



**HAL**  
open science

# Compréhension de la croissance de cristaux de nitrure de bore hexagonal pour la génération de nanofeuillets

Camille Maestre

► **To cite this version:**

Camille Maestre. Compréhension de la croissance de cristaux de nitrure de bore hexagonal pour la génération de nanofeuillets. Physique [physics]. Université Claude Bernard Lyon 1, 2023. Français. NNT: . tel-04275333v1

**HAL Id: tel-04275333**

**<https://theses.hal.science/tel-04275333v1>**

Submitted on 8 Nov 2023 (v1), last revised 29 Apr 2024 (v2)

**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.



Université Claude Bernard



Lyon 1

THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

École Doctorale N°206

École Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Sciences des Matériaux

Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 10/07/2023, par :

**Camille MAESTRE**

---

## Compréhension de la croissance de cristaux de nitrure de bore hexagonal pour la génération de nanofeuillets

---

Devant le jury composé de :

**DUJARDIN Christophe**

Professeur des Universités, ILM, UCBL

**VELAZQUEZ Matias**

Directeur de Recherche CNRS, SIMaP, UGA Grenoble

**VIGNAUD Dominique**

Chargé de recherche CNRS, IEMN, Université de Lille

**LOISEAU Annick**

Directrice de recherche ONERA, LEM, ONERA

**JOURNET Catherine**

Professeur des Universités, LMI, UCBL

**GARNIER Vincent**

Maître de Conférences, MatéIS, INSA de Lyon

**TOURY Bérangère**

Maître de Conférences, LMI, UCBL

**STEYER Philippe**

Professeur des Universités, MatéIS, INSA de Lyon

**Président**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examinatrice**

**Directrice de thèse**

**Co-Directeur de thèse**

**Invitée**

**Invité**



*“Nobody knows how to measure it, how to think about what’s happening, how the crystal grows.  
It’s just imagination.”*  
– Takashi Taniguchi  
*Nature*, **572**, 429-432 (2019)

# Remerciements

Contrairement à ce que suggère leur position en préambule, les paragraphes suivants constituent pour moi le point final de ce manuscrit. Je tiens à adresser dans ces paragraphes mes remerciements à toutes les personnes qui ont été indispensables à l'aboutissement de mes travaux.

En premier lieu, à mes directeurs de thèse Catherine Journet et Vincent Garnier et à mes encadrants, moins officiels mais tout aussi essentiels, Bérangère Toury et Philippe Steyer. J'ai largement profité de leur complémentarité dans de nombreux domaines, scientifiques comme extrascientifiques. Ces lignes ne sauraient leur faire proportionnellement honneur.

Je remercie également les membres du jury, Matias Velazquez, Dominique Vignaud, Annick Loiseau et Christophe Dujardin pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux.

Les résultats rassemblés dans ce manuscrit impliquent de nombreux procédés et techniques de caractérisation. Derrière chacun des équipements se cachent de nombreux soutiens techniques et théoriques. Je remercie donc le service technique de Matéïs et notamment José Ferreira qui a beaucoup contribué à la bonne santé du four HIP, qui a été au cœur de ma thèse et qui aura bien mérité son repos. Merci aux membres de l'atelier de mécanique de l'UCBL qui ont produit les nombreux creusets, y compris selon les géométries parfois extravagantes que nous avons pu leur proposer. Merci également à Guillaume Sala qui s'est attelé à détruire ce travail afin de récupérer les précieux échantillons. Merci à Rodica Chiriac et François Toche pour leurs analyses thermiques à haut risque et les discussions associées, aux membres du CLyM pour les nombreuses heures passées en microscopie électronique, à Sandrine Cardinal pour les mesures de DRX et à Jérôme Adrien pour la tomographie aux rayons X.

Merci à nos collaborateurs pour l'intérêt qu'ils portent à nos cristaux de hBN et pour avoir mis en avant leur potentiel. À ceux du LPENS, Emmanuel Baudin et Aurélien Schmitt, du GeMac Julien Barjon et Sébastien Roux, du LPCNO, Xavier Marie, et plus largement à nos partenaires au sein du *Graphene Flagship*.

Aux étudiants et aux plus ou moins permanents du LMI, j'ai eu beaucoup de plaisir à partager ces années avec vous, des salles de manip jusqu'au Toï Toï. Ce temps n'est d'ailleurs pas révolu et je me réjouis de vous retrouver très bientôt. J'ai également effectué de très belles rencontres à l'occasion de conférences ou de collaborations et j'adresse mes amitiés à celles-ci.

Enfin et surtout, je remercie mes proches pour leur indéfectible soutien. Ma famille évidemment, qui m'a toujours encouragé et fait confiance. Mes amis, ardéchois véridiques et grenoblois d'adoption, merci d'être là. Mes derniers mots seront pour Marine, monoureuse. Ta présence au quotidien m'a grandement facilité la tâche.

# Sommaire

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Liste des abbréviations</b>	<b>8</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>9</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>13</b>
1.1 Présentation du nitrure de bore . . . . .	14
1.1.1 Généralités sur le nitrure de bore . . . . .	14
1.1.2 hBN 2D et ses applications . . . . .	17
1.2 Synthèse de hBN . . . . .	19
1.2.1 Méthodes de croissance à “basse température” . . . . .	19
1.2.2 Dépôt de films minces . . . . .	20
1.2.3 Méthodes de croissance à haute température . . . . .	21
1.2.4 La pyrolyse de borazine pour la synthèse de hBN (PDC) . . . . .	27
1.2.5 Optimisation de la taille des cristaux . . . . .	34
1.3 Défauts et impuretés de hBN . . . . .	39
1.3.1 Méthodes de caractérisation optique appliquées à hBN . . . . .	39
1.3.2 Formation de défauts ponctuels dans les cristaux de hBN . . . . .	44
1.3.3 <i>Striae</i> et défauts linéaires des cristaux de hBN . . . . .	45
Conclusion . . . . .	46
<b>2 Outils expérimentaux</b>	<b>49</b>
2.1 Introduction à la croissance cristalline en solution . . . . .	50
2.1.1 Thermodynamique et équilibres de phases . . . . .	50
2.1.2 Nucléation et croissance . . . . .	55
2.1.3 Les paramètres clés du procédé de croissance cristalline . . . . .	60
2.2 Préparation des échantillons . . . . .	60
2.2.1 Synthèse de polyborazilène (PBN) . . . . .	60
2.2.2 Préparation des poudres . . . . .	62
2.3 Traitement thermique de synthèse . . . . .	64
2.3.1 Présentation du four HIP . . . . .	64
2.3.2 Paramètres de contrôle et régulation . . . . .	66
2.4 Méthodes de caractérisation . . . . .	68
2.4.1 Séparation des cristaux pour caractérisation individuelle . . . . .	68
2.4.2 Mesure des distributions statistiques par analyse d'images . . . . .	68
2.4.3 Techniques d'imagerie et de caractérisation micro-structurale . . . . .	70
2.4.4 Analyses chimiques, thermiques et structurales . . . . .	71
2.4.5 Suivi réactionnel thermomécanique in situ par DRXDA . . . . .	71
2.4.6 Cathodoluminescence . . . . .	72

Conclusion	74
<b>3 Vers un système réactionnel maîtrisé</b>	<b>75</b>
3.1 Étude du procédé dual PDC-HIP	76
3.1.1 Caractérisation du précurseur précéramique	76
3.1.2 Caractérisation du lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP	78
3.1.3 Analyse thermique du précurseur précéramique	81
3.1.4 Suivi réactionnel thermomécanique in situ du précurseur précéramique	82
3.2 Étude du comportement de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ en température	87
3.2.1 Synthèse de $\text{Li}_3\text{BN}_2$	87
3.2.2 Analyse thermique de $\text{Li}_3\text{BN}_2$	88
3.2.3 Analyse des résidus de traitements thermiques de $\text{Li}_3\text{BN}_2$	89
3.2.4 Conclusion partielle sur le rôle de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ dans la formation de hBN	91
3.3 Étude du système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN en conditions HIP	91
3.3.1 Étude du comportement de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ seul en conditions HIP	92
3.3.2 Influence de la pression sur le système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN en conditions HIP	94
3.3.3 Contrôle des réactions $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN par un système fermé et simplifié	96
3.4 Étude des propriétés optiques des cristaux de hBN	100
3.4.1 Étude de la réponse Raman des cristaux de hBN	101
3.4.2 Influence d'une éventuelle contamination environnementale sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN	102
3.4.3 Influence de la composition du système réactionnel sur les propriétés de CL	106
3.4.4 Vers la quantification des défauts de hBN	108
Conclusion	110
<b>4 Mécanismes de la croissance cristalline en solution</b>	<b>113</b>
4.1 Morphologies témoignant d'une croissance cristalline en solution	114
4.1.1 Preuve de la dissolution de hBN	114
4.1.2 Étude de phénomènes dendritiques et d'autres défauts de croissance	117
4.1.3 Microstructure d'un lingot	121
4.2 Étude de la croissance en solution des cristaux de hBN	125
4.2.1 Influence de la température	126
4.2.2 Influence du temps de maintien à haute température	128
4.2.3 Vers un contrôle de la densité de nucléation	131
4.2.4 Conclusion sur la croissance de hBN en solution	133
4.3 Influence des conditions de synthèse de hBN sur ses propriétés de luminescence	134
4.3.1 Influence de la vitesse de refroidissement	135
4.3.2 Origine thermique des défauts impliqués dans la luminescence de hBN	136
Conclusion	138
<b>5 Applications de hBN pour l'électronique et l'optoélectronique</b>	<b>141</b>
5.1 Dispositifs électroniques préparés à partir de hBN	142
5.1.1 Propriétés diélectriques de BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP	143

5.1.2	Transistor à haute mobilité au graphène encapsulé par hBN issu du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo . . . . .	148
5.2	Article : From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures . . . . .	152
	Conclusion . . . . .	163
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>164</b>
	<b>Références bibliographiques</b>	<b>166</b>
	<b>Communications issues de ces travaux</b>	<b>179</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>181</b>
	<b>Liste des figures</b>	<b>181</b>

# Liste des abbréviations

Abbréviation	Signification	Traduction
1D	Unidimensionnel	
2D	Bidimensionnel	
3D	Tridimensionnel	
ATG	Analyse thermo-gravimétrique	
AFM	Atomic Force Microscopy	Microscope à force atomique
BAG	Boîte à gant	
BNNS	Boron Nitride NanoSheet	Nano feuillet de hBN
CL	Cathodoluminescence	
DRX	Diffraction des Rayons X	
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Calorimétrie Différentielle à Balayage
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy	Spectroscopie X à dispersion d'énergie
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility	Installation européenne de rayonnement synchrotron
FWHM	Full Width at Half Maximum	Largeur à mi-hauteur
G-FET	Graphene Field Effect Transistor	Transistor à effet de champ au graphène
HIP	Hot Isostatic Pressing	Pressage isostatique à chaud
MEB	Microscope Électronique à Balayage	
MET	Microscope Électronique à Transmission	
MO	Microscope Optique	
PBN	Polyborazilène	
PDC	Polymer Derived Ceramics	Pyrolyse des céramiques dérivées de polymère
PL	Photoluminescence	
PLE	Photoluminescence Emission	
SAED	Selected area electron diffraction	Diffraction électronique en sélection d'aire
SPE	Single Photon Emission	Émission de photon unique
SPS	Spark Plasma Sintering	Frittage Flash
TMD	Transition Metal Dichalcogenide	Dichalcogénure de métaux de transition
TRCL	Time Resolved Cathodoluminescence	Cathodoluminescence résolue en temps
vdW	van der Waals	
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	Spectrométrie photoélectronique X

# Introduction générale

Face aux avancées de la science et de l'industrie, les efforts produits pour confiner la matière à une échelle nanométrique se sont continuellement intensifiés depuis la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. La fin annoncée de la "Loi" de Moore lors de son édicition même, en 1975, laissait déjà entrevoir les limites de la miniaturisation des matériaux tridimensionnels. La recherche d'objets intrinsèquement nanométriques a ainsi mené à la découverte du fullerène (0D) [1] en 1985 puis du nano-tube de carbone (1D) [2] la décennie suivante, en 1991. Ces objets ont mis en lumière le potentiel de l'élément carbone pour la synthèse de nano-objets aux propriétés inédites.

Perfectionnés pour l'industrie microélectronique, les procédés de mise en forme de couches minces (2D) ne sont cependant pas adaptés à l'intégration de ces nano-objets 0D et 1D à des dispositifs. La mesure, en 2004, des propriétés de transport de porteurs de charges d'une mono-couche atomique de graphite [3] suscitera un intérêt croissant pour ce cristal bidimensionnel (2D), le feuillet de graphène. Excellent conducteur électrique et thermique, le feuillet de graphène présente également des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les applications proposées couvrent par conséquent de nombreux domaines.

Depuis la mise en lumière des propriétés des feuillets de graphène, de nombreux autres cristaux bidimensionnels ont été isolés et certains ont démontré des propriétés inédites. L'assemblage de plusieurs cristaux 2D en structures nanométriques, dites hétérostructures, permet de coupler ces propriétés mais également d'en créer de nouvelles.

Une large collaboration internationale à l'initiative de l'Union Européenne, le *Graphene Flagship*, a ainsi été lancée en 2013 dans le but d'explorer les potentialités des matériaux 2D et de leurs hétérostructures. Ce projet est tourné vers des objectifs d'industrialisation de dispositifs fabriqués à partir de matériaux 2D. Ce consortium est divisé en groupes de travail thématiques regroupant 170 partenaires académiques et industriels. Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse sont financés par le *Graphene Flagship* et s'inscrivent dans la thématique *Enabling Material*. Cette thématique a pour objet d'étude la synthèse des matériaux 2D dans le but de maîtriser leur mise en oeuvre et leurs propriétés fonctionnelles.

Parmi ces matériaux 2D, le nitrure de bore hexagonal (hBN) retient une attention particulière. Ses propriétés diélectriques, son inertie chimique et sa stabilité thermique en font un substrat prometteur pour l'électronique. L'absence de liaison pendante à sa surface crée notamment un environnement propice à l'expression des propriétés des matériaux 2D très sensibles qui l'entourent. Dénué de défaut, hBN est donc un matériau parfaitement adapté à l'encapsulation de dispositifs fabriqués à partir d'hétérostructures 2D.

La première mesure en 2010 d'une très grande mobilité des porteurs de charges d'un feuillet de graphène encapsulé par hBN [4] est à l'origine de l'attrait de la communauté scientifique pour ce dernier. Le feuillet de hBN utilisé lors de cette [4] étude est issu d'un cristal de hBN de taille millimétrique produit par un procédé de croissance à haute pression et haute température (HPHT). Ces cristaux de hBN présentent de très bonnes propriétés encore inatteignables par les procédés industriels de fabrication de couches minces.

Dans ce contexte, un procédé alternatif de synthèse de cristaux de hBN a été proposé, dans le cadre d'une collaboration entre les laboratoires LMI (UCBL Lyon1) et MatéIS (INSA Lyon).

Ce procédé est issu du couplage d'une méthode chimique de mise en forme de céramiques, la pyrolyse de polymères pré-céramiques (PDC pour *Polymer Derived Ceramics*), avec un procédé de traitement thermique, le pressage isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Pressing*). Les travaux de thèse de Y. Li [5] en 2019 sur ce procédé dual PDC-HIP ont abouti à la synthèse de cristaux de hBN présentant une taille latérale millimétrique et d'excellentes propriétés.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont articulés autour de l'étude des mécanismes réactionnels à l'origine de ces cristaux. Ils sont interprétés selon deux axes, la taille des cristaux de hBN synthétisés d'une part et leur qualité structurale d'autre part. L'étude de la qualité de ces cristaux participe à l'interprétation des propriétés de hBN.

Tout d'abord, le nitrure de bore et sa phase hexagonale sont présentés dans **le chapitre bibliographique**. Un état de l'art de la croissance de cristaux de nitrure de bore hexagonal et de la caractérisation de ses défauts est proposé. La synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique par le procédé dual PDC-HIP est notamment détaillée.

Les outils expérimentaux mis en oeuvre dans cette thèse sont ensuite introduits dans **le chapitre expérimental**. Ce dernier présente la théorie classique de la croissance cristalline avant de détailler les équipements et techniques expérimentales utilisés.

**Le troisième chapitre** explore la formation de hBN par un procédé dual PDC-HIP modèle et permet d'identifier le mécanisme réactionnel mis en jeu dans la synthèse. Cette identification amène à la conception d'un protocole de synthèse maîtrisé. Les propriétés optiques des cristaux de hBN produits sont également explorées.

Le mécanisme réactionnel identifié est analysé dans **le quatrième chapitre**. Cette analyse met en évidence les paramètres clés contrôlant la synthèse de cristaux de grande dimension et de haute pureté. L'évolution des propriétés de luminescence des cristaux en fonction des conditions de leur synthèse est également analysée.

Enfin, **le dernier chapitre** présente l'analyse des performances de dispositifs électroniques et optiques préparés dans le cadre de collaborations externes à partir de feuillets issus de ces cristaux de hBN. Les performances de ces dispositifs témoignent d'un potentiel pour les applications envisagées.

# Références bibliographiques

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature* **318** (1985), 162–163 (*cf.* p. 9)
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* **354** (1991), 56–58 (*cf.* p. 9)
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* **306** (2004), 666–669 (*cf.* p. 9)
- [4] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, et al., "Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics", *Nature Nanotechnology* **5** (2010), 722–726 (*cf.* p. 9)
- [5] Y. Li, V. Garnier, P. Steyer, C. Journet & B. Toury, "Millimeter-Scale Hexagonal Boron Nitride Single Crystals for Nanosheet Generation", *ACS Applied Nano Materials* **3** (2020), 1508–1515 (*cf.* p. 10)



# 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Présentation du nitrure de bore</b>	<b>14</b>
1.1.1	Généralités sur le nitrure de bore	14
1.1.1.1	Description des différentes phases du nitrure de bore	14
1.1.1.2	Propriétés des phases du nitrure de bore	15
1.1.2	hBN 2D et ses applications	17
1.1.2.1	L'exfoliation et la famille des matériaux 2D	17
1.1.2.2	Les applications de hBN 2D	17
<b>1.2</b>	<b>Synthèse de hBN</b>	<b>19</b>
1.2.1	Méthodes de croissance à "basse température"	19
1.2.1.1	Synthèse par combustion	19
1.2.1.2	Synthèse solvothermale	19
1.2.2	Dépôt de films minces	20
1.2.3	Méthodes de croissance à haute température	21
1.2.3.1	Sélection des solvants de hBN	22
1.2.3.2	Synthèse à haute pression et haute température (HPHT)	23
1.2.3.3	Synthèse à pression atmosphérique et haute température (APHT)	25
1.2.4	La pyrolyse de borazine pour la synthèse de hBN (PDC)	27
1.2.4.1	Introduction à la voie PDC	27
1.2.4.2	De PBN aux premiers nano-cristaux de hBN	27
1.2.4.3	Céramisation de PBN additivé	29
1.2.4.4	Pressage isostatique à chaud de PBN additivé	32
1.2.5	Optimisation de la taille des cristaux	34
<b>1.3</b>	<b>Défauts et impuretés de hBN</b>	<b>39</b>
1.3.1	Méthodes de caractérisation optique appliquées à hBN	39
1.3.2	Formation de défauts ponctuels dans les cristaux de hBN	44
1.3.3	<i>Striae</i> et défauts linéaires des cristaux de hBN	45
	<b>Conclusion</b>	<b>46</b>

---

Ce chapitre propose un état de l'art sur la croissance de cristaux de nitrure de bore hexagonal. Dans une première partie sont rappelées quelques généralités sur le nitrure de bore, ses différentes formes allotropiques et les domaines d'application du nitrure de bore hexagonal. La suite de ce chapitre est consacrée à la description des différents procédés de synthèse avec une focalisation sur les techniques de croissance cristalline à haute température. Une dernière partie est dédiée aux défauts cristallins et impuretés, étudiés notamment au moyen de méthodes de caractérisation optique, en quête de lien avec le procédé de synthèse. Ces deux dernières parties sont traduites et adaptées d'un article de revue bibliographique qui a été publié en 2021, dans le cadre de cette thèse, dans le *Journal of Physics: Materials* sous le titre Hexagonal boron nitride: a review on selfstanding crystals synthesis towards 2D nanosheets [1].

