P. N. ; Gissler W., **Surf. Coat. Tech** 1998, 100-101, 45
- 69 Nguyen S. V. ; Nguyen T. ; Treichel H. ; Spindler O., **J. Electrochem. Soc.** 1994, 141 (6), 1633
- 70 Deb B. ; Bhattacharjee B. ; Ganguli A. ; Chaudhuri S. ; Pal A. K., **Materials Chemistry and Physics** 2002, 76, 130
- 71 Nakamura K., **J. Electrochem. Soc.** 1986, 133, 1120
- 72 Kobayashi Y. ; Akasaka T. ; Makimoto T., **J. Cryst. Growth** 2008, 310, 5048

-
- 73 Middleman S., **Mater. Sci. Eng.** 1993,A163, 135
- 74 Djouadi M. A. ; Vasin A. ; Nouveau C. ; Angleraud A. ; Tessier P. Y., **Surf. Coat Tech.** 2004, 180-181, 74
- 75 Yin H.; Boyen H. G. ; Zhang X. W. ; Ziemann P., **Diamond and Related Materials** 2007, 16, 46
- 76 Mroz W. ; Kosydar R. ; Jelinek M. ; Kocourek T. ; Major B., **Surf Coat. Tech** 2006, 200, 6438
- 77 Li G. X. ; Liu Y. ; Wang B. ; Song X. M. ; Li E. ; Yan H., **Appl. Surf. Sci.** 2008, 254, 5299
- 78 Rand M. J. ; Roberts J., **J. Electrochem. Soc.** 1968, 115, 423
- 79 Dana S. S. ; Maldonado J. R., **J. Vac. Sci. Technol. B** 1986, 4, 235
- 80 Takahashi T. ; Itoh H. ; Takeushi A., **J. Cryst. Growth** 1979, 47, 245
- 81 Wiggins M. D. ; Aita C. R. ; Hickernell F. S., **J. Vac. Sci. Technol. A** 1984, 2, 322
- 82 Petrocco G. ; Arya S. P. S. ; Bearzotti A. ; Gentili M. ; Paoletti A. ; D'Amico A. , **Symp. On Sputtering**, Spitz a.d. Donau / Vienna, June 2-6, 1986
- 83 Kho J. G. ; Moon K. T. ; Nouet G. ; Ruterana P. ; Kim D. P., **Thin Solid Films** 2001, 389, 78-83
- 84 Kim D. P. ; Economy J., **Chem. Mater.** 1993, 5, 1216
- 85 Chantrell P. G. ; Popper P., **Inorganic Polymers and Ceramics**, Special Ceramics, Ed. P. Popper, Acad. Press, New York, 1965, 87
- 86 Yajima S. ; Hayashi J. ; Omori M., **Chem. Lett.** 1975, 931
- 87 Verbeek W., **Ger. Offen.** 1973, N° 2218960