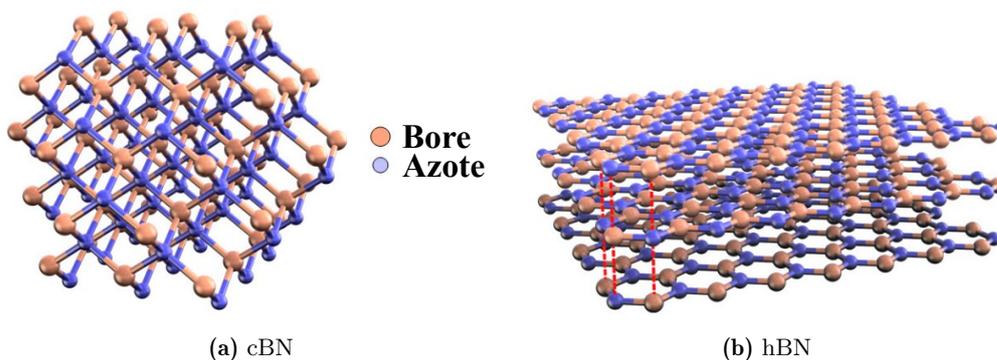
### 1.1 Présentation du nitrure de bore

Cette partie présente les différentes structures cristallographiques du nitrure de bore et leurs propriétés physiques. Elle s'intéresse ensuite aux applications du nitrure de bore hexagonal en particulier, dans le cadre des hétérostructures de van der Waals notamment.

#### 1.1.1 Généralités sur le nitrure de bore

##### 1.1.1.1 Description des différentes phases du nitrure de bore

Le nitrure de bore de formule chimique BN est une céramique composée de deux atomes des groupes III et V de la classification périodique, respectivement le bore et l'azote. Ils encadrent le carbone dans le tableau de Mendeleïev. Le nitrure de bore est ainsi iso-électronique au carbone et ils partagent donc des structures cristallines proches. Le nitrure de bore d'hybridation  $sp^3$  présente une structure cristalline cubique, analogue au carbone diamant, tandis que son hybridation  $sp^2$  s'organise en une structure hexagonale, analogue au carbone graphite. Le nitrure de bore cubique (cBN) figure 1.1a et hexagonal (hBN) figure 1.1b sont les deux formes les plus courantes.



**Figure 1.1** – Schéma des deux principales structures cristallines du nitrure de bore : (a) cBN; (b) hBN. Reproduit à partir de [2].

L'hybridation  $sp^2$  de hBN implique des liaisons covalentes B-N agencées en cycles hexagonaux où alternent les atomes de bore et d'azote, formant chacun 3 liaisons covalentes dans un même plan avec un angle de  $120^\circ$ . Les cycles liés entre eux forment des plans. Des liaisons faibles

de type van der Waals assurent la cohésion entre les plans atomiques et induisent une forte anisotropie. Dans des conditions de synthèse particulières, des structures cristallines annexes du nitrure de bore peuvent apparaître à partir de l'hybridation  $sp^2$ .

Les plans atomiques de hBN s'empilent de telle sorte qu'un atome de bore (respectivement d'azote) se place sous un atome d'azote (respectivement de bore). Deux plans adjacents sont donc identiques mais avec une rotation de l'un par rapport à l'autre. L'empilement des plans atomiques de hBN est dit AA'. Il existe deux phases du nitrure de bore d'hybridation  $sp^2$  dont la structure diffère de la structure hexagonale figure 1.2 : la phase rhomboédrique (rBN) et la phase turbostratique (tBN). Dans la maille rhomboédrique, les mêmes plans atomiques hexagonaux que ceux qui composent la structure hexagonale de hBN s'empilent avec une rotation et une translation. Ainsi, un atome de bore (par exemple) est placé au dessus d'un atome d'azote du plan inférieur, mais s'insère au centre d'un cycle du plan supérieur. Trois plans sont donc nécessaires pour décrire la maille cristallographique, l'empilement est de type ABC. Lorsque la structure présente des plans hexagonaux orientés aléatoirement, elle est dite turbostratique. tBN est donc une phase désordonnée du nitrure de bore à hybridation  $sp^2$ .

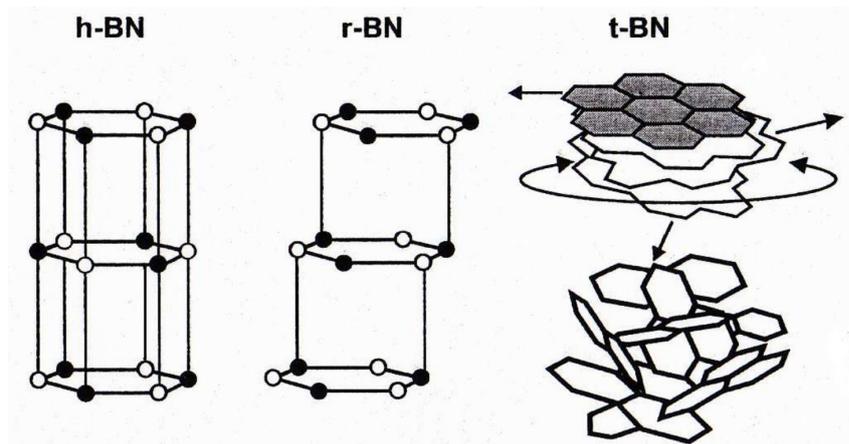


Figure 1.2 – Mailles cristallographiques des phases de BN avec hybridation  $sp^2$ . [3]

À l'instar de hBN, cBN possède un polymorphe de même hybridation  $sp^3$  nommé wurtzite (wBN). La maille de cBN figure 1.1a présente un empilement de plans ABC où chaque atome de bore (respectivement d'azote) possède quatre liaisons covalentes avec des atomes d'azote (respectivement de bore) en forme de tétraèdre. La maille cristallographique de wBN présente les mêmes tétraèdres, mais avec un empilement AA' [4]. cBN comme wBN sont des phases obtenues à haute pression et haute température et sont métastables dans les conditions ambiantes.

Enfin, le nitrure de bore peut aussi être obtenu sous forme amorphe [5], sans structure cristalline ordonnée (aBN).

### 1.1.1.2 Propriétés des phases du nitrure de bore

Diverses propriétés physiques des phases du nitrure de bore sont présentées tableau 1.1.

La structure cristalline de cBN lui confère une dureté très élevée, considérée seconde derrière le diamant. Il est généralement utilisé pour ses propriétés mécaniques, notamment abrasives.

Tableau 1.1 – Propriétés physiques de certaines phases du nitrure de bore [6].

Propriétés	hBN	cBN	aBN
Groupe d'espace	P63/mmc	F43m	
Paramètres de maille (Å)	a = 2,504 b = 6,661	a = 3,615	
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,1	3,48	2,28
Dureté (GPa)	10	45	10
Module d'Young (GPa)	36,5	400	100
Conductivité thermique (W/mK)	600    30 ⊥	740	3
Dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> /°C)	-2,7    38 ⊥	1,2	
Energie de bande interdite (eV)	5,95 eV [7]	6,4 eV [8]	4,5 eV - 5,4 eV [9–11]
Constante diélectrique	3,4 ⊥ [12]	4,5 [13]	1,78 (100 kHz) [14] 1,16 (1MHz)
Les valeurs indiquées par    sont mesurées parallèlement aux plans basaux de la structure hexagonale. Les valeurs indiquées par ⊥ sont mesurées selon l'axe <i>c</i> .			

En particulier, sa stabilité chimique et thermique supérieure à celle du diamant le favorise pour les applications à haute température [15].

L'anisotropie de la structure hexagonale de hBN influe grandement sur toutes ses propriétés. Les liaisons covalentes des plans hexagonaux permettent une diffusion rapide des phonons et donc une grande conductivité thermique. À l'inverse, les liaisons de van der Waals ne sont pas efficaces pour dissiper les vibrations du cristal et confèrent à hBN une faible conductivité thermique selon son axe *c*. Ces caractéristiques induisent, en particulier, une conductivité thermique 20 fois plus grande dans les directions parallèles aux plans hexagonaux que dans la direction perpendiculaire à ces mêmes plans. Le glissement des plans atomiques de hBN les uns par rapport aux autres est également favorisé et donne à hBN un caractère lubrifiant qui est utilisé dans l'industrie depuis plus d'un siècle. hBN combine une stabilité à haute température (jusqu'à 3000 °C) et une grande stabilité chimique (inertie). La résistance à l'oxydation de hBN est favorisée par sa structure cristallographique et électronique. C'est pourquoi il est souvent utilisé comme céramique réfractaire pour des applications à haute température. Il est un excellent isolant électrique avec des propriétés d'émission dans l'UV lointain [16]. Enfin, hBN est léger et non toxique.

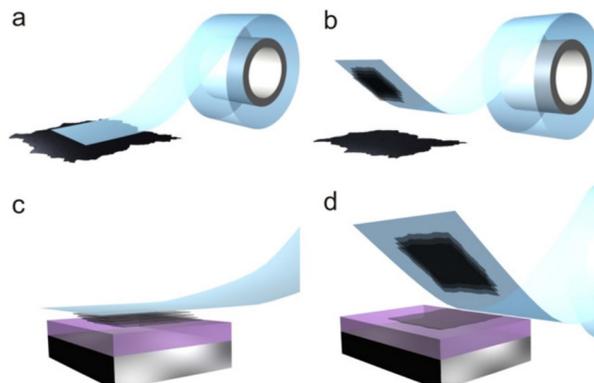
aBN a quant à lui été mis en avant très récemment pour sa très faible constante diélectrique, son homogénéité à grande échelle et sa faible température de synthèse [14]. Son énergie de bande interdite varie selon les méthodes de synthèse et est toujours discutée.

## 1.1.2 hBN 2D et ses applications

### 1.1.2.1 L'exfoliation et la famille des matériaux 2D

La course à la miniaturisation de l'électronique du dernier demi-siècle et l'avancement des recherches destinées à comprendre les phénomènes quantiques ont contribué à repousser les limites des matériaux à faibles dimensions. C'est dans ce contexte qu'une mono-couche atomique de graphite, appelée graphène, a été isolée pour la première fois en 2004. Réduit à l'épaisseur d'un atome, ce conducteur électrique acquiert des propriétés inédites [17]. Le prix Nobel 2010 a été attribué à A. Geim et K. Novoselov pour cette découverte.

Le clivage d'un morceau de graphite peut produire des couches de quelques atomes d'épaisseur, appelées *feuillet*. En répétant ce clivage de nombreuses fois, et avec de la patience, un feuillet d'un seul atome d'épaisseur peut être isolé (un *monofeuillet*). C'est par cette exfoliation mécanique avec du ruban adhésif figure 1.3 que Novoselov *et al.* obtinrent un monofeuillet de graphène. L'obtention d'un monofeuillet de graphène a suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour une nouvelle famille de matériaux : les matériaux bidimensionnels, dits 2D.

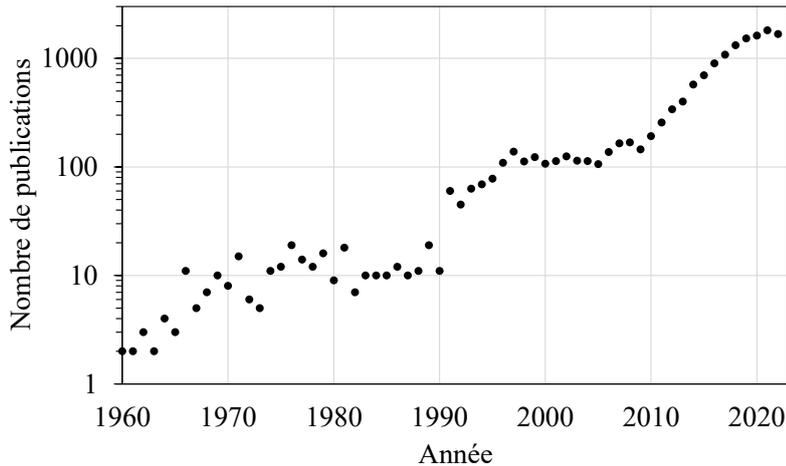


**Figure 1.3** – Schéma du procédé d'exfoliation mécanique d'un matériau 2D : (a) Pression du ruban adhésif sur le cristal source, entraînant l'adhésion d'une partie du cristal au ruban adhésif (b). (c) Le tampon ainsi créé est pressé sur le substrat cible. (d) Un feuillet est déposé sur le substrat cible et le tampon est retiré. Reproduit à partir de [18].

De par sa proximité avec le graphite, hBN représentait alors un candidat parfait pour rejoindre la famille des matériaux 2D. En 2008, la première obtention d'un feuillet de hBN de seulement quelques couches atomiques d'épaisseur par exfoliation mécanique a donné à la famille des matériaux 2D son seul matériau isolant à ce jour [19].

### 1.1.2.2 Les applications de hBN 2D

L'avènement du graphène, l'essor de la technologie des hétérostructures de van der Waals (empilement de matériaux 2D) et des applications opto-électroniques ont mis en évidence les propriétés exceptionnelles du nitrure de bore hexagonal exfolié (hBN 2D). L'intérêt du monde académique pour hBN 2D figure 1.4 est en augmentation quasi-constante depuis 20 ans et 2008 (année de l'obtention du premier nanofeuillet de hBN [19]) apparaît comme une année charnière. Cette intérêt croissant est révélateur du développement des applications de hBN.



**Figure 1.4** – Nombre de publications par année d’après le site *Web of Science* en utilisant les mots-clés "hBN", "h-BN" et "hexagonal boron nitride".

hBN sous sa forme 2D présente toujours les propriétés de hBN massif, une large bande interdite et une luminescence brillante dans l’UV profond [7], une excellente stabilité chimique et une bonne résistance à l’oxydation [20, 21], une grande robustesse mécanique alliée à une faible densité et une conductivité thermique élevée [22]. De par sa nature nanométrique, hBN 2D hérite du confinement quantique qui lui confère des propriétés électroniques et optiques spécifiques. Son rapport surface/volume élevé améliore également ses caractéristiques mécaniques et chimiques. Sa surface atomiquement plate et exempte de liaison pendante limite les interactions de hBN avec les matériaux adjacents. Cette propriété fait de hBN 2D une couche de passivation parfaite pour l’encapsulation [23] ainsi que comme interface thermique pour les hétérostructures de van der Waals [24]. hBN est aussi envisagé pour des applications comme barrière à effet tunnel [25]. En tant que substrat ou encapsulant, hBN permet une meilleure expression des propriétés électroniques [26, 27] et optiques [28, 29] des matériaux 2D adjacents. hBN a également été signalé comme un candidat parfait pour supporter les nanotubes de carbone 1D [30].

Les monocouches atomiques de hBN présentent des propriétés uniques en tant que couches actives. Elles présentent une réponse piézoélectrique [31], se comportent comme des matériaux hyperboliques pour la nanophotonique [32] présentant une émission de photon unique (SPE pour *Single Photon Emission*) à température ambiante et un couplage spin-photon pour les technologies quantiques. Pour des revues sur ces sujets, se référer aux références [33–35]. hBN fonctionnalisé a également retenu l’attention des chercheurs pour la conversion et le stockage de l’énergie (pour une revue, voir la référence [36]).

Ces propriétés attrayantes ont d’ores et déjà donné naissance à plusieurs dispositifs de détection intégrant hBN comme couche active, tels qu’un émetteur et détecteur UV [37, 38], un photodétecteur térahertz non refroidi [39, 40] ou un détecteur de neutrons [41, 42]. Une revue récente recense les dispositifs photoniques de la littérature préparés à partir d’un feuillet de hBN et détaille leurs propriétés [2]. Des dispositifs électroniques allant des transistors à effet tunnel [43, 44] aux mémoires à commutation résistive [45] ont également été rapportés. Enfin, la capacité de hBN à conduire des protons ( $H^+$ ) est intéressante pour une intégration dans les piles à combustible [46].

Tout défaut cristallin ou contaminant déforme localement la surface atomiquement plane de hBN 2D et modifie sa structure de bande. Pour la plupart de ces applications, la pureté chimique et la qualité cristalline de hBN sont donc des paramètres cruciaux. Ces caractéristiques sont étroitement liées au procédé de synthèse de hBN.

## 1.2 Synthèse de hBN

Cette partie s'attache à décrire les différents procédés de synthèse de hBN. Les voies de synthèse de hBN commercial sous forme de poudre micrométrique et les procédés de dépôt de films minces sont introduits mais elle s'attarde principalement sur les différentes techniques de croissance de cristaux de hBN de taille millimétrique à haute température.

### 1.2.1 Méthodes de croissance à "basse température"

Pour les applications industrielles historiques (lubrification), le prix est le paramètre clé et ni la taille ni la qualité des cristallites produites ne sont prises en compte. La synthèse à basse température est alors privilégiée.

#### 1.2.1.1 Synthèse par combustion

La synthèse par combustion a donné les premières formes de nitrure de bore dès 1842 [47]. De nos jours, c'est la principale source de poudre commerciale de hBN grâce à son rendement élevé et à sa rapidité de réaction. Peu d'informations récentes existent sur ce procédé industriel mais la littérature antérieure [48–50] peut en donner un aperçu. La synthèse par combustion est basée sur la nitruration d'un oxyde de bore [51, 52]. L'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) était traditionnellement mélangé à de l'urée ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) et chauffé entre 500 °C et 1000 °C. L'urée peut maintenant être remplacé par du gaz  $\text{N}_2$  [53]. La poudre de hBN pyrolytique ainsi obtenue présente une faible qualité cristalline et peut contenir du nitrure de bore turbostratique. La taille des cristallites varie de 100 nm à quelques microns. La poudre de hBN désignée sous le nom de hBN commercial dans les sections et chapitres suivants est produite par synthèse par combustion.

#### 1.2.1.2 Synthèse solvothermale

La synthèse solvothermale qui s'effectue à basse température dans des conditions expérimentales tableau 1.2 assez simples permet de produire à bas prix une grande quantité de poudre de hBN (du micromètre jusqu'à 1 nm [54]).

**Tableau 1.2** – Détails expérimentaux de la synthèse solvothermale.

Groupe	Ref	Temperature [°C]	Durée [h]	Precurseurs/Solvants
Hao <i>et al.</i>	[54]	200-500	48-72	BBr + $\text{Li}_3\text{N}$ /Benzene
Chen <i>et al.</i>	[55]	350	12-72	BBr + $\text{NaN}_3$ /Benzene
Gu <i>et al.</i>	[56]	700	6h	$\text{NaBF}_4$ + $\text{NaNH}_2$ /LiBr + Na
Yano <i>et al.</i>	[57]	800	24	B+ $\text{NaN}_3$ /Na

Deux précurseurs de BN sont mélangés et chauffés à des températures généralement inférieures à 500 °C dans un autoclave en présence d'un solvant liquide. La poudre de hBN de synthèse solvothermale présente une qualité cristalline médiocre et la présence de tBN est également signalée [55].

### 1.2.2 Dépôt de films minces

L'adaptation du procédé d'exfoliation à un procédé à grande échelle pose des enjeux technologiques que certains estiment insurmontables. Le graal pour l'industrie concernant hBN 2D serait sa synthèse en phase vapeur (deposition chimique ou physique). Le procédé parfait allierait un contrôle fin de l'épaisseur (selon les applications, de 10 nm [58] à 100 nm [25]), une structure monocristalline parfaite à grande échelle et un dépôt sur un substrat compatible avec l'industrie de l'électronique (saphir ou SiO<sub>2</sub> par exemple). Le procédé parfait nécessiterait également d'être conduit à relativement basse température afin de limiter le budget thermique associé.

Le premier exemple de film mince de hBN relativement cristallisé a été obtenu en 1979 par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor deposition*) à partir d'un mélange  $BCl_3 - NH_3$  [59]. La première utilisation de borazine pour le dépôt de film mince de BN remonte à 1968 [60]. Le film épais (600 nm) présentait cependant une faible cristallinité. Des matériaux mieux cristallisés ont été obtenus depuis ces premiers résultats précurseurs. Un film de hBN épais d'une dizaine de nanomètres, polycristallin (grains triangulaires), a notamment été déposé sur un substrat de nickel en 2010 [61]. Les avancées successives tableau 1.3 ont toutes été réalisées par CVD à partir de borazine ou d'ammonia borane à une température supérieure à 1000 °C.

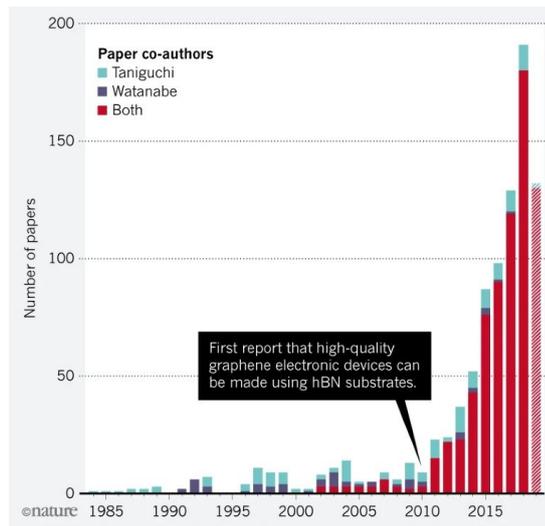
**Tableau 1.3** – Récentes avancées concernant la synthèse de films minces de hBN par CVD, rangées par ordre chronologique.

Précurseur	Substrat	Qualité	Nb. de couches at.	Ref.
Borazine	Nickel	Polycristallin	15 à 150	[61]
Ammonia borane	Cuivre	Polycristallin	2 à 5	[62]
Borazine	Cuivre	Polycristallin	Monocouche	[63]
Borazine	Platine	Polycristallin	Monocouche	[64]
Borazine	Fe	Polycristallin	20-50	[65]
Borazine	Saphir	Polycristallin	2-6	[66]
Borazine	Or liquide	Monocristallin	Monocouche	[67]
Ammonia borane	Cuivre	Monocristallin	Monocouche	[68]
Ammonia borane	Cuivre sur saphir	Monocristallin	Monocouche	[69]
Borazine	Nickel	Monocristallin	1-3	[70]

Les substrats métalliques sont préférés car ils semblent posséder un effet catalytique pour la cristallisation de hBN [62] qui s'estompe au-delà de quelques couches atomiques de hBN. La croissance serait donc auto-limitée. Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur de hBN déposé est aujourd'hui le principal défi à relever pour le dépôt de hBN en phase vapeur. Le second est l'amélioration de la qualité des films, qui reste inférieure à celle de hBN exfolié à partir de cristaux de hBN produits à haute température (voir partie 1.3).

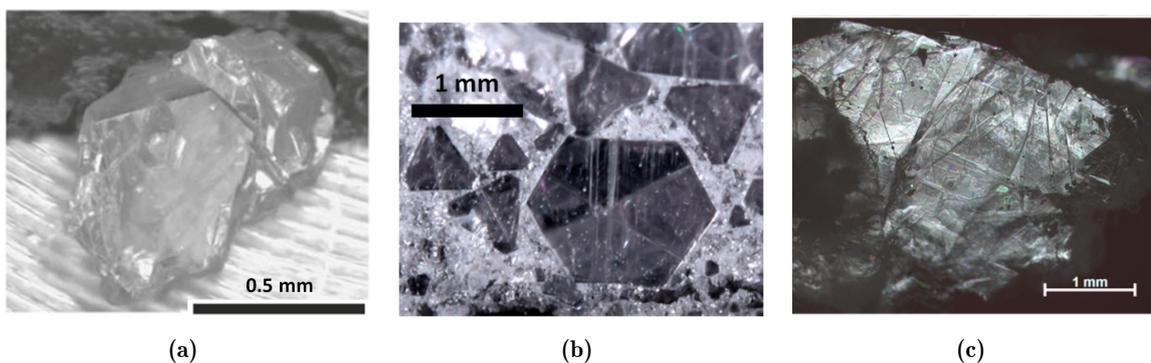
### 1.2.3 Méthodes de croissance à haute température

Les cristaux de hBN produits à partir du procédé HPHT (pour *High Pressure High Temperature* en anglais) par T. Taniguchi et K. Watanabe au NIMS (*National Institute for Material Science* à Tsukuba, Japon) constituent la référence mondiale actuelle. L'intérêt porté par le monde de la recherche aux cristaux de hBN HPHT figure 1.5 va de pair avec l'intérêt porté à hBN.



**Figure 1.5** – Nombre de publications comportant T. Taniguchi et/ou K. Watanabe dans la liste des co-auteurs par année, entre 1985 et 2019. Reproduit à partir de [71].

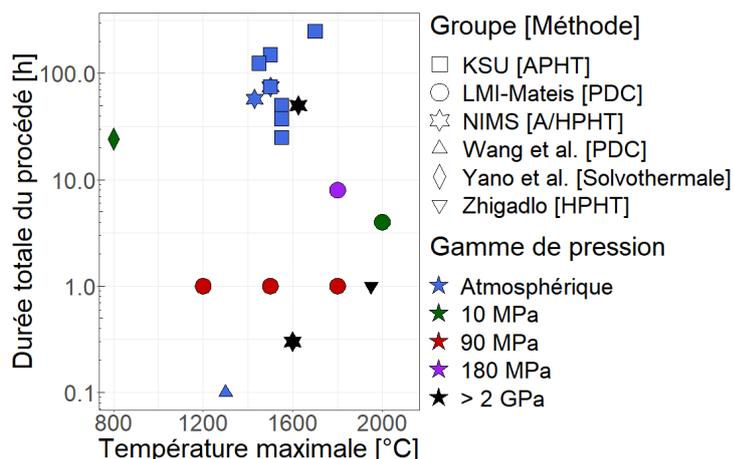
L'intérêt croissant pour hBN a conduit deux autres groupes de recherche à explorer la synthèse de cristaux de hBN, à savoir KSU (*Kansas State University* au Kansas, USA) par le procédé APHT (pour *Atmospheric Pressure High Temperature* en anglais) et la collaboration LMI-Mateis, par le couplage des procédés PDC-HIP (pour *Polymer Derived Ceramics - Hot Isostatic Pressing* en anglais). Chaque groupe a développé ou optimisé son propre procédé. Ces trois procédés démontrent figure 1.6 une capacité de synthèse de cristaux de hBN présentant une taille latérale millimétrique.



**Figure 1.6** – Microscopie optique de cristaux de hBN synthétisés par différents procédés : (a) Cristal de hBN HPHT du laboratoire NIMS [72]; (b) Cristal de hBN APHT de KSU [73]; (c) Cristal de hBN PDC-HIP des laboratoires LMI-Mateis [74].

L'appellation de ces échantillons n'est d'ailleurs pas consensuelle. *Freestanding crystals* ou *flakes* sont les noms utilisés en anglais, littéralement traduits par "cristal auto-portant" et "flocon" ou "paillette", pour les différencier d'un film mince déposé sur un substrat et pour mettre en avant leur caractère monolithique mais poly-cristallin. En français, le simple terme "cristal" englobe ces spécificités et sera donc utilisé dans ce manuscrit.

Les conditions de synthèse de ces cristaux figure 1.7 couvrent de larges plages de température, de pression et de durée.



**Figure 1.7** – Conditions de synthèse (durée, température, pression) des différents procédés de croissance de cristaux de hBN. Les détails expérimentaux et les références bibliographiques associées sont rassemblés dans les tableaux des sous-sections dédiées [1].

Afin d'abaisser le point de fusion très élevé de hBN (2967 °C), toutes ces méthodes mettent en jeu un solvant (également appelé catalyseur ou promoteur de cristallisation).

### 1.2.3.1 Sélection des solvants de hBN

R. Wentorf, le premier à avoir rapporté la synthèse de BN cubique, a affirmé que les métaux alcalins et alcalino-terreux seraient de bons catalyseurs pour la synthèse de cBN et que, parmi ceux-ci, le meilleur serait celui présentant la masse atomique la plus faible [75]. Ces travaux ont ouvert la voie à la synthèse de cristaux de cBN, puis de hBN, à partir des solvants alcalins et alcalino-terreux : nitrure de baryum ( $Ba_3N_2$ ) [16, 76, 77], nitrure de lithium ( $Li_3N$ ) [74, 78–81], bromure de lithium (LiBr) [56], sodium [57] et magnésium [82]. Ces solvants ont une température de fusion inférieure à 1000 °C qui assure une grande diffusivité des différentes espèces lors d'un traitement à haute température. Grâce à l'efficacité de ces espèces, des ratios molaires solvant/BN de l'ordre de 1:1 ou moins sont généralement utilisés [78, 82, 83].

L'efficacité des solvants alcalins et alcalino-terreux est parfois attribuée à la formation et à la décomposition ultérieure d'un composé intermédiaire alcalin-BN tel que  $Li_3BN_2$  [74, 78],  $Ba_3B_2N_4$  [76] et  $MgBN_9$ ,  $MgBN_2$  [82] ou  $Mg_3B_2N_4$  [84, 85]. Alors que la formation de  $Li_3BN_2$  a été observée et documentée [86–88], les composés impliquant le magnésium et le baryum sont plus controversés. Quel que soit le solvant utilisé, le mécanisme de synthèse impliquant un composé intermédiaire à haute température n'a pas été expliqué.

La grande sensibilité des solvants alcalins et alcalino-terreux à l'oxydation implique qu'ils

doivent être manipulés dans un environnement exempt d'humidité pour éviter leur contamination. Quel que soit le solvant utilisé, sa contamination (par des atomes de C et O) semblerait induire une contamination des cristaux de hBN lors de leur synthèse [72, 77].

La cristallisation de hBN a lieu au coeur du solvant alcalin ou alcalino-terreux liquide. La récupération des cristaux requiert donc la dissolution du solvant, solidifié lors du refroidissement. Cette dissolution est traditionnellement effectuée à l'aide d'eau régale chauffée [76, 89, 90].

Ishii *et al.* ont mis au point la première synthèse de cristaux de hBN par solvant métallique (en 1982) en utilisant du silicium fondu [91]. Ils obtinrent des cristaux de bonne taille (jusqu'à 2 mm) mais de qualité cristalline et de pureté variables (couleur jaune pâle au lieu de transparent), les solvants métalliques ont alors été mis de côté. Pourtant, leur stabilité chimique en fait des solvants plus pratiques que les systèmes alcalins et un métal peut notamment être spécifiquement choisi pour sa propension à piéger les contaminants C et O de l'environnement lors du traitement thermique [83]. Les alliages métalliques ont une température de fusion élevée, supérieure à 1100 °C, et sont moins volatiles [92, 93]. Ces caractéristiques ont conduit Watanabe *et al.* à proposer un procédé HPHT utilisant du nickel comme solvant [90]. Cette expérience a ouvert la voie à la synthèse de hBN à pression atmosphérique utilisant Ni et Ni-Mo comme solvants [83]. La capacité des alliages métalliques à dissoudre BN est cependant plus faible que celle des composés alcalins, la méthode nécessite donc plus de solvant métallique. Un rapport massique de 20:1 est souvent utilisé [94, 95].

Taniguchi *et al.* ont montré que plus la solubilité du bore et de l'azote est élevée dans le solvant, plus la taille latérale des cristaux de hBN produits est grande. Cependant, la solubilité de l'azote est faible dans la plupart des métaux. Le molybdène a initialement été utilisé pour sa propension à dissoudre l'azote [83, 96] mais il a été remplacé plus tard par le chrome, meilleur solvant des atomes d'azote [94]. Depuis lors, le chrome est utilisé comme solvant de l'azote dans tous les alliages métalliques de la méthode APHT : Ni-Cr [95, 97–99], Co-Cr [96], Fe-Cr [73, 100, 101]. Le fer a aussi été utilisé seul en raison de son moindre coût et a donné des cristaux de hBN équivalents [73].

### 1.2.3.2 Synthèse à haute pression et haute température (HPHT)

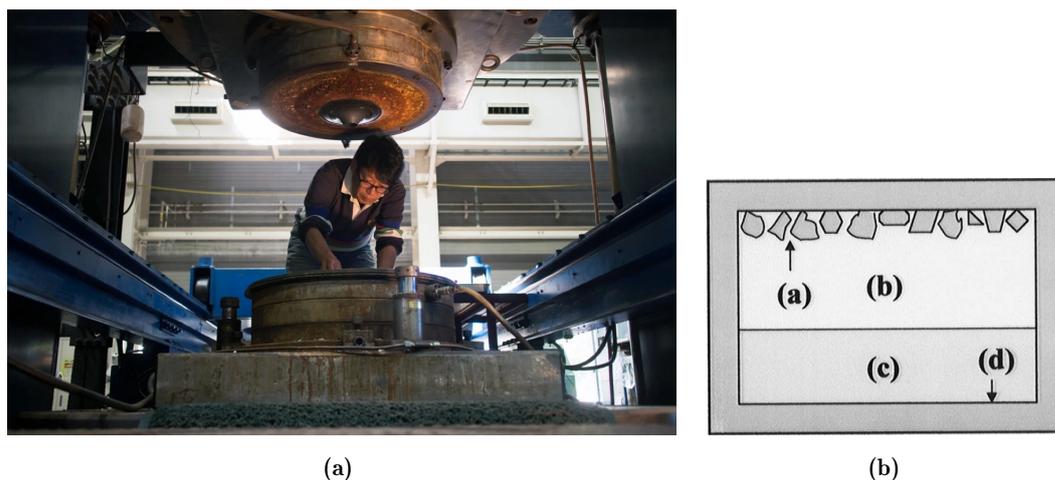
Le procédé HPHT met en jeu des conditions de synthèse particulières tableau 1.4.

Tableau 1.4 – Conditions de synthèse du procédé HPHT.

Groupe	Ref	Température maximale [°C]	Durée à haute température [h]	Pression [GPa]	Solvant
NIMS	[16, 76, 77]	1500-1750	20 - 80	4 - 5.5	BaBN
NIMS	[90]	1300-1900	0.3	4.5 - 6	Ni
Zhigadlo	[82]	1950	0.5 - 2	2.5	Mg

La pression est appliquée par une presse hydraulique, qui est particulièrement imposante dans le cas du NIMS figure 1.8a.

Sur cette photographie, T. Taniguchi prépare une cellule de croissance au sein de la presse, qui permet un traitement thermique sous forte contrainte. La cellule de croissance figure 1.8b est



**Figure 1.8** – Présentation du matériel utilisé par le procédé HPHT : (a) Photographie de T. Taniguchi en train d'introduire une cellule de croissance au sein de la presse hydraulique du NIMS [71]; (b) Schéma de la cellule de croissance après traitement thermique : (a) cristaux de cBN synthétisés, (b) solvant, (c) source de BN non dissoute et convertie en cBN, (d) creuset en Mo. Reproduit à partir de [84].

composée d'un creuset fermé (en Mo ou BN généralement) qui renferme un solvant et une source de BN. Des solvants alcalins (nitrure de lithium [102]), alcalino-terreux (nitrure de baryum [76], magnésium [82]) et nickel [90] peuvent être utilisés. La pression varie de 2,5 GPa [82] à 5,5 GPa [76] et le diagramme de phase de BN a même été étudié dans ces conditions [103]. En effet, de nombreuses études visant à déterminer les domaines de stabilité des phases de BN ou son diagramme P-T ont été menées à HPHT avec et sans solvant [85, 102–105]. En particulier, un suivi *in situ* à HPHT par analyse thermique couplée à la diffraction des rayons X (synchrotron) a donné un aperçu des mécanismes de croissance des phases du nitrure de bore dans le système  $\text{Li}_3\text{N-BN}$  à HPHT [106]. Jusqu'à ce que Watanabe *et al.* publient leur article fondateur sur les propriétés de luminescence de hBN [16], hBN était cependant considéré comme un sous-produit de synthèse [71]. La qualité et les propriétés de hBN ont donc rarement été rapportées.

La méthode HPHT est également appelée méthode du gradient de température. Le gradient de température dans la chambre HPHT est inhérent à la géométrie de la presse et il est difficile à contrôler. Ce gradient est souvent mentionné par Taniguchi *et al.* mais n'est jamais précisé, ni, d'ailleurs, la température exacte ou la durée du procédé. Pour Zhigadlo, la différence de température est estimée à 70 °C entre les extrémités supérieure et inférieure du creuset à 1450 °C [107]. Dans la presse du NIMS, sous l'effet du gradient thermique, la source de BN est dissoute dans la partie inférieure du creuset et cristallise à son extrémité supérieure [108]. La diffusion à longue distance de BN à travers la couche de BaBN dans la cellule de croissance figure 1.8b est permise par un maintien prolongé du système à haute température (entre 1500 °C et 1750 °C avec le solvant BaBN) [16]. Dans le système de Zhigadlo, les poudres de B et de BN sont étroitement mélangées à Mg et seule une diffusion à courte distance est nécessaire, ce qui permet un processus plus court (durée globale du procédé limitée à 4h) [82]. Le système réactionnel utilisé lors du procédé HPHT (solvant, source de BN dans un creuset Mo scellé) est fermé et donc imperméable à la contamination externe. La contamination éventuelle de hBN dépend du

procédé de préparation qui devient critique lors de l'utilisation de solvants alcalins ou alcalino-terreux [76].

### 1.2.3.3 Synthèse à pression atmosphérique et haute température (APHT)

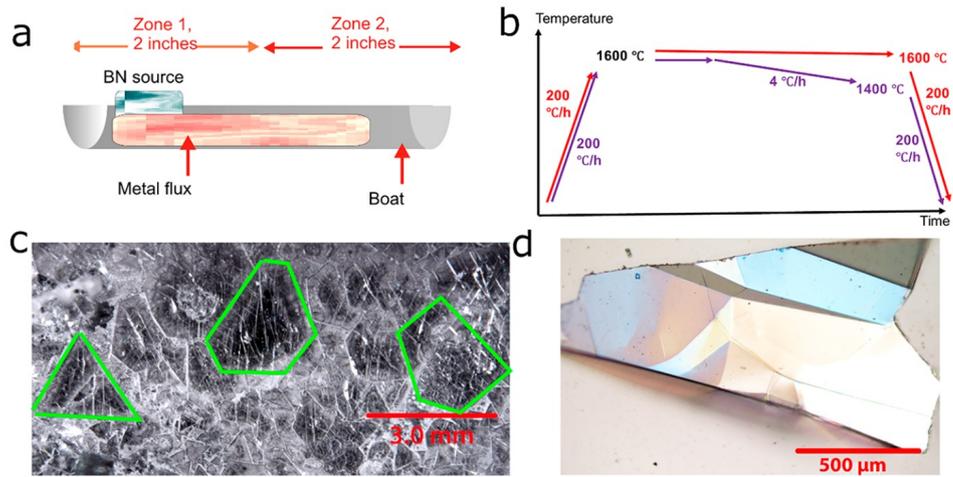
La croissance de hBN à pression atmosphérique et haute température (APHT) est réalisée à l'aide d'un solvant métallique sous flux de gaz, permettant l'utilisation de N<sub>2</sub> comme source d'azote. Ce procédé est explicitement décrit comme un procédé de croissance cristalline en solution par ségrégation lors du refroidissement. Le procédé APHT, initialement développé par Taniguchi *et al.* [94] a ensuite été amélioré par Edgar *et al.* avec un solvant Ni-Cr [97] puis Fe-Cr [73, 100]. De nombreuses conditions de synthèse tableau 1.5 ont ainsi été explorées. Ni-Cr est le solvant métallique le plus employé dans la littérature [95, 97–99, 109].

Tableau 1.5 – Conditions de synthèse du procédé APHT.

Groupe	Ref.	Température max. [°C]	Durée à haute température [h]	Solvant
NIMS	[91]	1850	2	Si
NIMS	[83]	1430	70	Ni, Ni-Mo
NIMS	[94]	1430	70	Ni, Ni-Cr
KSU	[97]	1500	100 - 175	Ni-Cr
KSU	[98]	1500	100	Ni-Cr
KSU	[73]	1550	75	Fe-Cr
KSU	[99]	1550	75	Ni-Cr
KSU	[100]	1550	50	Fe-Cr
KSU	[101]	1550	62	Fe-Cr
SEU-FEI	[109]	1450	75	Ni-Cr

Les sources de bore et d'azote sont traditionnellement de la poudre ou même directement le creuset en hBN. De la poudre de bore pur peut également être utilisée. En particulier, l'utilisation d'une poudre de B monoisotopique a permis de produire des cristaux de hBN isotopiquement enrichi voire monoisotopique [98–100] avec des propriétés spécifiques [110, 111].