- 88 Chu C. J. ; Sorarù G. D. ; Baboneau F.; Mackenzie J. D., Preparation and Characterization of Amorphous SiC film by a Liquid Route, Editeurs : Raham M. M. ; Harris G. L., Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials II, **Springer-Verlag, Berlin**, 1989, 43, 66
- Chu C. J. ; Liitmatt E. ; Mackenzie J. D., **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** 1990, 162, 421
- 89 Colombo P. ; Paulson T. E. ; Pantano C. G., **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, 1994, 2, 601
- 90 Blum Y. D. ; Platz R. M. ; Crawford E. J., **J. Am. Ceram. Soc.**, 1990, 73, 170
- 91 Beck J. S. ; Albani C. R. ; McGhie A. R. ; Rothman J. B. ; Sneddon L. G., **Chem. Mater.** 1989, 1, 433
- 92 Paciorek K. J. L. ; Masuda S. R. ; Kratzer R. H. ; Schmidt W. R., **Chem. Mater.** 1991, 3, 88
- 93 Paine R. T. ; Narula C. K. ; Schaeffer R. ; Datye A. K., **Chem. Mater.** 1989, 1, 486
- 94 Bill J. ; Aldinger F., **Adv. Mater.** 1995, 7, 775
- 95 Beck J. S. ; Albani C. R. ; McGhie A. R. ; Rothman J. B. ; Sneddon L. G., **Chem. Mater.** 1989 1, 433
- 96 Kho J. G. ; Moon K. T. ; Kim J. H. ; Kim D. P., **J. Am. Ceram. Soc.** 2000,, 83, 2681
- Kho J. G. ; Moon K. T. ; Nouet G.; Ruterana P.; Kim D. P., **Thin Solid Films** 2001, 389, 78
- 97 Sneddon L. G. ; Mirabelli M. G. L. ; Lynch A. T. ; Fazen P. J. ; Su K. ; Beck J.S., **Pure & Appl. Chem.** 1991, 63, 407
- 98 Borek T. T. ; Qiu X. ; Rayfuse L. M. ; Datye A. K. ; Paine R. T.; Allard L. F., **J. Am. Ceram. Soc.** 1991, 74, 2587-2591
- 99 Chan V. Z. H. ; Rothman J.B. ; Palladino P. ; Sneddon L.G. ; Composto R. J., **J. Mater. Res.**, 1996, 11, 373
- 100 Moon K.T. ; Min D.S. ; Kim D.P., **J. Ind. & Eng. Chem.**, 1997, 3, 288