Le procédé APHT nécessite un temps de maintien à haute température pouvant aller jusqu'à 48 h pour assurer la dissolution des atomes B et N et la saturation de la solution [97, 109]. Ensuite, la température est lentement abaissée jusqu'à la température de cristallisation (pour Ni-Cr et Fe-Cr, entre 1550 °C et 1400 °C [73, 99, 100]). Une variante du procédé APHT figure 1.9 met également en jeu un gradient de température pour favoriser la croissance de hBN loin de la source de BN.



**Figure 1.9** – Procédé de synthèse de cristaux de hBN APHT avec un solvant métallique soumis à un gradient de température : (a) Géométrie du four et de l'échantillon; (b) Traitement thermique appliqué : la température de la zone 1 est décrite par les flèches rouges (maintenue à 1600 °C), la température de la zone 2 est décrite par les flèches violettes (refroidie à 4 °C/h entre 1600 °C et 1400 °C). (c) Image de la surface du lingot de Fe-Cr de la zone 2 couvert de cristaux de hBN (détourés en vert). (d) Image d'un cristal de hBN arraché au lingot. Reproduit à partir de [101].

La limite de solubilité de BN dans le solvant métallique liquide diminue lors du refroidissement et entraîne la cristallisation de hBN à la surface du métal figure 1.10. L'alliage métallique étant initialement placé au-dessus de la source de BN (ou B), une diffusion à longue distance est nécessaire à la recristallisation de hBN.



**Figure 1.10** – Lingot de Ni-Cr solidifié et recouvert de hBN (transparent et brillant) après synthèse APHT. Reproduit à partir de [112].

La cristallisation se produit à des températures légèrement supérieures à la température eutectique des solvants utilisés, les cristaux croissent donc à la surface libre d'une phase liquide. Le liquide assure une grande diffusivité à haute température avant de se solidifier et de se déformer au refroidissement. Des déformations peuvent donc être induites dans hBN lors de la solidification [95].

Le système réactionnel est sujet à la contamination par le flux de gaz ou les éléments du four. La formation d'une couche de passivation à la surface du liquide pourrait notamment entraver la formation des cristaux, ou même l'empêcher totalement dans le cas d'un solvant à base de titane ou de silicium. Cette passivation est critique et doit donc être évitée [113].

### 1.2.4 La pyrolyse de borazine pour la synthèse de hBN (PDC)

Le procédé de synthèse dual PDC-HIP désigne le couplage de deux procédés de synthèse : un procédé chimique de mise en oeuvre de céramiques, la pyrolyse de polymères précéramiques (PDC pour *Polymer Derived Ceramics*), et un procédé de traitement thermique, le pressage isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Pressing*).

La synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique par ce procédé dual fait suite à de nombreuses études de la voie PDC appliquée au monomère borazine.

#### 1.2.4.1 Introduction à la voie PDC

L'histoire de la pyrolyse de polymère précéramique remonte au début des années 1960 [114]. Le procédé comporte 3 étapes :

1. Synthèse du précurseur moléculaire (monomère);
2. Polycondensation du monomère à basse température en un polymère précéramique;
3. Conversion du polymère précéramique en céramique à haute température.

L'utilisation de polymère précéramique (liquide, soluble ou fusible) permet un contrôle précis de la composition chimique de la céramique finale ainsi qu'une capacité de mise en forme inatteignable par les procédés usuels de mise en forme de poudres. La libération de produits de polycondensation en température peut cependant altérer les propriétés finales (porosité, fissures...) des matériaux dérivés.

La voie PDC appliquée au monomère borazine figure 1.11 implique le composé polyborazylène (PBN) en tant que polymère précéramique. Les étapes de polycondensation et de céramisation peuvent être réalisées à des températures et dans des conditions environnementales diverses. Les étapes de polycondensation et de céramisation sur substrat (métallique ou verre) ont été largement étudiées dans la thèse de H. Termoss en 2009 [115] puis dans celle de S.Yuan en 2013 [3] dans le but d'obtenir des revêtements à base de nitrure de bore.

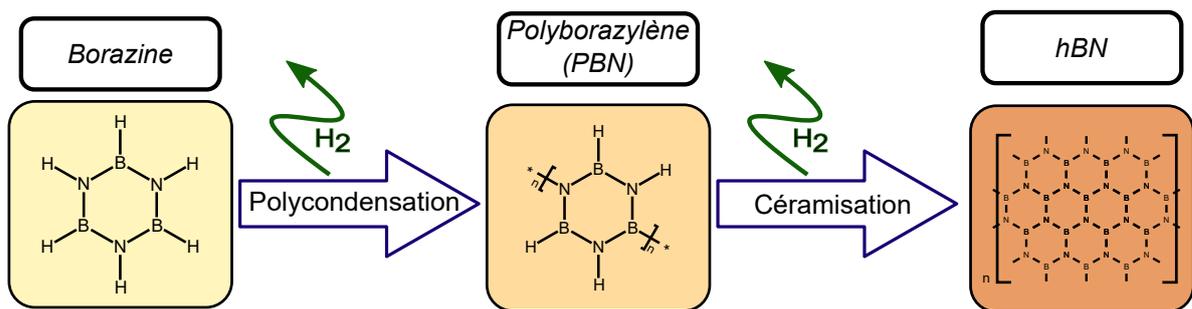
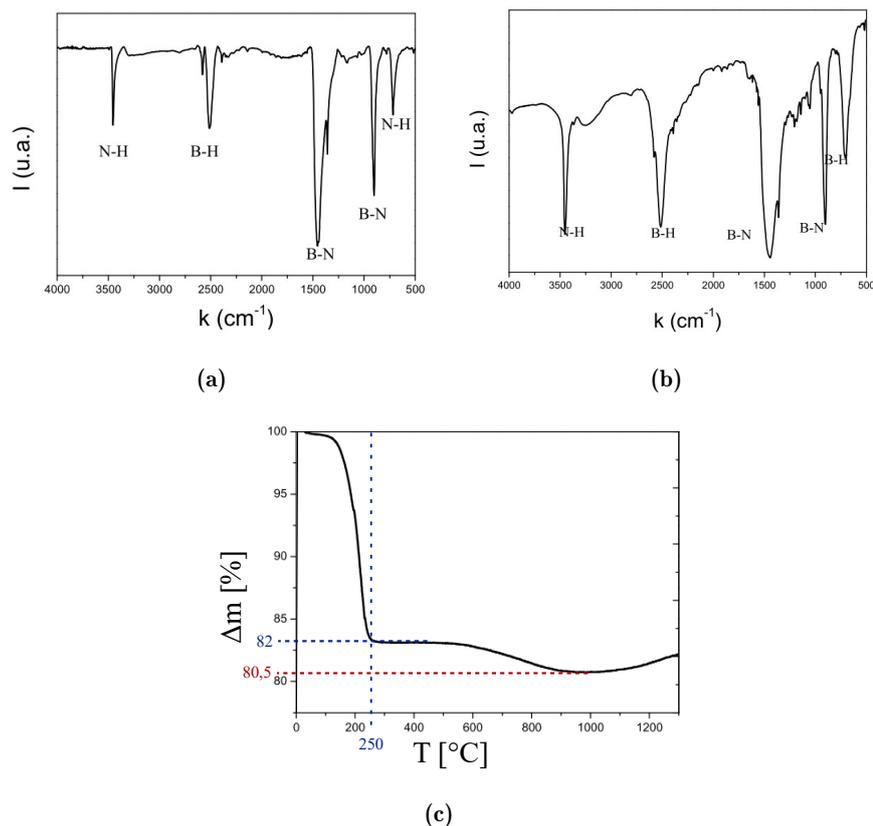


Figure 1.11 – Schéma de principe de la voie PDC appliquée à la fabrication de hBN

#### 1.2.4.2 De PBN aux premiers nano-cristaux de hBN

Le monomère borazine étant très volatile à température ambiante, il est systématiquement polycondensé par un traitement en autoclave à 50 °C [115]. L'élargissement des bandes observées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) entre la figure 1.12a et la figure 1.12b illustre l'apparition d'espèces de masse molaire supérieure.

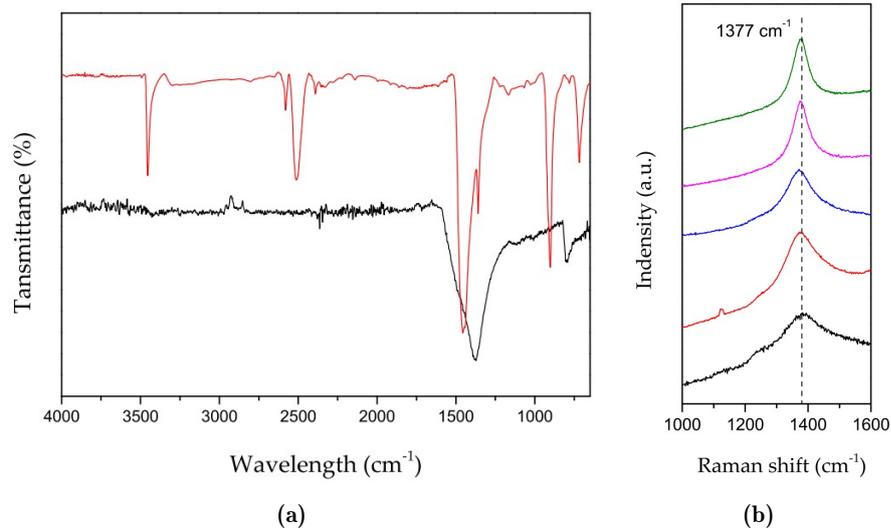


**Figure 1.12** – Spectres FTIR et les bandes associées aux vibrations des différentes liaisons chimiques de : (a) Borazine nouvellement synthétisée et (b) PBN polycondensée à 50 °C. (c) ATG de PBN polycondensée à 50 °C [3].

Ce traitement de polycondensation donne lieu à une réticulation qui est aussi visible par le changement de viscosité du composé. PBN est d'autant plus visqueux que le traitement dure longtemps ou est effectué à haute température. Ce traitement peut donc être adapté aux besoins de mise en forme [3].

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) permet de mesurer les variations de masse en fonction de la température d'un échantillon. L'ATG de PBN polycondensée à 50 °C figure 1.12c montre une perte de masse d'environ 18% entre 80 °C et 250 °C qui correspond à la libération d'oligomères de PBN peu réticulés et de dihydrogène. Un second régime de perte de masse plus faible ( $\approx 3\%$ ) est aussi mesuré entre 500 °C et 1000 °C. Cette seconde perte de masse témoigne d'une déshydrogénation de PBN lors de sa céramisation [115]. Selon l'emploi visé, une étape de stabilisation de PBN serait donc possible à une température supérieure à 200 °C. Elle permet d'obtenir le composé PBN sous forme solide, beaucoup moins volatile. En particulier, un traitement thermique de PBN à 650 °C pendant 1h permet la déshydrogénation totale de PBN. La masse de PBN ainsi traité est stable de la température ambiante jusqu'à 1200 °C.

Après mise en forme, la poudre de PBN est soumise à un traitement de céramisation. Le spectre FTIR de PBN figure 1.13a évolue significativement lors de ce traitement thermique.



**Figure 1.13** – Caractérisation optique de PBN après recuits à différentes températures : (a) Spectres FTIR de borazine initial (rouge) et du produit de son recuit à 1200 °C (noir); (c) Spectres Raman de PBN après différents recuits de 800 °C (noir) à 1200 °C (vert). [3]

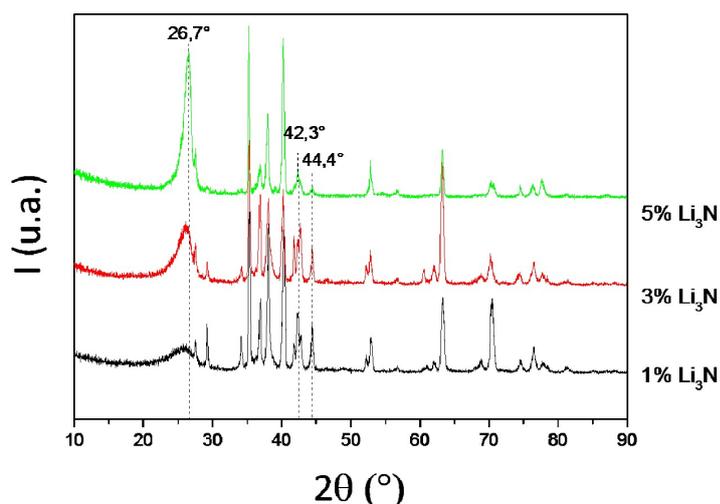
Les bandes associées aux liaisons B-H et N-H à respectivement 2510  $\text{cm}^{-1}$  et 3450  $\text{cm}^{-1}$ , visibles sur le spectre de borazine (courbe rouge), ont disparu après un recuit à 1200 °C (spectre noir). Le spectre noir présente uniquement les deux bandes de hBN à 1378  $\text{cm}^{-1}$  et 790  $\text{cm}^{-1}$  respectivement associées aux modes d'étirement de B-N et de flexion de B-N-B. L'analyse FTIR confirme donc la céramisation.

Le pic Raman de hBN détecté à 1366  $\text{cm}^{-1}$  et associé au mode  $E_{2g}$  est caractéristique de la cristallinité de hBN (voir partie 1.3). Ce pic est très large après un recuit à 800 °C figure 1.13b mais s'affine progressivement lorsque la température de recuit augmente. La cristallinité du matériau s'améliore donc progressivement avec l'augmentation de la température du recuit de céramisation. À partir d'observations en microscopie électronique en transmission (MET) et de diffraction des rayons X (DRX), la taille des cristallites synthétisées à 1200 °C est estimée à environ 5 nm. Le nitrure de bore ainsi obtenu n'est pas parfaitement hexagonal et présente une structure cristalline plutôt turbostratique [3].

Les cristallites de hBN obtenues ont donc une taille nanométrique et une structure désorganisée caractérisée par un pic Raman à 1377  $\text{cm}^{-1}$  très large. L'intérêt pour hBN augmentant à l'aune du développement des technologies du graphène, ces premiers résultats sont encourageants. Il est cependant nécessaire de favoriser la croissance des cristallites afin de produire des cristaux de hBN de meilleure qualité. D'après les travaux de Wentorf *et al.* [75],  $\text{Li}_3\text{N}$  abaisserait la température de formation de cBN. L'ajout de ce composé en faible quantité pourrait donc favoriser la conversion de PBN en hBN.

#### 1.2.4.3 Céramisation de PBN additivé

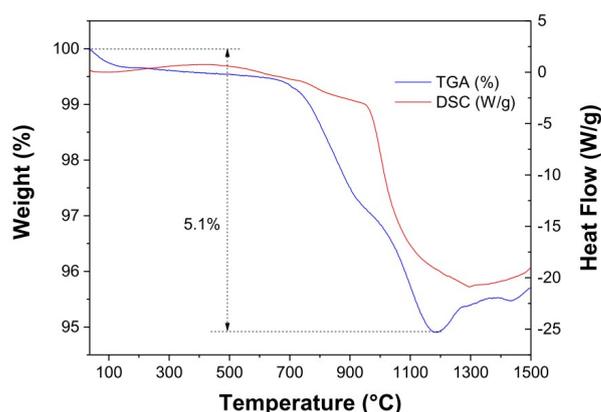
L'ajout de  $\text{Li}_3\text{N}$  à PBN dans le but de favoriser sa conversion en hBN a été étudié par S. Yuan [3]. Des mesures de DRX après un recuit de PBN additivé à 1200 °C à pression atmosphérique (Ar) montrent une évolution en fonction de la quantité de  $\text{Li}_3\text{N}$  ajoutée figure 1.14.



**Figure 1.14** – Diffractogrammes enregistrés par DRX sur un substrat de titane enduit de PBN et recuit à 1200 °C avec différentes teneurs en  $\text{Li}_3\text{N}$  [3].

Les nombreux pics du substrat en titane sur lequel PBN additivé a été enduit apparaissent sur le diffractogramme. Le pic à 26,7° correspond aux plans (0 0 2) de hBN. Si le diffractogramme noir (1 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$ ) présente un très large pic à 26,7°, synonyme d'une phase peu cristallisée, celui-ci s'affine progressivement pour les concentrations en  $\text{Li}_3\text{N}$  de 3 % et 5 % (respectivement en rouge et en vert). S. Yuan a donc montré que la cristallinité de hBN produit par la céramisation de PBN peut être améliorée par l'ajout de  $\text{Li}_3\text{N}$  en petite quantité [3].  $\text{Li}_3\text{N}$  et plus précisément de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (déjà évoqué partie 1.2.3.1) joue ici un rôle dans la cristallisation de hBN sur substrat à partir de 1200 °C.

Afin d'étudier la formation de hBN à partir du mélange PBN + 5wt%  $\text{Li}_3\text{N}$ , Y. Li a mené une analyse thermique de ce mélange à pression atmosphérique figure 1.15.

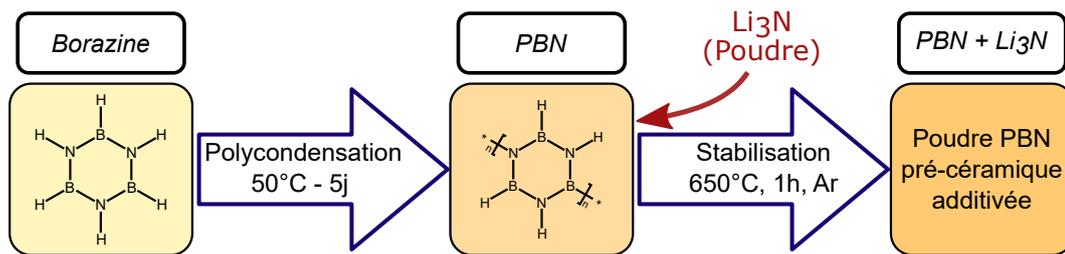


**Figure 1.15** – Analyse thermique de PBN + 5wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  pré-traité à 650 °C : ATG (bleu) et DSC (rouge) [116].

Entre 0 °C et 700 °C, ce mélange ne présente qu'une perte de masse attribuée à la perte de masse de borazine déjà identifiée sur cette plage de température. Entre 700 °C et 1200 °C, l'ATG présente une perte de masse de 5 wt% concomitante à une diminution du signal DSC indiquant une réaction endothermique. Cette perte de masse est attribuée à une fusion suivie

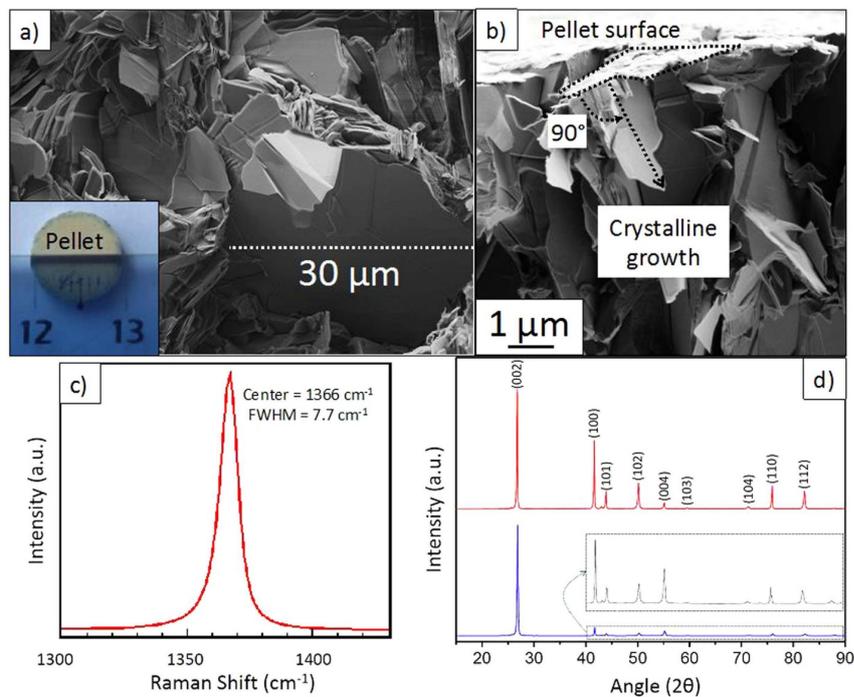
d'une évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , qui serait formé à partir de  $\text{PBN} + \text{Li}_3\text{N}$ . La prise de masse entre  $1200^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$  est attribuée à une oxydation de l'échantillon.

Des recuits permettent donc de stabiliser PBN mais une évaporation d'une partie de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est constatée au-delà de  $700^\circ\text{C}$  au sein du mélange  $\text{PBN} + 5\text{wt}\% \text{Li}_3\text{N}$ . Ce mélange est donc traité à  $650^\circ\text{C}$  pendant 1h avant l'étape de conversion en céramique. La poudre précéramique ainsi obtenue est utilisée par les différents procédés décrits dans la suite de cette partie 1.2.4. Le protocole de préparation figure 1.16 est notamment utilisé dans le cadre de la synthèse de cristaux de hBN millimétriques par le procédé dual PDC-HIP. La quantité de  $\text{Li}_3\text{N}$  ajoutée à PBN est amenée à évoluer.



**Figure 1.16** – Procédé de préparation du précurseur précéramique pour la synthèse de hBN

Le procédé de synthèse de hBN par la voie PDC franchit une nouvelle étape lors de sa mise en oeuvre dans un four de frittage flash (SPS pour *Spark Plasma Sintering* en anglais) figure 1.17 au laboratoire MatéIS par S. Yuan *et al.* [117].



**Figure 1.17** – a) Image MEB d'un empilement de cristaux micrométriques, une photo de la pastille entière en insert; b) Image MEB de la pastille vue en coupe transversale montrant des cristaux perpendiculaires à sa surface; c) Spectre Raman enregistré sur la pastille; d) Diffractogrammes DRX enregistrés sur la surface de la pastille (en haut) et sur sa tranche (en bas). Figure reprise de [117].

Le frittage flash permet une contrainte mécanique uni-axiale et un chauffage très rapide ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) par l'application d'un courant électrique intense (effet Joule) à travers l'échantillon, dans la direction de la charge. Les images MEB figures 1.17a) et 1.17b) montrent des cristaux de taille micrométrique avec une croissance dirigée dans le sens de la charge. Ces cristaux sont identifiés par le diffractogramme figure 1.17d) comme étant hBN. Des cristallites ont donc été produits à  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}/90\text{ MPa}$  à partir du précurseur précéramique additivé PBN + 5 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  [117].

Le spectre Raman figure 1.17c) mesuré sur la pastille polycristalline présente un pic positionné à  $1366\text{ cm}^{-1}$  avec une FWHM égale à  $7,7\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est similaire à celle obtenue avec les cristaux HPHT de référence (voir partie 1.3). Ce pic très fin attesterait donc de l'excellente qualité cristalline de hBN préparé par le procédé dual PDC-SPS. L'intensité du pic à  $26,7^{\circ}$  de hBN(0 0 2) est significativement plus forte sur le diffractogramme enregistré perpendiculairement à la surface de la pastille (bas de la figure 1.17d)). Cela confirmerait l'orientation privilégiée de hBN le long de la direction de charge observée au MEB.

Ainsi, des cristaux micrométriques de hBN de bonne qualité cristalline ont été produits à partir de la voie PDC combinée au frittage flash. Cette synthèse duale PDC-SPS a été étudiée plus en détail par Y. Li au cours de sa thèse [78]. En particulier, une température de frittage de  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  est identifiée comme optimale, mais la taille latérale des cristaux de hBN reste limitée à quelques dizaines de microns. De plus, le four SPS implique un contact intime entre l'échantillon et des éléments en graphite qui pourraient être une source de contamination au carbone. Un procédé de traitement thermique différent a donc été utilisé pour la pyrolyse de PBN additivé.

#### 1.2.4.4 Pressage isostatique à chaud de PBN additivé

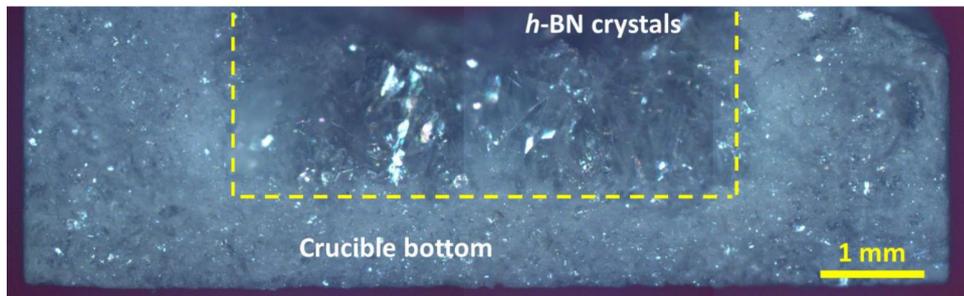
Le four de pressage isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Pressing* en anglais) permet d'atteindre une température de  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe maximale équivalente à celle utilisée avec le four SPS ( $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) mais par un chauffage résistif. La pression est appliquée par du gaz ( $\text{N}_2$ ) comprimé dans l'enceinte étanche du four, elle est donc isostatique. Les caractéristiques du four HIP sont détaillées partie 2.3. C'est dans ce four au laboratoire Mateis que Y. Li synthétise les premiers cristaux millimétriques de hBN par la voie PDC à partir de PBN additivé à hauteur de 35 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  dans un creuset en BN fritté, selon le traitement thermique tableau 1.6.

Tableau 1.6 – Conditions de la synthèse duale PDC-HIP [74].

Température maximale	Vitesse de chauffe	Durée à haute température	Pression de gaz	Nature du creuset	Refroidissement naturel
$1800\text{ }^{\circ}\text{C}$	$100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$	8h	180 MPa	hBN	$\approx -100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

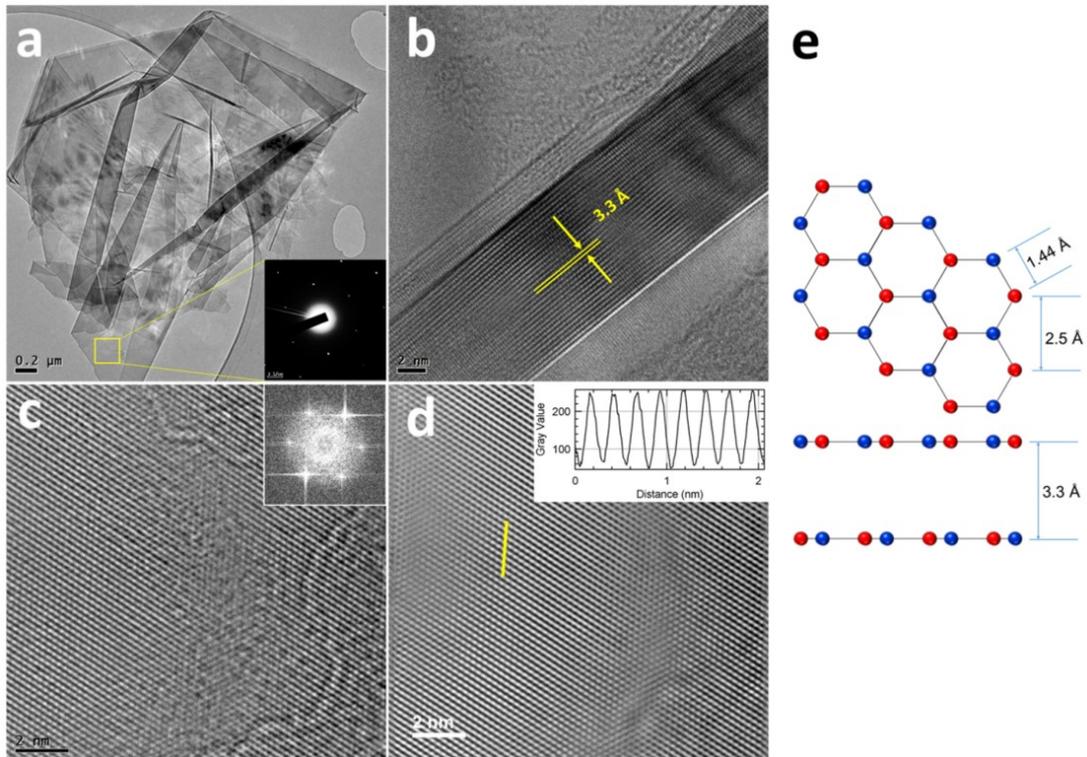
L'intérieur du creuset montre une nette différence de texture figure 1.18 entre le creuset fritté (grains micrométriques) et l'échantillon où des cristaux de hBN de grande taille apparaissent. Les cristaux de hBN ont tendance à être plus nombreux dans le fond du creuset, plutôt dans la direction verticale et à l'interface entre le mélange PBN- $\text{Li}_3\text{N}$  et le fond du creuset. Y. Li mentionne que la paroi du creuset pourrait servir de lieu de nucléation pour la croissance des

cristaux dans le mélange PBN-Li<sub>3</sub>N. L'influence des gradients thermiques, difficiles à estimer dans le four HIP, ne sont cependant pas à exclure. Ces cristaux présentent un pic Raman à 1366 cm<sup>-1</sup> avec une FWHM de 7,6 cm<sup>-1</sup>, signe de leur qualité cristalline [74].



**Figure 1.18** – Image de microscopie optique du fond du creuset BN en coupe, après céramisation de PBN additivé (dans le rectangle en pointillés) au HIP [116].

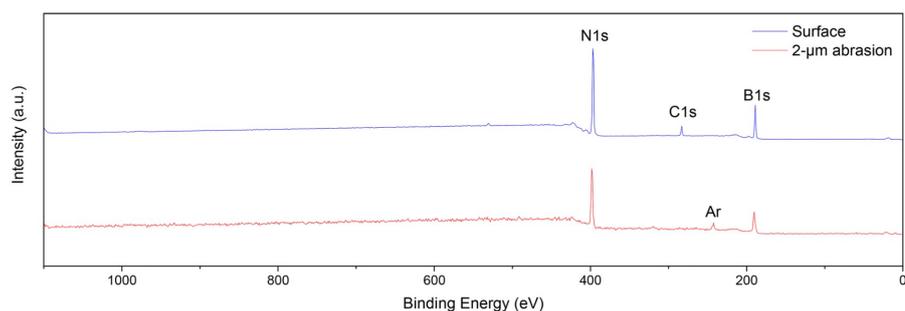
La microscopie électronique à transmission sur des feuillets de hBN exfoliés figure 1.19 permet d'observer très localement la structure cristalline de hBN.



**Figure 1.19** – Images MET d'un nanofeuillet exfolié de hBN : (a) Feuille déposée sur une grille en cuivre recouverte de carbone troué et son cliché SAED en insert; (b) Zone repliée montrant l'empilement des plans atomiques, d'où est déduite la valeur de la distance interatomique selon  $c$ ; (c) Feuille observée en haute résolution et sa transformée de Fourier en insert; (d) Image reconstruite par transformée de Fourier depuis (c) et le profil de la ligne jaune tracé en insert d'où sont déduites les valeurs des distances interatomiques dans les hexagones; (e) Structure hexagonale montrant les différentes distances interatomiques calculées à partir des clichés MET. Figure reproduite depuis [74].

Le cliché de diffraction électronique en sélection d'aire (SAED pour *Selected area electron diffraction*) figure 1.19(a) (en insert) confirme la structure hexagonale. Les différents paramètres de maille mesurés à partir des différents clichés figure 1.19(e) sont en parfaite adéquation avec les valeurs théoriques. Les cristaux de hBN issus de la synthèse duale PDC-HIP présentent donc une excellente cristallinité.

La spectrométrie photoélectronique X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*) figure 1.20 est utilisée pour mesurer la contamination potentielle par les éléments C et O des cristaux de hBN.



**Figure 1.20** – Mesures XPS avant (bleu) et après (rouge) ablation de la surface par pulvérisation d'ions  $\text{Ar}^+$  [74].

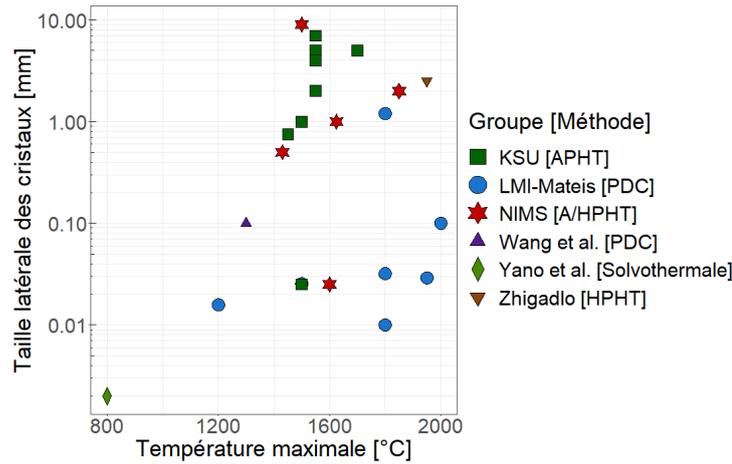
Le pic attribué au carbone, visible en surface d'un cristal de hBN, disparaît totalement après l'ablation de sa surface par pulvérisation d' $\text{Ar}^+$  jusqu'à une profondeur de 2  $\mu\text{m}$ . Ce résultat montre que, bien qu'une pollution potentiellement environnementale soit détectée en surface, la concentration en carbone dans le cristal est inférieure à la limite de détection du XPS (estimée à 0.1 at%). L'oxygène n'est jamais détecté. Les cristaux de hBN issus de la synthèse duale PDC-HIP présenteraient donc une grande pureté.

La synthèse de cristaux millimétriques de hBN par le procédé dual PDC-HIP a été développée par Y. Li à la fin de la thèse, en 2019 [116]. L'influence des paramètres du procédé HIP sur la synthèse de hBN et les mécanismes mis en jeu n'ont pas été précisément analysés. Y. Li formule néanmoins l'hypothèse d'une réorganisation de la structure de PBN en hBN à l'échelle locale à haute température. Cette réorganisation serait catalysée par  $\text{Li}_3\text{N}$ . La compréhension des mécanismes impliqués dans la synthèse de hBN par le procédé dual PDC-HIP pourrait donc ouvrir la voie à son optimisation et à la formation de cristaux présentant une plus grande taille.

### 1.2.5 Optimisation de la taille des cristaux

La formation de hBN a été identifiée dès 700 °C [56]. Les travaux rapportés dans la littérature et compilés figure 1.21 montrent néanmoins qu'une température minimale de 1500 °C semble nécessaire pour la croissance de cristaux de taille millimétrique.

Rares sont donc les procédés ayant produit des cristaux millimétriques. Parmi eux tableau 1.7, seul le procédé APHT a produit des cristaux de hBN millimétriques à 1500 °C [97, 100]. Pour le procédé HPHT, une température minimale de 1700 °C semble nécessaire (solvant Mg [82]).

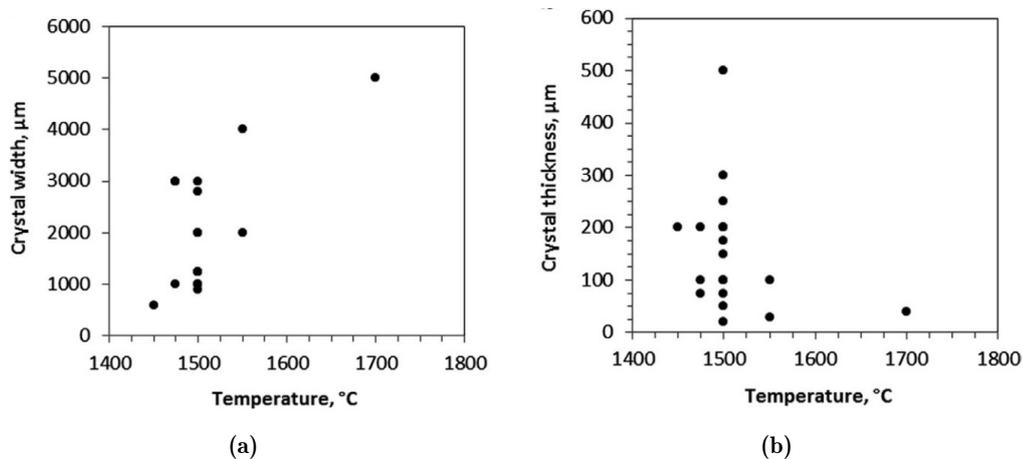


**Figure 1.21** – Taille des cristaux de hBN en fonction de leur température de synthèse, compilées à partir de la littérature. Les références associées sont rapportées dans les parties dédiées aux procédés respectifs [1]

**Tableau 1.7** – Taille des cristaux de hBN obtenus par différents procédés.

Groupe	Ref.	Procédé	Type de solvant	Taille latérale maximale
NIMS	[16, 76, 77]	HPHT	Alcalin	>500 $\mu\text{m}$
Zhigadlo	[82]	HPHT	Alcalino-terreux	2.5 mm
KSU	[73, 97, 99–101]	APHT	Métal	1 à 7 mm
LMI	[74]	PDC-HIP	Alcalin	>1 mm

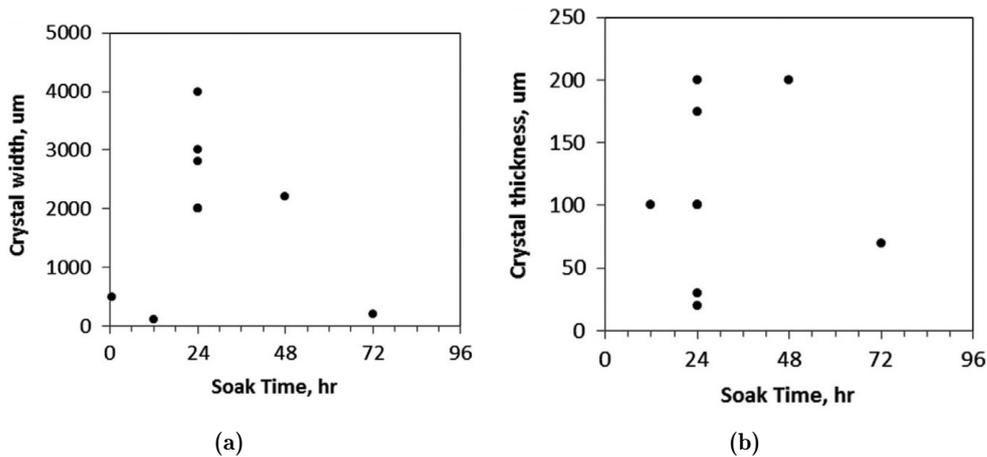
Une analyse de l'évolution de caractéristiques des cristaux de hBN en fonction des paramètres du procédé APHT a été menée par le groupe de KSU [97]. L'évolution des tailles caractéristiques des cristaux de hBN produits est notamment étudiée en fonction de la température de maintien (24h) figure 1.22.



**Figure 1.22** – Évolution de (a) la taille latérale maximale et de (b) l'épaisseur maximale des cristaux de hBN produits par le procédé APHT (solvant Ni-Cr) en fonction de la température de maintien. La durée de maintien est fixée à 24h pour tous les échantillons sauf pour celui synthétisé à 1700 °C (seulement 6h). La vitesse de refroidissement est fixée à 2 °C/h. Reproduits à partir de [97].

Sur toute la plage de température étudiée (1450 °C à 1700 °C), plus la température est élevée plus la taille latérale des cristaux augmente. L'épaisseur des cristaux varie aussi avec la température de maintien à haute température mais a plutôt tendance, elle, à diminuer. Hoffman *et al.* [97] indiquent également que la morphologie des cristaux évolue avec la température du traitement thermique. À 1500 °C, les cristaux sont hexagonaux et épais avec une faible taille latérale tandis qu'à 1700 °C, les cristaux de hBN sont principalement triangulaires, plus fins et avec une taille latérale plus importante. Une température de traitement optimisant l'épaisseur des cristaux de hBN (1500 °C) est donc observée pour la synthèse APHT [97].

Hoffman *et al.* ont également étudié l'influence du temps de maintien à haute température (1500 °C) sur les caractéristiques des cristaux de hBN figure 1.23. Ce maintien permet la dissolution des espèces B et N dans le solvant liquide et influe donc sur la croissance de hBN lors du refroidissement. L'épaisseur et la taille latérale maximales des cristaux de hBN sont obtenues avec une durée de maintien optimale estimée entre 24h et 48h à 1500 °C pour ce procédé [97].