- 101 Boudiombo J. ; Boudrioua A. ; Loulergue J.C. ; Malhouitre S. ; Machet J., **Optical Mater.**, 1998, 10, 143. Ren S. L. ; Rao A. M. ; Eklund P. C. ; Doll G. L., **Appl. Phys. Lett.** 1993, 62, 1760
- 102 Thevenot F. ; Doche C. ; Mongeot H. ; Guilhaon F. ; Miele P. ; Cornu D. ; Bonnetot B., **J. Solid State Chem.**, 1997, 133, 164
- 103 Cornu D. ; Miele P. ; Toury B. ; Bonnetot B. ; Mongeot H. ; Bouix J., **J. Mater. Chem.** 1999, 9, 2605

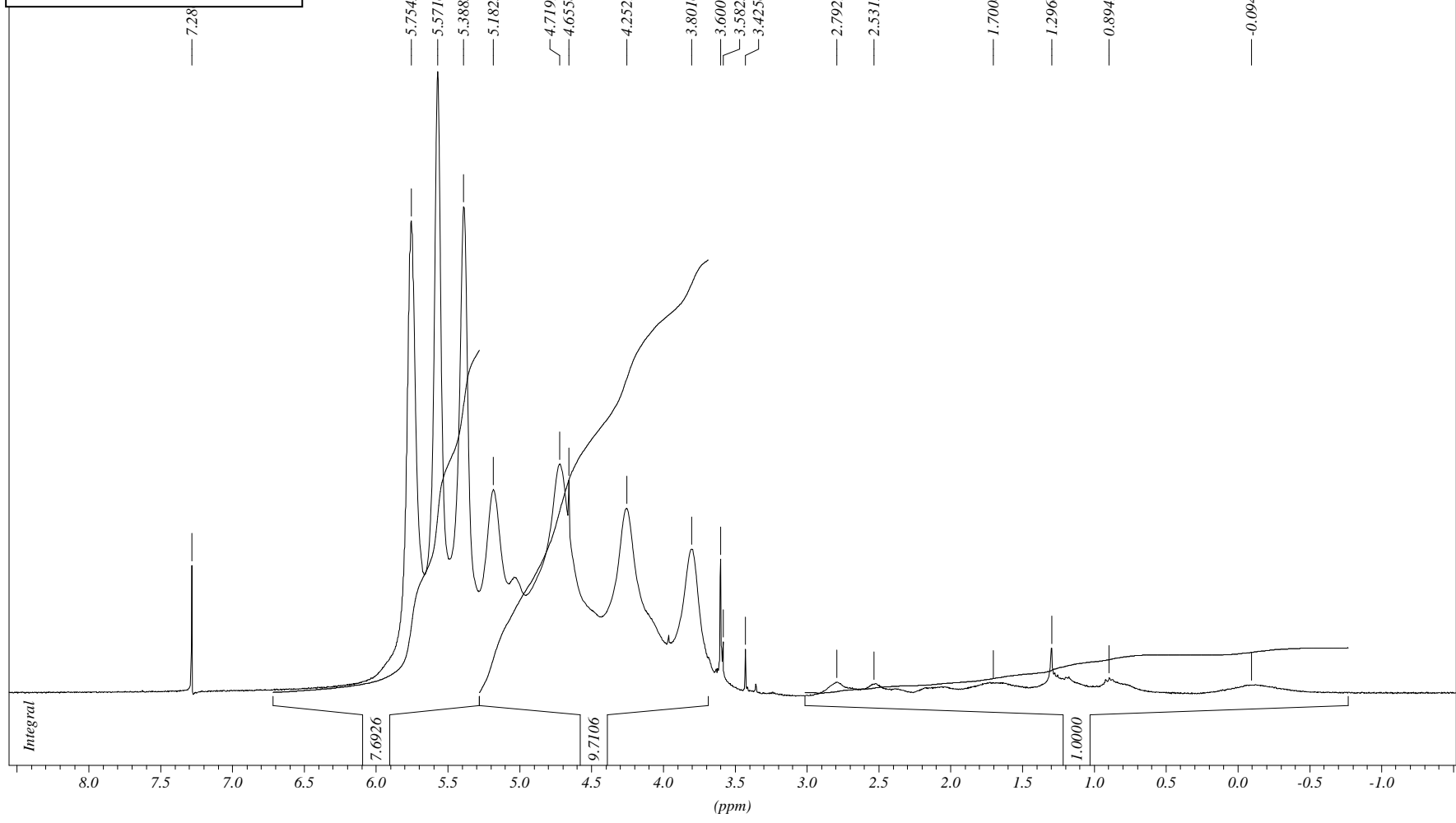
- 104 Toury B. ; Miele P. ; Cornu D. ; Vincent H. ; Bouix J., **Adv. Func. Mater.** 2002, 12 (3), 228-234. Toury B. ; Bernard S. ; Cornu D. ; Letoffe J. M. ; Miele P., **J. Mater. Chem.** 2003, 13 (2), 274-279. Miele P. ; Bernard S. ; Cornu D. ; Toury B., **Soft Mater.** 2008, 4 (2-4), 249-286
- 105 Duperrier S. ; Gervais C. ; Bernard S. ; Cornu D. ; Babonneau F. ; Miele P., **J. Mater. Chem.** 2006, 16, 3127
- 106 Dibandjo P. ; Bois L. ; Chassagneux F. Cornu D. ; Letoffe J.M. ; Toury B. ; Babonneau F. ; Miele P., **Adv.Mater.** 2005, 5, 571-574
- 107 Duperrier S. ; Synthèse, structure et aptitude au filage du poly[2,4,6-tri(méthylamino)borazine]-application à l'élaboration de fibres continues de nitrure ; **Thèse de doctorat** ; Université de Lyon ; France 2005
- 108 Bernard. S. ; Cornu D. ; Miele P. ; Vincent H. ; Bouix J., **J. Organomet. Chem.** 2002, 657, 91-97
- 109.Beck J. S ; Albani C. R. ; McGhie A. R. ; Rothman J. B. ; Sneddon L. G., **Chem. Mater.** 1989, 1, 433
- 110 Kho J. G. ; Moon K. T. ; Kim J. H. ; Kim D. P., **J Am Ceram Soc.** 2000 83 (11) 2681
- 111 Kho J. G. ; Moon K. T. ; Nouet G. ; Ruterana P. ; Kim D. P., **Thin Solid Films** 2001, 78, 389
- 112 Thomas I. M., **Optical coating fabrication** 1994, 141
- 113 Klein L., Sol-Gel technology for thin films , fibers preforms, electronics and speciality shapes. **Noyes publication** 1988.