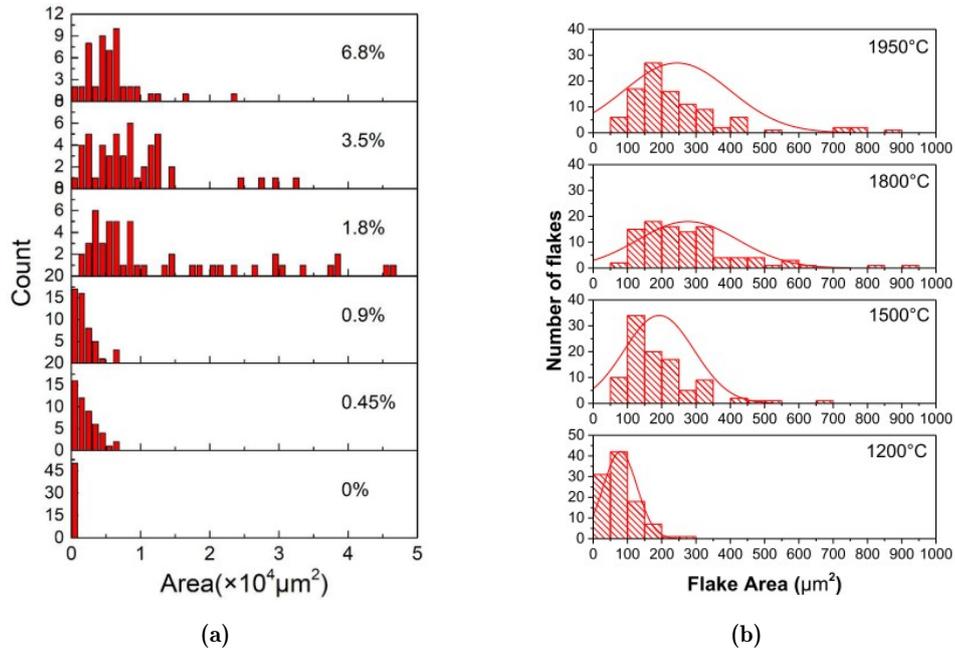


**Figure 1.23** – Évolution de (a) la taille latérale maximale et de (b) l'épaisseur maximale des cristaux de hBN produits par le procédé APHT (solvant Ni-Cr) en fonction du temps de maintien à 1500 °C. Le refroidissement est fixé à 2 °C/h. Reproduits à partir de [97].

L'augmentation de la taille latérale *post mortem* lorsque le temps de maintien augmente de 0h à 24h indique la dissolution progressive de BN dans le solvant Ni-Cr liquide. Au-delà d'un temps de maintien optimal, la taille latérale maximale des cristaux de hBN diminue. Hoffman *et al.* ne justifient pas cette diminution. Cette diminution pourrait être attribuée à l'augmentation de la densité de germes lors de la nucléation homogène, causée par la plus grande concentration en BN dans Ni-Cr liquide. Une augmentation de la densité de cristaux en croissance impliquerait alors une diminution de leur taille (phénomène de compétition).

Le rôle d'un ajout de carbone dans le solvant métallique a été étudié par Zhang *et al.* [109]. L'évolution de la taille des cristaux de hBN synthétisés figure 1.24a montre que l'ajout de carbone au sein du solvant métallique permet de produire des cristaux de hBN de plus grande taille. La concentration en carbone optimisée de 1,8 wt% a ainsi été déterminée.

Zhang *et al.* ont également montré qu'en présence de carbone, les atomes de N sont plus facilement solubles dans la phase riche en Ni. Les auteurs en concluent que les atomes de carbone agiraient en tant qu'agent réducteur pour les espèces  $BO_x$  qui entraveraient la diffusion



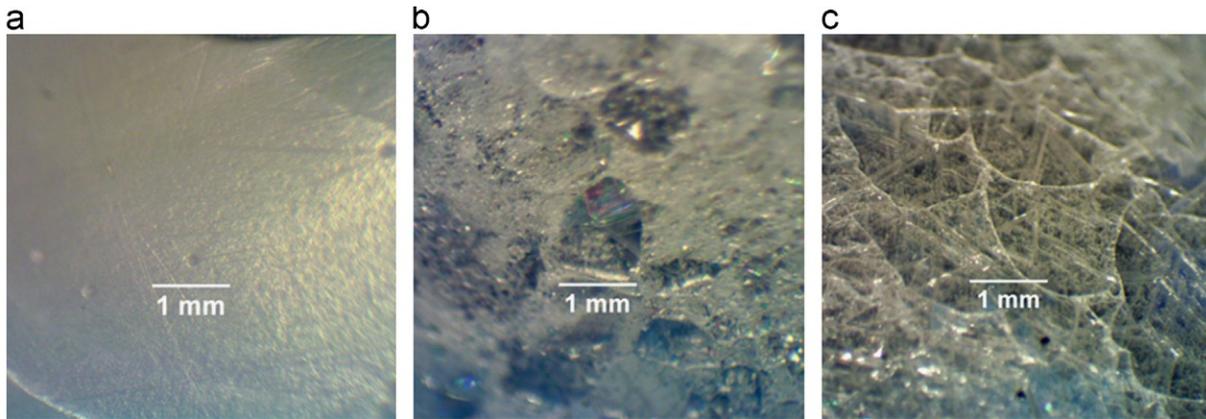
**Figure 1.24** – Distributions de surfaces d’une population de cristaux de hBN : (a) synthésés à 1450 °C par le procédé APHT (Ni-Cr) avec différentes concentrations en carbone [109]; (b) synthésés par le procédé dual PDC-SPS en fonction de la température [78].

de l’azote. Par conséquent, l’ajout de carbone améliorerait la diffusion des atomes d’azote dans le solvant à haute température. Une concentration en azote plus élevée dans le solvant favoriserait alors la croissance, comme l’ont discuté Taniguchi *et al.* [83].

Les distributions de surfaces de cristaux de hBN en fonction de la température de synthèse figure 1.24b ont permis d’identifier une température de croissance optimale pour le procédé de synthèse dual PDC-SPS [78]. La grande dispersion des surfaces des cristaux de hBN suggérerait une nucléation hétérogène à partir d’une population de germes de taille dispersée, ou une nucléation homogène sur une large plage de températures.

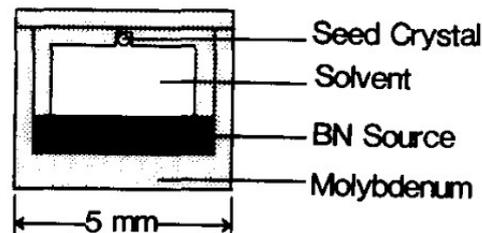
Les procédés de moins de 12 heures ayant produit des cristaux de hBN dont la taille latérale dépasse le millimètre utilisent des solvants alcalins [74], alcalino-terreux [82] ou du silicium [91] et mettent en jeu une diffusion à courte distance. Les distributions de surfaces des cristaux figure 1.24 sont très larges et varient de  $300 \mu\text{m}^2$  à  $4000 \mu\text{m}^2$  à 1450 °C pour le procédé APHT [109] et de  $50 \mu\text{m}^2$  à  $1000 \mu\text{m}^2$  à 1800 °C pour le procédé PDC-SPS [78]. Ces distributions de surfaces ont été mesurées sur des populations de cristaux produits par des procédés impliquant respectivement 75h et 8h de traitement thermique.

De nombreuses vitesses de refroidissement ont été appliquées au procédé APHT, de  $0,5 \text{ }^\circ\text{C/h}$  [99] à  $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$  [97]. La taille des cristaux de hBN évolue en fonction de la vitesse de refroidissement figure 1.25. Après un refroidissement à  $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ , seules de petites cristallites de hBN sont visibles. La très faible taille des cristallites donne un aspect grisâtre à la surface du lingot figure 1.25a. Après un refroidissement à  $2 \text{ }^\circ\text{C/h}$ , de larges cristaux millimétriques transparents apparaissent figure 1.25b. Le refroidissement le plus lent figure 1.25c semble donc produire les plus gros cristaux. L’évolution n’est cependant pas très significative entre  $2 \text{ }^\circ\text{C/h}$  et  $0,5 \text{ }^\circ\text{C/h}$  [99]. Le refroidissement lent est aussi limité par la volonté de réduire la durée globale du procédé.



**Figure 1.25** – Comparaison des cristaux de hBN synthétisés par le procédé APHT après un maintien de 24h à 1500 °C et un refroidissement de (a) 10 °C/h, (b) 5 °C/h, (c) 2 °C/h. Reproduit à partir de [97].

Dans une tentative de contrôler la nucléation, l'épitaxie en phase liquide avec un solvant BaBN dans une presse HPHT a été proposée, mais n'a donné que de petits cristaux de hBN (<10µm) [83]. La croissance à partir d'un germe a déjà été utilisée efficacement pour la croissance de cBN avec le solvant  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans un système HPHT adapté figure 1.26 [118] mais jamais pour hBN [97]. De même, aucune étude de l'influence de la pression sur les propriétés de hBN n'existe.



**Figure 1.26** – Cellule HPHT préparée pour la croissance de cBN avec germe. Reproduit à partir de [118].

L'influence de différents paramètres des procédés HPHT, APHT et PDC a été étudiée individuellement dans le but d'optimiser la taille des cristaux synthétisés, mais la taille millimétrique reste une limite difficile à franchir. La définition même de taille est aussi problématique et il n'existe pas de consensus sur la manière de la mesurer. Certains auteurs ont donc fourni la distribution statistique des tailles de cristaux sur un échantillon aléatoire [78, 109] mais le plus souvent, seul un ordre de grandeur du plus gros cristal obtenu est proposé [97]. Le manque d'uniformité dans les mesures n'atténue pas les progrès significatifs qui ont été réalisés pour augmenter la taille des cristaux de hBN, tant pour les procédés HPHT que APHT et PDC. Les procédés APHT et PDC présentent notamment un potentiel de production à plus grande échelle. Chaque équipe a été capable d'optimiser son procédé avec sa propre compréhension et sa propre définition de la taille d'un cristal de hBN. Les plus grands monocristaux peuvent être sélectionnés pour les applications qui le nécessitent et il existe toujours un potentiel d'optimisation. Malgré les différences notables entre les types de procédés en termes de température, de pression ou de nature du solvant, des tendances et des mécanismes communs ont néanmoins été identifiés. Les densités de défauts cristallins et d'impuretés au sein des cristaux de hBN sont également

des caractéristiques influencées par le procédé de synthèse. La limitation des défauts et des impuretés constitue donc un second axe d'optimisation des procédés de synthèse de cristaux de hBN.

### 1.3 Défauts et impuretés de hBN

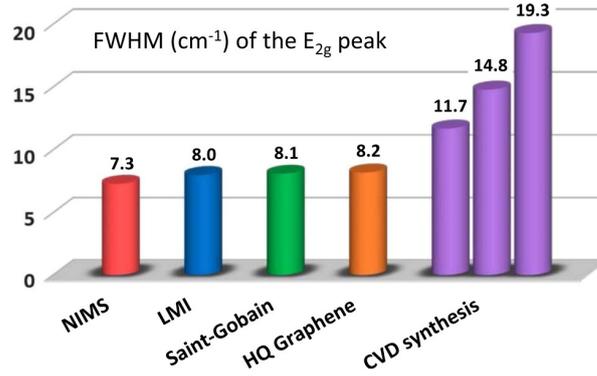
Plusieurs études font état d'une taille latérale de cristaux de hBN de plusieurs millimètres mais les monocristaux considérés sans défaut les composant sont plus petits. Les défauts 2D représentent une faiblesse du cristal qui favorise une rupture mécanique lors de leur exfoliation et réduit encore la taille des feuillets exfoliés. De plus, le contrôle de la densité de contaminants est crucial pour les applications en électronique et opto-électronique car ceux-ci entravent les propriétés de hBN ou des matériaux adjacents. Par conséquent, la possibilité de contrôler et de réduire la densité des défauts améliorera non seulement les propriétés fonctionnelles de hBN mais aussi sa facilité d'exfoliation et d'intégration. En tant que matériau relativement récent, apparemment simple et composé d'atomes très légers, les défauts de hBN sont difficiles à identifier et à mesurer précisément. À l'heure actuelle, il n'existe pas de consensus dans la communauté scientifique à propos de la caractérisation des défauts de hBN. Les moyens de caractérisation optique sont néanmoins souvent mis en avant pour leur caractère non-destructif et leur relative applicabilité à grande-échelle.

#### 1.3.1 Méthodes de caractérisation optique appliquées à hBN

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation non destructive et rapide. Deux modes sont accessibles dans le cas de hBN, le mode de cisaillement entre les plans atomiques et le mode de vibration dans le plan ( $E_{2g}$ ). Ces modes sont à l'origine d'une émission optique à respectivement  $52,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $1366 \text{ cm}^{-1}$ . La structure de hBN rend l'émission du mode  $E_{2g}$  à  $1366 \text{ cm}^{-1}$  beaucoup plus intense que le mode inter-plans. Ce pic est donc souvent considéré seul pour la caractérisation de hBN. La largeur à mi-hauteur (FWHM pour *Full Width at Half Maximum* en anglais) d'une émission Raman dépend de la qualité de la structure cristalline du matériau analysé. Un pic étroit détecté par spectroscopie Raman à  $1366 \text{ cm}^{-1}$  est donc caractéristique d'un hBN hautement ordonné.

La comparaison figure 1.27 des FWHM de l'émission Raman associée au mode  $E_{2g}$  de hBN entre des échantillons de sources diverses par Schue *et al.* montre que cette technique de caractérisation est capable de différencier efficacement la qualité cristalline de films minces de hBN entre eux (entre  $10 \text{ cm}^{-1}$  et  $50 \text{ cm}^{-1}$ ).

Les cristaux notés NIMS, produits par le procédé HPHT, sont supposés à la fois plus purs et mieux cristallisés que les cristallites de poudre commerciale de hBN (voir partie 1.2). Les valeurs de FWHM mesurées sur ces deux échantillons ( $7,3 \text{ cm}^{-1}$  et  $8,2 \text{ cm}^{-1}$ ) sont pourtant très proches. Cette technique de caractérisation serait donc incapable de discriminer la qualité de différents cristaux de hBN [119]. Une FWHM limite d'environ  $7,7 \text{ cm}^{-1}$  ne peut être réduite, notamment à cause du désordre isotopique causé par le bore (abondance naturelle :  $^{11}\text{B}$  80% ,  $^{10}\text{B}$  20%). Une valeur de FWHM de  $3,25 \text{ cm}^{-1}$  a été atteinte dans le cas de hBN monoisotopique ( $^{11}\text{B}$ ) [120].



**Figure 1.27** – FWHM de l’émission Raman à  $1366\text{ cm}^{-1}$  associée au mode  $E_{2g}$  de cristaux hBN et de films minces produits par CVD. L’échantillon indiqué LMI a été produit par le procédé dual PDC-SPS. Saint-Gobain et HQ Graphene indiquent des poudres de hBN commercial. Reproduit à partir de [119].

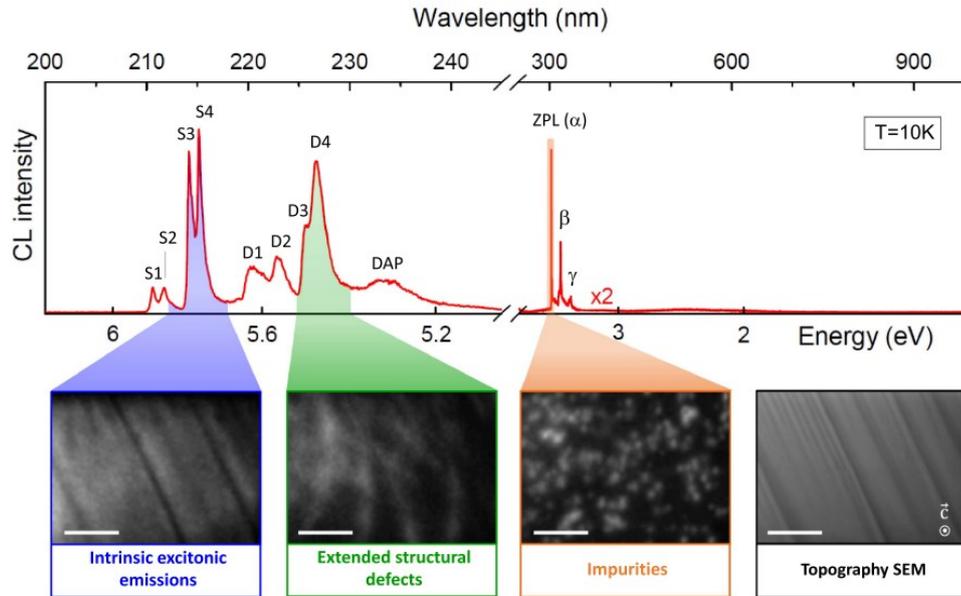
Les mesures de cathodoluminescence (CL) et de photoluminescence (PL) sont prometteuses pour la caractérisation de hBN [16]. L’excitation par la lumière UV (PL) ou par un faisceau d’électrons (CL) crée des excitons (paire électron-trou localisée) dans hBN. Un photon peut être émis lors de la recombinaison de l’exciton et son énergie dépend alors de la structure de bande électronique locale. hBN présente une bande interdite indirecte de  $5,955\text{ eV}$  ( $208\text{ nm}$ ) [7]. La luminescence (émission) intrinsèque de hBN est assistée par ses phonons [7]. Le mécanisme d’émission indirecte entraîne un décalage spectral de son émission intrinsèque [7] qui est détectée à  $5,76\text{ eV}$  ( $215\text{ nm}$ ) [16].

Tout défaut ou impureté introduit des niveaux spécifiques dans la bande interdite, ce qui peut entraîner une signature lumineuse identifiable. La présence de défauts ou d’impuretés peut non seulement ajouter des pics de faible énergie dans les spectres de luminescence mais elle tend aussi à réduire le signal de luminescence intrinsèque [121]. Par conséquent, les mesures de luminescence pourraient permettre de caractériser la contamination et les défauts structuraux de hBN [121–123] y compris à température ambiante [95]. Une sonde précise pourrait alors donner des indications sur la structure cristalline locale. Les propriétés de luminescence attribuées à des défauts de hBN font cependant encore l’objet de débats [121, 124].

La mesure de CL d’un cristal HPHT par Schue *et al.* à température cryogénique figure 1.28 montre que son spectre comporte de nombreux signaux entre  $210\text{ nm}$  et  $350\text{ nm}$ . Ces signaux ont été attribués à trois sources d’émission différentes.

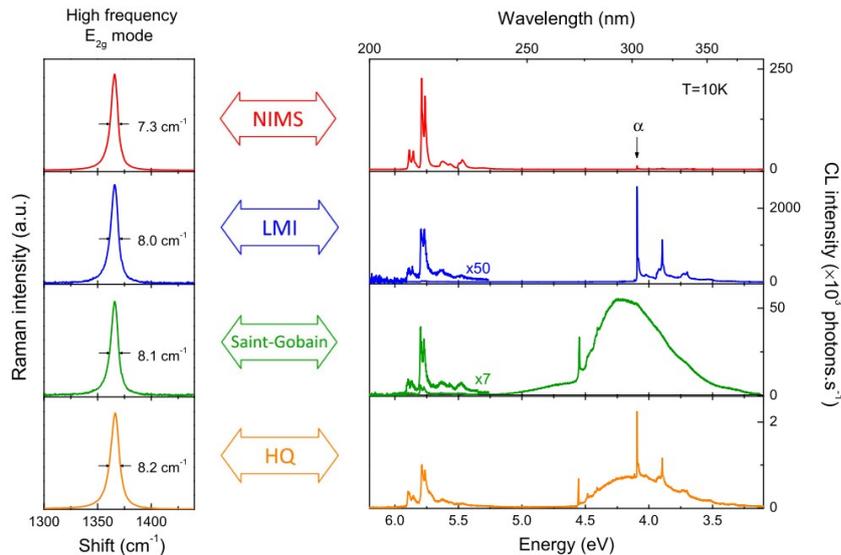
Quatre signaux distincts entre  $210\text{ nm}$  et  $215\text{ nm}$ , notés S1 à S4, ont été attribués à l’émission intrinsèque de hBN. Cette émission complexe a été finalement décrite comme issue d’une recombinaison indirecte des excitons de hBN, assistée par ses phonons [125]. Les différentes énergies des phonons de hBN sont à l’origine de la multiplicité de cette série d’émissions S. La série de quatre signaux enregistrés entre  $217\text{ nm}$  et  $227\text{ nm}$ , notée D, serait issue d’une interaction entre les excitons de hBN, ses phonons et certains défauts structuraux.

Une émission structurée en triplet entre  $300\text{ nm}$  et  $350\text{ nm}$  a été attribuée à une modification de la structure de bande de hBN par la présence d’impuretés (C et O) [77]. La présence de ce triplet indiquerait donc la présence de contamination au sein du cristal analysé.



**Figure 1.28** – Spectre de cathodoluminescence (10 K) entre 200 nm et 1000 nm d’un cristal de hBN HPHT. En dessous, l’image MEB d’une zone de l’échantillon (à droite) et sa cartographie de l’intensité du signal CL monochromatique à 215 nm (bleu), 227 nm (vert) et 303 nm (orange). Échelle : 1  $\mu\text{m}$ . Reproduit à partir de [119].

La comparaison de différentes sources de hBN par Schue *et al.* a aussi pris en compte leurs propriétés de CL respectives. Les faibles valeurs de FWHM Raman (comprises entre  $7,3\text{ cm}^{-1}$  et  $8,2\text{ cm}^{-1}$ ) des échantillons de hBN NIMS (HPHT), LMI (PDC-SPS), Saint-Gobain (poudre commerciale) et HQ Graphene (poudre commerciale) figure 1.29 attestent de leur cristallinité. La proximité de ces valeurs contraste avec les différences significatives identifiées par CL.

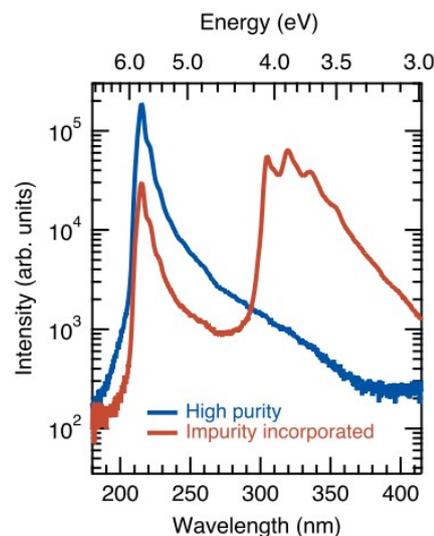


**Figure 1.29** – Spectres mesurés par spectroscopies Raman et CL (10 K) de différents échantillons de hBN. L’échelle d’intensité de CL est spécifique à chaque spectre et sa partie entre 200 nm et 230 nm a été augmentée x50 et x7 pour les échantillons LMI et Saint-Gobain respectivement, pour une meilleure représentation. Reproduit à partir de [119].

Les spectres de CL présentent tous le signal de luminescence intrinsèque à 5,76 eV (215 nm), avec une intensité diminuant lorsque la valeur FWHM Raman augmente. La structure attribuée aux défauts cristallins (série D) entre 5,64 eV (220 nm) et 5,16 eV (240 nm) est détectée au sein des quatre échantillons.

Un triplet de pics étroits entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) apparaît sur les spectres de CL de l'échantillon LMI (PDC-SPS) et de l'échantillon NIMS (HPHT) à plus faible intensité (le pic de haute énergie est noté  $\alpha$ ). Ces contributions apparaissent également autour de 4 eV (310 nm) dans les mesures de PL à température ambiante des cristaux de hBN APHT [95]. Les spectres CL de hBN commercial (Saint-Gobain et HQ Graphene) montrent un faible signal intrinsèque et un large pic centré autour de 4,3 eV (290 nm), signature d'une densité d'impuretés élevée et de nombreux niveaux de défauts profonds.

L'émission structurée en triplet entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) a été attribuée par Onodera *et al.* à la contamination de hBN par des atomes de C d'après des mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires sur des cristaux de hBN HPHT [77]. Onodera *et al.* ont aussi identifié une forte ségrégation spatiale et la formation de domaines riches en C au sein des cristaux HPHT avec des réponses CL distinctes figure 1.30.

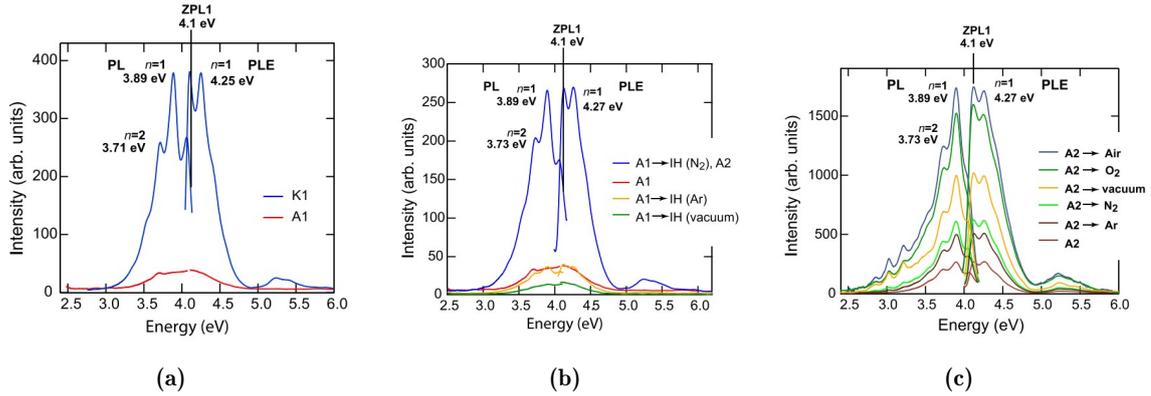


**Figure 1.30** – Inhomogénéité spatiale des propriétés de CL (300 K) d'un cristal de hBN HPHT : spectres de CL enregistrés sur une zone présentant une contamination au carbone (analysée par SIMS) respectivement faible (courbe bleue) et plus élevée (courbe rouge). Reproduit à partir de [72].

Museur *et al.* [126] constatent une évolution du triplet vers 4,13 eV (300 nm) en fonction de l'atmosphère présente autour de hBN lors de la mesure de PL. Le triplet est plus intense lorsque hBN est exposé à l'air lors de l'excitation laser. L'oxygène pourrait donc avoir un rôle dans l'émission de ce signal.

Afin d'étudier l'influence d'une contamination de hBN dans l'émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm, Tsushima *et al.* [124] ont reproduit des mesures de PL figure 1.31 sur un même échantillon après des recuits successifs sous différentes atmosphères.

Les spectres de photoluminescence (partie gauche, avant la marque ZPL1 à 4,1 eV) de deux



**Figure 1.31** – Spectres de PL (excitation à 4,27 eV) entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) (partie gauche, avant la marque ZPL1 à 4,1 eV) et spectres de PLE (partie droite) du pic le plus intense (à 3,89 eV) de différents échantillons de hBN. (a) Deux poudres de hBN commercial (K1 et A1); (b) Poudre A1 soumise à des recuits à 1900 °C/2min respectivement sous N<sub>2</sub> (échantillon nommé A2), Ar et sous vide; (c) Échantillon A2 soumis à des recuits à 900 °C/3h sous différentes atmosphères et sous vide (A3). Reproduit à partir de [124].

poudres commerciales de hBN (A1 et K1) sont comparés figure 1.31a. L'émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm apparaît très marquée sur le spectre de PL de K1 uniquement. Un large signal de faible intensité est présent à ces longueurs d'ondes sur le spectre de A1.

L'intensité du triplet de PL entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) de A1 augmente fortement (multipliée par 5) après un recuit à 1900 °C/2min sous N<sub>2</sub> figure 1.31b. Cette augmentation indiquerait donc la génération de défauts à l'origine de ce triplet lors du traitement thermique. L'échantillon A1 à 1900 °C/2min sous N<sub>2</sub> est dénommé A2.

Les mesures de PL de l'échantillon A2 après des recuits à 900 °C/3h sous différentes atmosphères figure 1.31c mettent en évidence une augmentation d'intensité du triplet entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) en fonction des différentes atmosphères. L'augmentation la plus forte est observée dans le cas de A2 soumis à un recuit sous air (mélange O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>). L'intensité du triplet vers 4,13 eV (300 nm) émis par cet échantillon a été multipliée par 30 par rapport à l'intensité du signal émis par A1 entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) (triplet non défini).

Tsushima *et al.* ont réalisé des analyses élémentaires précises sur A1, K1, A2 et A3 afin de mesurer leurs concentrations en O et C. Ils en concluent qu'il n'y aurait pas de corrélation entre l'intensité du triplet et la concentration en C ou O. Cependant, leur analyse ne permettrait pas d'exclure le rôle de ces contaminants dans l'apparition du triplet observé entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm).

Une mesure de PL résolue spatialement a récemment été réalisée sur des cristaux de hBN APHT [121]. Leur grande pureté a été confirmée par l'absence de signal vers 4,13 eV (300 nm). Une grande inhomogénéité spatiale du signal de PL intrinsèque à 5,76 eV (215 nm) attesterait néanmoins de la présence de centres de recombinaison non radiative. La nature physique de ces centres non radiatifs n'a pas été démontrée. L'étude de l'origine potentielle de ces défauts pourrait donc permettre de mieux les caractériser.

### 1.3.2 Formation de défauts ponctuels dans les cristaux de hBN

La contamination initiale des solvants par C et O est retrouvée dans hBN après synthèse [72, 77]. Cependant, que l'on ait utilisé un solvant métallique ou alcalin, et quelle que soit la méthode de croissance, aucun atome de solvant n'a été détecté dans les cristaux synthétisés. La source de BN est aussi un vecteur potentiel de contamination et sa pureté doit être contrôlée. Les creusets en BN frittés qui ont été largement utilisés pour la synthèse de hBN [41, 73, 74, 82, 127] sont désormais remis en question et remplacés par des creusets en alumine lorsque le procédé le permet. La poudre commerciale de hBN est également une source d'impuretés et des prétraitements à haute température sont utilisés pour la purifier (jusqu'à 2100 °C), les mêmes traitements thermiques sont parfois également appliqués aux creusets [76, 116]. La diffusion de carbone activée par la température et le courant élevé a été signalée pour la méthode PDC-SPS [78]. Cette question est d'ailleurs bien documentée lors de l'usage d'un four SPS [128–130]. Il a également été démontré que la présence d'oxygène et les effets de l'oxydation de surface sur les propriétés optiques sont critiques pour le procédé APHT [126]. En outre, l'hydrogène gazeux peut être mélangé à de l'argon ou de l'azote [73] et est naturellement présent dans la voie PDC [74, 78], pour agir comme un réducteur de C et de O. Le triplet de CL entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) étudié par Schue *et al.* [119] indiquerait que hBN HPHT présente la contamination en C et/ou O la plus faible des différents hBN étudiés. Le système de traitement thermique HPHT couple en effet un système hermétiquement fermé assurant une faible pollution externe avec une pression élevée défavorisant la formation de défauts ponctuels. La préparation des échantillons et l'environnement du four sont donc les principales sources de contamination.

Un calcul de premier principe a montré que la formation d'un défaut auto-interstitiel  $N_i$  nécessiterait une faible énergie, ce qui expliquerait donc la forte concentration de lacunes  $V_N$  [131] mentionnée pour la première fois par Sato *et al.* [91]. Inversement, sur la base de calculs numériques, Weston *et al.* ont montré qu'il serait peu probable que des défauts ponctuels natifs se forment dans un cristal de hBN dépourvu de défaut mais ils affirment que les défauts auto-interstitiels seraient thermodynamiquement favorisés par la contamination en C et O en substitution [132], en accord avec des observations plus précoces [133]. De plus, Weston *et al.* prédisent que la faible barrière de migration des défauts ponctuels les rendrait très mobiles et favoriserait leur coalescence. Par conséquent, la présence de contamination pourrait favoriser la formation et le déplacement de défauts ponctuels, ce qui expliquerait la formation des domaines riches en carbone identifiés au sein des cristaux de hBN HPHT.

Les impuretés seraient la source supposée d'émetteurs de photons uniques (SPE pour *Single Photon Emission* en anglais, longueur d'onde d'émission à 650 nm) au sein de hBN [134]. Le phénomène de SPE a été observé dans tous les cristaux de hBN testés avec une densité d'émetteurs variable. La nature exacte des SPE dans hBN fait encore l'objet de débats, mais ils seraient liés à des lacunes de B ou N et à leur substitution par C ou O (voir la réf. [135] pour une revue). Sur la base d'une vaste étude des films minces de hBN, Mendelson *et al.* ont affirmé que les atomes de C seraient la seule source de SPE dans le domaine visible et ils ont calculé une structure potentielle des défauts [136]. Leur modèle impliquerait une double lacune avec un atome de carbone en substitution  $V_B C_N^-$ . Mendelson *et al.* écartent aussi tout rôle de l'oxygène [136]. Une étude optique précise des centres SPE dans des cristaux HPHT dopés au

C [137] conduit à des conclusions équivalentes.

Les interactions entre les défauts ponctuels de hBN ont été calculées numériquement [138]. Les lacunes seraient susceptibles d'induire de fortes liaisons N-N et des ponts moléculaires entre les couches adjacentes. Ces liaisons constitueraient alors un canal pour la formation et la diffusion d'autres défauts structuraux. De plus, la proximité de plusieurs défauts entraînerait une augmentation de la probabilité d'effet tunnel des électrons et entraverait le comportement isolant de hBN [139].

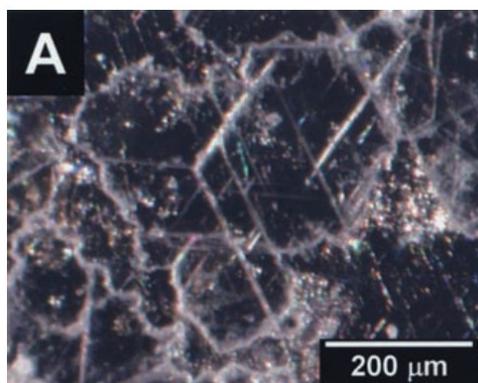
La réduction de la densité de contamination, et plus particulièrement des impuretés de carbone, permettrait donc de réduire la concentration de défauts cristallins natifs dans hBN. Cela limiterait également la propension du carbone à ségréger et améliorerait par conséquent les propriétés fonctionnelles de hBN. Le système réactionnel utilisé pour produire des cristaux de hBN aurait donc une forte influence sur la formation de défauts ponctuels.

Des mesures de SPE sur des feuillets de hBN exfolié montrent une concentration d'émetteurs de photons uniques plus élevée à l'endroit des défauts 2D [134] ou d'une courbure locale du feuillet [140, 141]. Le système réactionnel pourrait ainsi être à l'origine de la formation de défauts linéaires qui modifieraient les propriétés optiques mais également mécaniques de hBN.

### 1.3.3 *Striae* et défauts linéaires des cristaux de hBN

La poudre de hBN commercial présente de nombreux défauts structuraux [119] et Edgar *et al.* affirment que ces défauts peuvent être retrouvés dans les cristaux de hBN produits par le procédé APHT [100]. La poudre de bore pur permettrait de produire des cristaux exempts de cette contribution. Les procédés impliquant une diffusion à longue distance seraient également moins susceptibles d'incorporer de tels défauts. La longue étape de dissolution (>20 h pour Taniguchi *et al.* [76] et >12 h pour Edgar *et al.* [95]) favorise aussi la croissance de hBN à partir d'atomes de B et de N isolés. Edgar *et al.* ont signalé que les pics DRX de hBN s'affinent lorsque la température de maintien augmente, ce qui indiquerait que plus la température est élevée, meilleure est la qualité des cristaux [97]. À l'instar de la taille des cristaux, la température et le gradient thermique sont des paramètres clés pour contrôler la formation de défauts cristallins.

La microscopie optique révèle des lignes longues et droites dans les cristaux de hBN figure 1.32 dessinant souvent des domaines triangulaires.



**Figure 1.32** – Microphotographie de *striae* d'un cristal de hBN APHT. Reproduite à partir de [83].

Ces lignes pourraient être des dislocations ou des défauts d'empilement cristallin et sont

appelées *striae* par Taniguchi *et al.* [83]. La structure des joints de grains de hBN obtenu par CVD a été étudiée et décrite par des contributions de lacunes et de dislocations [142]. Néanmoins, les *striae* ne présentent pas la signature luminescente d'un défaut structurel [72, 83]. Ces *striae* présentent même un signal PL intrinsèque plus intense à 5,76 eV (215 nm) qu'une partie du cristal exempte de *striae*. Cette émission plus intense est attribuée à la diffusion interne de la lumière dans le volume du cristal de hBN [83]. Ces résultats soutiendraient donc l'idée que les *striae* ne sont pas des joints de grains mais plutôt des défauts 2D en profondeur du cristal. Pour étudier ces *striae*, Edgar *et al.* ont effectué une mesure de la densité de puits créés par une attaque chimique. La formation de puits est favorisée à l'endroit des défauts cristallins. La densité de dislocation est égale à  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$  à la surface lisse des cristaux et est plus élevée le long des *striae* [95]. Cette observation justifierait ainsi l'interprétation des *striae* comme joints de grains.

L'étude théorique des défauts dans les joints de grains a montré que leur formation pouvait être favorisée par une forte déformation locale, et plus particulièrement par une courbure perpendiculaire à la structure hexagonale [142]. Des contraintes dues à la courbure de la surface sont notamment induites par le procédé APHT lors de la solidification de l'alliage [95]. Une déformation locale peut aussi apparaître lorsqu'il existe une grande différence de dilatation thermique entre hBN et la matrice de solvant.

L'identification et le contrôle des défauts de hBN sont donc des questions cruciales qui influent sur les propriétés de hBN et sur les performances des dispositifs dans lequel il est intégré. Les mesures de luminescence ont permis d'identifier une signature optique de ces défauts et des corrélations avec des paramètres procédé ont été établies. La nature de la contamination, sa quantification et la nature des défauts linéaires restent cependant des questions ouvertes. L'analyse des corrélations entre procédé de synthèse et propriétés représente une opportunité pour identifier ces défauts, et pour éventuellement permettre de moduler les propriétés de hBN selon l'application recherchée.

### Conclusion

Ce chapitre a présenté le nitrure de bore et les propriétés de sa phase hexagonale. hBN se distingue notamment par sa grande stabilité thermique et son caractère chimiquement inerte. L'intérêt croissant que la communauté scientifique porte à hBN va de pair avec l'intensification de la recherche dédiée aux technologies des hétérostructures de van der Waals pour l'électronique et la photonique. Le principal attrait de hBN réside dans sa structure cristallographique analogue à celle du graphite et dans son caractère 2D. Malgré des limitations liées à leur intégration dans des dispositifs, les cristaux de hBN synthétisés à haute température présentent des propriétés encore inégales.

Les procédés de croissance cristalline à haute température que sont les procédés HPHT, APHT et PDC-HIP ont été présentés. Le procédé dual PDC-HIP, objet de ce manuscrit, a fait l'objet d'une attention particulière. Quelque soit le procédé utilisé, un solvant est ajouté à une source de BN pour favoriser la formation de hBN. Ce solvant, ou promoteur de cristallisation, est généralement un composé alcalin, alcalino-terreux ou métallique. La croissance de cristaux de hBN par le procédé APHT a lieu à haute température et à la surface libre d'un métal fondu. La cristallisation aurait lieu à partir d'une solution liquide (métal) saturée en BN, par ségrégation

activée par la diminution de la limite de solubilité lors du refroidissement. Le rôle du solvant et les mécanismes à l'origine de la croissance cristalline dans les procédés HPHT et PDC-HIP ne sont pas décrits dans la littérature. L'influence des paramètres des différents procédés sur la taille des cristaux obtenus a également été étudiée. La notion de "taille" n'est pas consensuelle mais une température supérieure à 1500 °C semble néanmoins nécessaire à l'obtention de cristaux de hBN millimétriques. Le temps de maintien à cette température est très variable selon les procédés, de quelques heures à quelques jours. Le temps de maintien nécessaire à la croissance de cristaux de hBN semble déterminé par des cinétiques de dissolution et/ou de diffusion. La vitesse de refroidissement est également très variable (de -100 °C/min à -0.5 °C/h) selon les procédés. La vitesse de refroidissement influence fortement la morphologie des cristaux produits par le procédé APHT. Les distributions de tailles des cristaux de hBN synthétisés, rapportées pour les procédés PDC-SPS et APHT, présentent une grande dispersion.