- 114 Brinkler C. J. ; Hurd A. J. ; Frye G. C. ; Ascleby C. S., **J. Non-Cryst. Solids** 1992, 148, 424
- 115 Brinker C. J. ; Scherer G. W., **film formation** 1994,3, 787
- 116 Scriven L. E., **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** 1988, 121, 717
- 117 Sahu S. ;Kavecky S. ;Illesova L. ;Madejova J. ; Bertoti I. ; Szepevolgyi J., **J. Eur. Ceram. Soc.** 1998, 18, 1037
- 118 Lii D. F. ; Huang J. L. ; Tsui L. J. ; Lee S. M., **Surf. Coat. Technol.** 2002, 150, 269
- 119 Nemanich R. J. ;Solín S. A. ; Martin R. M., **Phys. Rev.** 1981, B23, 6348
- 120 Yu D. P. ; Sun X. S. ; Lee C. S. ; Bello I. ; Lee S. T. ; Dong Z. F. ; Zhang Z., **Appl. Phys. Lett.** 1998, 72, 1966
- 121 Choi C. H. ; Bae S. Y. ; Jang W. S. ; Park J. ; Song H. J. ; Shin H. J., **J. Phys. Chem.** 2005, B 109, 7007
- 122 Huang J. ; Zhu Y. T., **Defect. Diffus. Forum** 2000, 1, 186-187
- 123 Moulder J. F. ; Stickle W. F. ; Sobol P. E. ; Bomben K. D., **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn, USA 1992
- 124 Wada Y. ; Yap Y. K. ; Yoshimura M. ;Mori Y. ; Sasaki T., **Diamond Relat. Mater.** 2000, 9, 620
- 125 Yamamoto K. ; Keuncke M. ; Bewilogua K. ; Czigan Zs. ; Hultman L., **Surf. Coat. Technol.** 2001, 881, 142-144
- 126 Watanabe M. O. ; Sasaki T. ; Itoh S. ; Mizushima K., **Thin Solid Films** 1996, 281, 334
- 127 Vincent H. ; Chassagneux F. ; Vincent C. ; Bonnetot B. ; Berthet M. P. ; Vuillermoz A. ; Bouix J., **Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater. : Prop. Microstruct. Process.** 2003, 181, 340
- 128 Wideman T. ; Sneddon G., **Inorg. Chem.** 1995, 34, 1002-1003
- 129 il faut une ref pour l'IR
- 130 Gmelin Handbush der Anorganischen Chemie. Borazine and its Derivatives: **Springer-Verlag. New York**, 1978: Vol. 17
- 131 Kusari U. ; Bao Z. ; Cai Y. ; Ahmad G. ; Sandhage B. K. H. ; Sneddon L. G., **Chem. Commun.** 2007, 1177
- 132 Bechelany M. ;Bernard S. ; Brioude B. ; Cornu D. ; Stadelmann P. ; Charcosset C. ; Fiaty K. ; Miele P., **J. Phys. Chem. C** 2007, 111, 13378
- 133 Wang Y. ; Shimada S. ; Yamamoto Y. ; Miyaura N., **Mater. Res. Bull.** 43 (2008) 251–256
- 134 Gervais C. ; Etude par resonance magnétique nucléaire a l'état solide de divers polymères, précurseurs de céramiques B-N, Si-C-N, Si-B-C-N et Si-B-C-O; **Thèse de doctorat**, Université P. et M. Curie, 1999

-
- 135 Abeles F., Methods for determining optical parameters of thin films, **Progress in optics**, volume 2. North-Holland, 1963.
136. Frigerio J. M., Caractérisation optique des couches minces et des cristaux massifs (spectrophotométrie et ellipsométrie spectroscopique). **Les Houches** 2001, 23-27 avril
- 137 Tien P. K. ; Ulrich R. ; Martin R. J., Modes propagating light waves in thin deposited semiconductor films, **Applied Physics Letters** 1969, 14, 291-294
- 138 Ulrich R. ; Torge R., Measurement of thin film parameters with a prism coupler, **Applied Optics** 1973, 12, 2901-2908
- 139 Petit R. ; Cadihac M ; Théorie électromagnétique du coupleur à prisme, **Journal of optics** 1977, 8(1), 41-49
- 140 Sahu S. ; Kavecky S. ; Illesova L. ; Madejova J. ; Bertoti I. ; Szepvolgyi J., **J. Europ. Ceram. Soc.**, 1998, 18, 1037
- 141 Thomas J. ; Weston N. E. ; O'Connor T. E., **J. Am. Chem. Soc.** 1963, 84, 4619
- Bernard S. ; Chassagneux F. ; Berthet M-P. ; Cornu D. ; Miele P., **J. Am. Ceram. Soc.**, 2005, 88, 1607
- 142 Beck J. S. ; Albani C. R. ; McGhie A. R. ; Rothman J. B. ; Sneddon L. G., **Chem. Mater.** 1989, 1, 433
- 143 Nemanich R. J. ; Solin S. A. ; Martin R. M. ; **Phys. Rev. B** 1981, 23, 6348
- 144 Jacobson N. ; Farmer S. ; Moore A. ; Sayir H., **J. Am. Ceram. Soc.** 1999, 82, 393
- 145 Simon G. ; Hehlen B. ; Courtens E. ; Longueteau E. ; Vacher R., **Phys. Rev. Letters** 2006, 96, 105502-4
- 146 D. Schneider and M. D. Tucker, **Thin Solid Films**, 1996, 190-191, 305
- 147 M. I. Petrescu, **Diamond & Related Materials**, 2004, 13, 1848
- 148 Sota H. ; Komatsu N ; Chikamatsu K. ; Kimura C. ; Aoki H. ; Sugino T., **Diamond and Related Materials** 2008, 17, 826-829

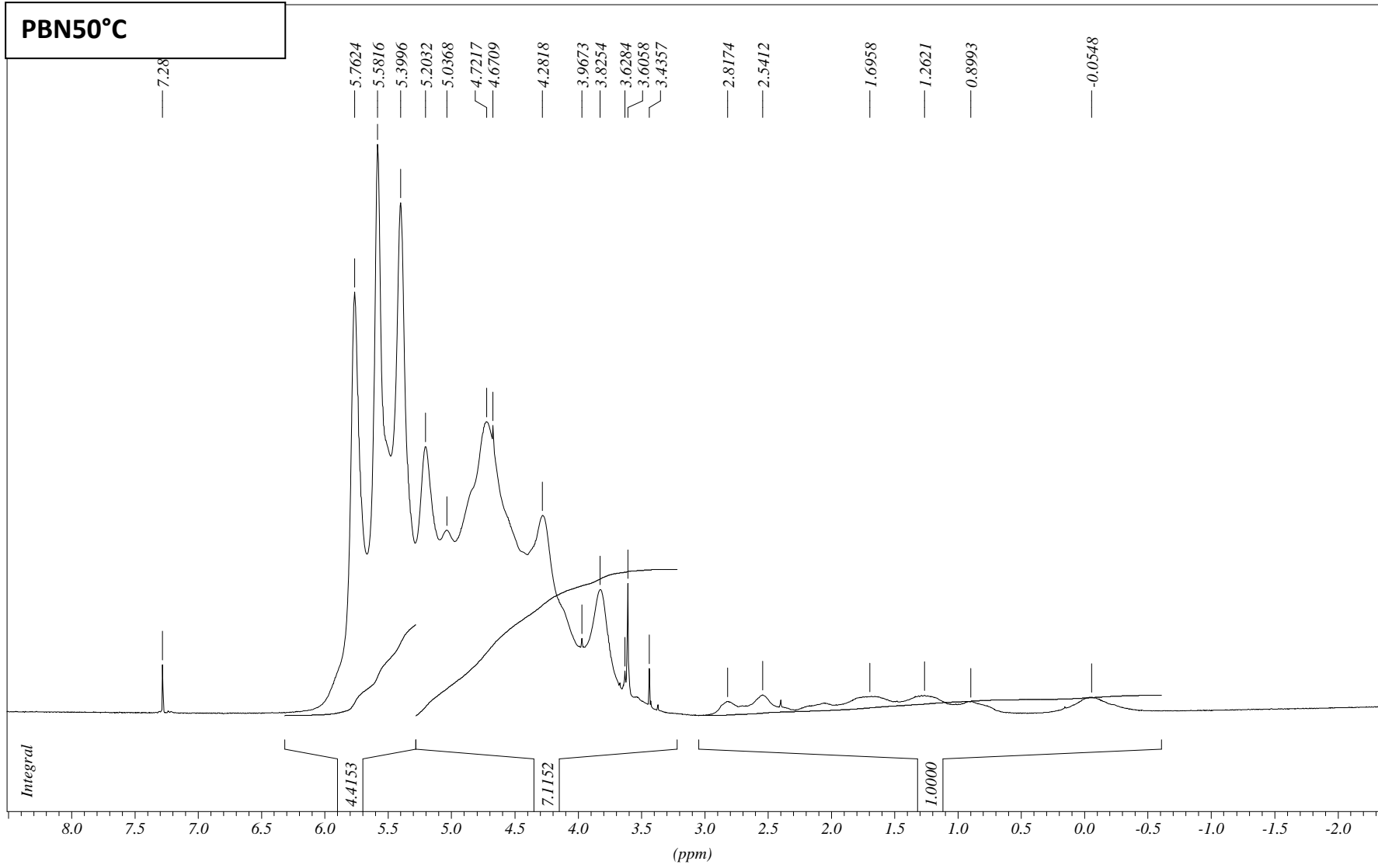
ANNEXES

PBN45°C

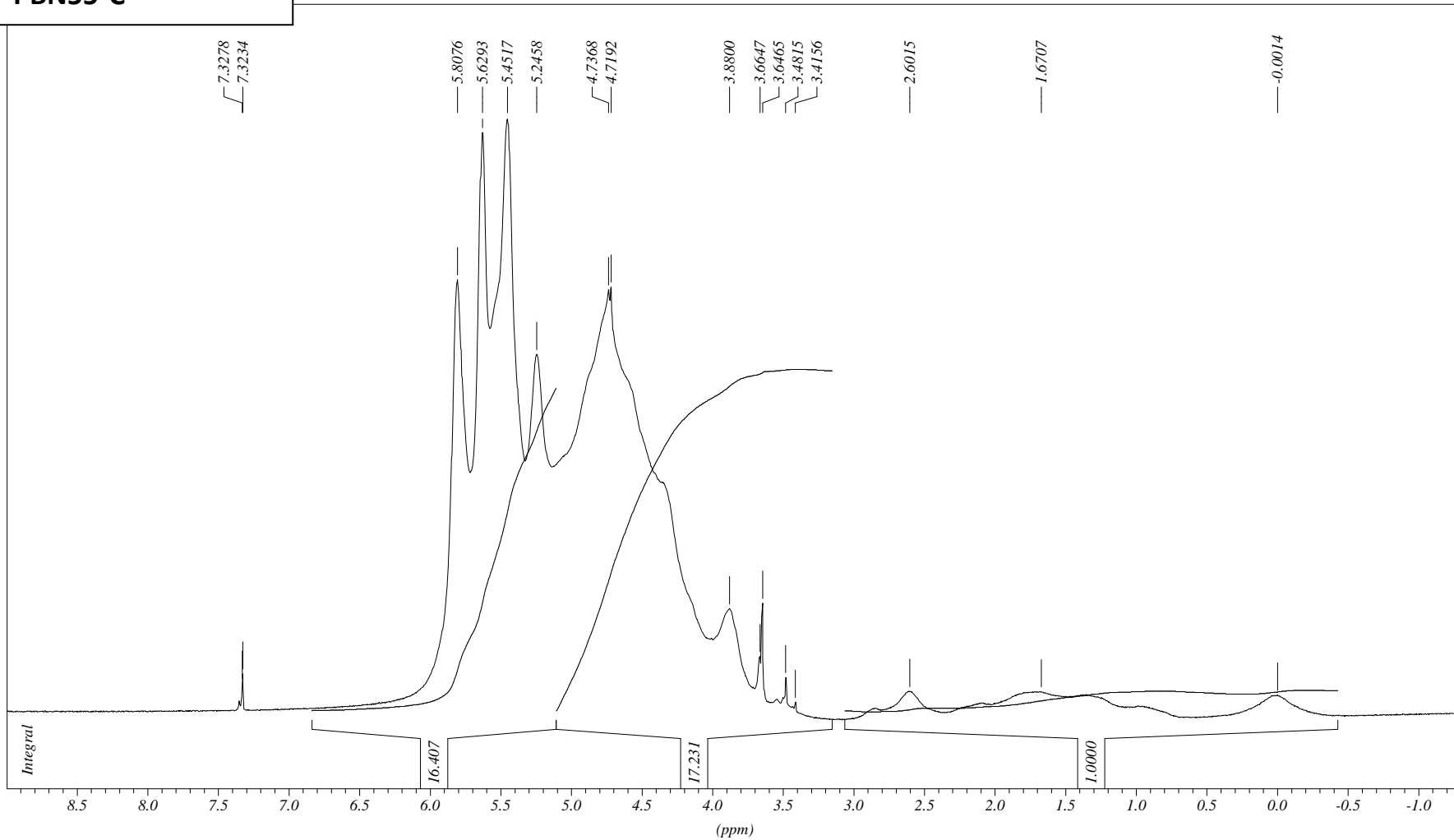
(s)



PBN50°C



PBN55°C



PBN60°C