Ce chapitre a également étudié les méthodes de caractérisation optique de hBN dans le but d'identifier ses potentiels défauts ponctuels. Les éléments légers qui composent hBN et ses potentiels contaminants (O et C) limitent en effet l'emploi de moyens de caractérisation usuels. La luminescence de hBN présente une signature qui serait associée à des défauts au sein de la structure de hBN. Cette signature pourrait être attribuée à la présence de contaminants O et/ou C mais certaines observations remettent cependant en cause cette attribution. Les propriétés de luminescence de hBN et leur corrélation avec les paramètres des procédés de synthèse sont ainsi encore débattues. Néanmoins, la littérature met en avant des sources potentielles de contamination et/ou de défauts. À très haute température de nombreux mécanismes de transport sont activés et l'échantillon pourrait réagir avec le creuset. Le système réactionnel est donc déterminé par le solvant, la source de BN et le creuset. Chaque élément du système réactionnel ainsi que l'environnement du réacteur de synthèse pourraient jouer un rôle dans la contamination de hBN. Enfin, les différences de coefficient de dilatation thermique entre le solvant et hBN pourraient également être source de défauts.



# 2

## Outils expérimentaux

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction à la croissance cristalline en solution</b>	<b>50</b>
2.1.1	Thermodynamique et équilibres de phases	50
2.1.1.1	Introduction au formalisme de la thermodynamique	50
2.1.1.2	Équilibres de phases	52
2.1.1.3	Déséquilibres de phases	54
2.1.2	Nucléation et croissance	55
2.1.2.1	Nucléation homogène et hétérogène	55
2.1.2.2	Croissance	56
2.1.2.3	Mûrissement d'Oswald	57
2.1.2.4	Morphologie des cristaux et défauts macroscopiques	57
2.1.2.5	Génération de défauts cristallins	59
2.1.3	Les paramètres clés du procédé de croissance cristalline	60
<b>2.2</b>	<b>Préparation des échantillons</b>	<b>60</b>
2.2.1	Synthèse de polyborazilène (PBN)	60
2.2.1.1	Synthèse de borazine	61
2.2.1.2	Polycondensation et stabilisation de PBN	62
2.2.2	Préparation des poudres	62
2.2.2.1	Pré-traitements de purification	62
2.2.2.2	Description des creusets	64
<b>2.3</b>	<b>Traitement thermique de synthèse</b>	<b>64</b>
2.3.1	Présentation du four HIP	64
2.3.2	Paramètres de contrôle et régulation	66
<b>2.4</b>	<b>Méthodes de caractérisation</b>	<b>68</b>
2.4.1	Séparation des cristaux pour caractérisation individuelle	68
2.4.2	Mesure des distributions statistiques par analyse d'images	68
2.4.3	Techniques d'imagerie et de caractérisation micro-structurale	70
2.4.4	Analyses chimiques, thermiques et structurales	71
2.4.5	Suivi réactionnel thermomécanique in situ par DRXDA	71
2.4.6	Cathodoluminescence	72
	<b>Conclusion</b>	<b>74</b>

---

Ce deuxième chapitre a vocation à préciser le cadre théorique des travaux de recherche sur la cristallogénèse de hBN et à rendre compte formellement de certains détails pratiques et techniques.

Il présente premièrement la théorie classique de la croissance cristalline d'un point de vue thermodynamique et cinétique. Ce deuxième chapitre aborde ensuite les détails de la préparation des échantillons étudiés dans les chapitres suivants. Compte tenu de son importance dans le procédé de cristallogénèse, une partie est dédiée à la description du four de synthèse HIP. La dernière partie présente les différents équipements et techniques de caractérisation. Cette dernière partie introduit également le protocole de séparation des cristaux de hBN systématiquement appliqué avant leur caractérisation individuelle. Ce protocole permet notamment d'établir une méthode de mesure de la distribution statistique des tailles de cristaux au sein d'un échantillon.

## 2.1 Introduction à la croissance cristalline en solution

Le livre *Handbook of crystal growth 1.A* de D.T.J Hurle décrit en détail la théorie classique de la croissance cristalline [143]. Ce livre et sa réédition en 2015 [144] sont les sources principales de la présente partie 2.1 qui introduit la théorie classique des équilibres de phases et de la croissance cristalline en solution. Un intérêt particulier est porté à l'identification des paramètres cruciaux du procédé de cristallogénèse.

### 2.1.1 Thermodynamique et équilibres de phases

#### 2.1.1.1 Introduction au formalisme de la thermodynamique

L'énergie interne  $U$  d'une quantité de matière  $n$  de masse  $m$  et de température  $T$  est une notion abstraite qui décrit l'ensemble de l'énergie que la matière renferme à l'échelle microscopique. Elle possède une composante cinétique et une composante potentielle. L'énergie interne absolue d'un système n'est pas quantifiable. Une contribution est l'énergie cinétique thermique du système, sous forme d'agitation thermique (phonons dans un solide cristallin).

Un système thermodynamique réel occupe un volume  $V$  et est soumis à une pression  $p$  (considérée uniforme). L'enthalpie  $H$  désigne l'énergie totale d'un tel système. Elle est obtenue en ajoutant l'énergie interne du système au travail mécanique nécessaire à remplir le volume  $V$  contre la pression  $p$  selon l'équation suivante :

$$H = U + pV. \quad (2.1)$$

À l'instar de  $U$ ,  $H$  est une fonction d'état dont la valeur absolue est pratiquement impossible à mesurer, des valeurs de référence issues de systèmes standards sont consignées dans des tables dédiées. Les variations de l'enthalpie permettent cependant d'étudier les transformations d'un système. En effet, l'énergie nécessaire à la transformation d'un système entre un état initial  $i$  et un état final  $f$  s'écrit :

$$\Delta H = H_f - H_i. \quad (2.2)$$

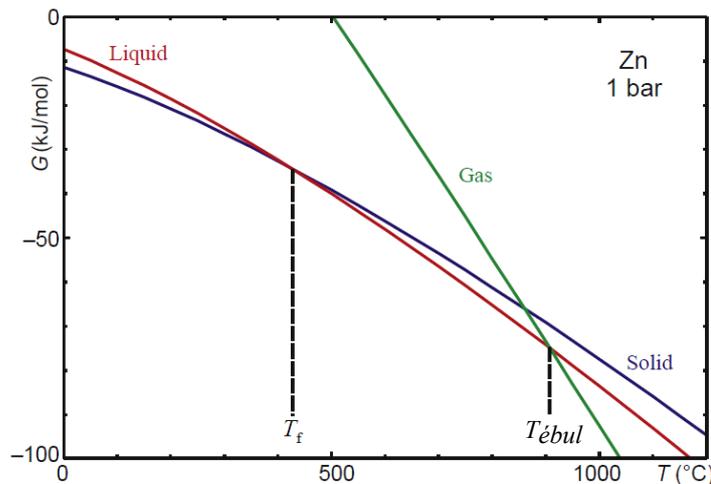
En absence de réaction chimique et en supposant notamment que la pression est maintenue constante ( $p = cst$ ), cette variation est égale à la chaleur  $Q$  échangée lors d'une transformation :  $\Delta H = Q$ . Par exemple, l'énergie nécessaire à la fusion de 1 kg de glace à  $0^\circ\text{C}$ , aussi appelée enthalpie de fusion de l'eau, s'écrit :

$$\Delta H_{fusion} = H(H_2O)_{liquide} - H(H_2O)_{glace} = 334,00 \text{ kJ}. \quad (2.3)$$

Tout système thermodynamique à une température non nulle ( $> 0 \text{ K}$ ) est statistiquement désordonné. Ce désordre est décrit par l'entropie  $S$ , qui correspond à une énergie par unité de température, non conservative. Ses définitions, du point de vue statistique ou thermodynamique, sont formellement lourdes et ne sont pas présentées ici. Selon le second principe de la thermodynamique, une transformation crée toujours de l'entropie, ce qui rend la transformation irréversible. Ce désordre, propre au système thermodynamique, ne peut pas être récupéré sous forme d'énergie. L'enthalpie libre est une grandeur qui considère l'enthalpie d'un système (donc son énergie totale) à laquelle est retirée son entropie, inaccessible. L'enthalpie libre est donc définie telle que :

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (2.4)$$

L'enthalpie libre est notée  $G$  d'après le nom de J.W. Gibbs qui l'a formalisée et représente donc l'enthalpie disponible d'un système. L'enthalpie libre d'un système peut lui être retirée de manière réversible. Cette grandeur, qui varie avec la pression et la température, est essentielle pour appréhender les équilibres thermodynamiques entre plusieurs phases : un système thermodynamique tend toujours à minimiser son enthalpie libre  $G$ . Ainsi un composé possédant plusieurs états (solide, liquide et gazeux par exemple) sera, à une température et une pression données, dans l'état qui minimise son enthalpie libre. Il est ainsi possible de prédire l'état d'un composé à une température donnée en comparant les valeurs de  $G_{solide}(T)$ ,  $G_{liquide}(T)$  et  $G_{gaz}(T)$  du composé. La figure 2.1 illustre cet exemple.



**Figure 2.1** – Enthalpie libre ( $G$ ) calculée en fonction de  $T$  (à 1 bar), pour les phases solide (courbe bleue), liquide (courbe rouge) et gazeuse (courbe verte) du zinc.  $T_f$  désigne sa température de fusion,  $T_{ébul}$  sa température d'ébullition. Reproduit à partir de [144].

La température de fusion correspond à la valeur de  $T$  où  $G_{liquide}(T) = G_{solide}(T)$ , soit au croisement des courbes **bleue** et **rouge**. À plus basse température,  $G_{liquide}(T) > G_{solide}(T)$ , Zn est donc à l'état solide (c'est en particulier le cas à température ambiante). À plus haute température,  $G_{liquide}(T) < G_{solide}(T)$  et Zn est donc à l'état liquide. L'état liquide est stable jusqu'à la température d'ébullition  $T_{ebul}$ , définie par la température d'équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse (croisement des courbes **verte** et **rouge**). Au-delà de  $T_{ebul}$ ,  $G_{gaz}(T) < G_{liquide}(T)$ , Zn est alors sous forme gazeuse.

Dans le cas où un système thermodynamique comporte plusieurs composés capables de réagir entre eux, l'enthalpie libre globale du mélange doit être considérée. L'enthalpie libre d'un mélange dépend (en particulier) de la nature de chaque composé  $i$  et de sa quantité de matière  $n_i$  dans le mélange. Pour la calculer, il est nécessaire d'introduire une nouvelle grandeur thermodynamique qui traduit l'énergie chimique disponible de chaque composé du mélange : l'*enthalpie libre molaire*, ou *potentiel chimique*  $\mu$ . Le potentiel chimique  $\mu_i$  du composé  $i$  dans le mélange avec  $j$  est défini par la formule suivante :

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (2.5)$$

La concentration du composé  $i$  dans un mélange est notée  $x_i$ . Elle est exprimée par défaut en fraction molaire et sa valeur est comprise entre 0 et 1, telle que  $\sum_i x_i = 1$ .  $n$  désigne la quantité de matière totale du mélange :  $n = \sum_i n_i$ . Grâce à certaines considérations formelles, l'enthalpie libre d'un mélange peut être exprimée sous la forme suivante :

$$G = \sum_i^N n_i \mu_i = n \sum_i^N x_i \mu_i \quad (2.6)$$

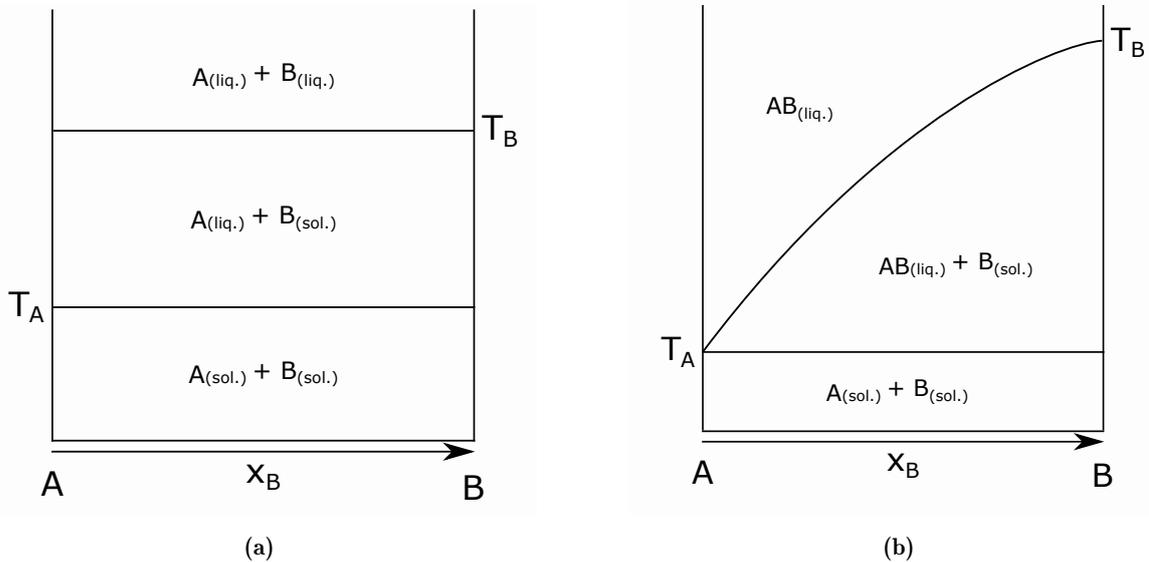
Comme mentionné plus haut, un système thermodynamique tend toujours à minimiser son enthalpie libre, qui est minimum lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. L'équation 2.6 permet donc d'appréhender les évolutions d'un mélange entre plusieurs composés.

### 2.1.1.2 Équilibres de phases

L'équation 2.6 permet d'étudier des mélanges complexes et leurs évolutions selon de nombreux paramètres. Dans un souci de clarté et de simplicité de représentation, un mélange de seulement 2 composés  $A$  et  $B$  est décrit ici, dans le cas particulier de la formation d'une phase liquide à haute température. La pression est supposée constante, sans formation de phase gazeuse, et seule l'influence de la température est considérée. La température de fusion du composé  $A$  (respectivement  $B$ ) est notée  $T_A$  (respectivement  $T_B$ ), les abréviations *sol.* et *liq.* désignent les phases solide et liquide d'un composé.

Deux exemples théoriques d'équilibres entre phases sont présentés figure 2.2 sous forme de *diagrammes de phase*. Ces diagrammes représentent l'état d'un mélange en fonction de sa composition et de sa température. Dans le cas de deux composés, il est courant de rencontrer l'appellation de *diagramme binaire*. L'axe des ordonnées de gauche représente le composé pur  $A$  ( $X_B = 0$ ), celui de droite le composé pur  $B$  ( $X_B = 1$ ). Leur température de fusion respective est également indiquée. Un domaine délimité par des lignes du diagramme de phase forment des

domaines de stabilité. Dans ce domaine cohabitent les composés représentés de part et d'autre du domaine.



**Figure 2.2** – Schéma simplifié de diagrammes de phases : (a) Cas de deux composés non miscibles; (b) Cas de deux composés miscibles.

Dans le cas de la figure 2.2a, les espèces ne se mélangent pas, quelles que soient la température et la concentration du mélange. Ainsi, lorsque la température augmente et atteint  $T_A$ , le solide  $A$  se liquéfie et  $A_{liq.}$  est alors en équilibre avec  $B_{sol.}$ . Lorsque  $T_B$  est atteinte,  $B$  se liquéfie et le mélange est alors composé de deux liquides non miscibles formant deux phases distinctes. Dans cet exemple, les composés n'interagissent pas entre eux et aucune solution n'est formée.

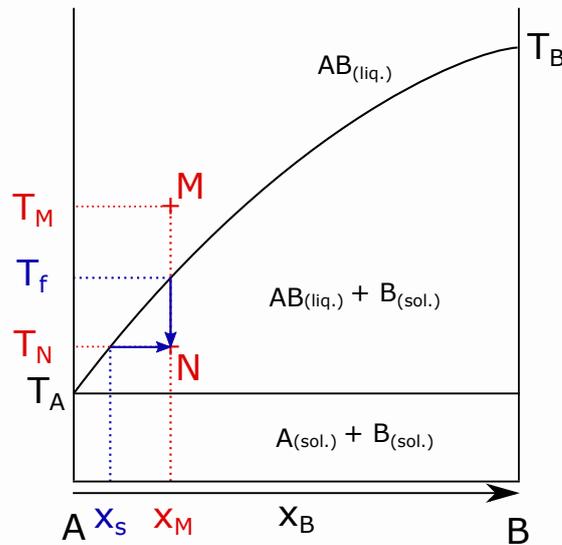
Dans l'exemple de la figure 2.2b, le domaine de stabilité du mélange  $A_{sol.} + B_{sol.}$  est aussi présent à basse température. Lorsque la température augmente et atteint  $T_A$ , le composé  $A$  devient liquide. Si la température augmente encore et  $T > T_A$ , la phase liquide du composé  $A$  dissout alors une partie du solide  $B$ , la solubilité de  $B$  dans  $A$  n'est alors pas nulle. La solubilité de  $B$  dans  $A_{liq.}$  n'est cependant pas infinie et un domaine de stabilité entre la solution liquide  $AB_{liq.}$  et le solide  $B$  s'établit. De plus, la limite de solubilité dépend de la température. Cette dépendance est représentée par la frontière entre le domaine du liquide monophasé  $AB_{liq.}$  et le domaine biphasé  $AB_{liq.} + B_{sol.}$ . La figure 2.2b montre ainsi que la température de fusion d'un mélange binaire dépend non seulement de la température de fusion de ses composés mais aussi de la composition du mélange. Le long de la frontière qui relie  $T_A$  à  $T_B$ , le liquide ne peut pas dissoudre une plus grande quantité de  $B$ . La solution est *saturée*.

Les frontières d'un diagramme de phases représentent la transition entre deux équilibres thermodynamiques établis selon un cadre théorique et des hypothèses précises. La théorie suppose les grandeurs physiques et les compositions des mélanges homogènes à grande échelle ainsi que des variations temporelles très lentes. Si un équilibre thermodynamique entre deux phases existe, il n'est pas nécessairement accessible dans la pratique expérimentale. Par exemple, la neige ne fond pas à l'instant où la température extérieure dépasse  $0^\circ\text{C}$  et le diamant d'un bijou reste intact des siècles après son sertissage sans devenir charbon. Qu'elles soient le résultat de

barrières énergétiques ou de temps de transformation infiniment longs, de nombreuses phases classiquement observées sont thermodynamiquement instables. On parle de phases *métastables*. C'est le cas, par exemple, du diamant. La thermodynamique renseigne donc sur le sens des évolutions d'un système mais ne suffit pas à prédire les résultats obtenus par l'expérience. Pour cela, il est nécessaire d'étudier la physique des systèmes lors du déséquilibre.

### 2.1.1.3 Déséquilibres de phases

Considérons le diagramme de phases du mélange des composés  $A$  et  $B$  figure 2.3 et supposons l'équilibre thermodynamique de la composition  $X_M$  atteint à la température  $T_M$  (point  $M$ ). Autrement dit, le mélange se présente comme une solution liquide parfaitement homogène de concentration  $X_B = X_M$  à une température  $T_M$ . Au point  $N$ , la thermodynamique prédit que le mélange est composé de  $AB_{liq.} + B_{sol.}$  et une règle géométrique permet de calculer la proportion de chaque phase. Cependant, l'expérience montre qu'il est possible de maintenir l'état liquide de la solution de  $M$  à  $N$ . Le mélange en solution liquide monophasée de concentration  $X_M$  à  $T_N$  est alors thermodynamiquement instable. Si le mélange est destabilisé, alors la thermodynamique indique que le mélange doit évoluer vers la formation d'une phase solide : la *crystallisation* (ou *précipitation*) du composé  $B$  a lieu.



**Figure 2.3** – Diagramme de phases d'un mélange binaire avec formation d'une solution liquide : description de la surfusion et de la sursaturation.

La différence d'enthalpie libre entre le point d'équilibre du mélange  $X_M$  à  $T_f$  et le point instable  $N$  à  $T_N$  permet de quantifier l'instabilité du système.  $\Delta G_N$  est la *force motrice* de la cristallisation. La *surfusion* se définit comme la différence de température entre le mélange instable décrit par  $N$  et la température d'équilibre thermodynamique du mélange de même composition :

$$\Delta T = T_f - T_N \quad (2.7)$$

La force motrice est une énergie potentielle et ne dépend donc pas du chemin suivi. Il est donc aussi possible de décrire l'instabilité au point  $N$  par l'écart de concentration entre l'équilibre à  $T_N$  et la solution au point  $N$  : la *sursaturation*. Dans le cas de la cristallisation en solution figure 2.3 (ou lors de la solidification depuis un milieu fondu), l'enthalpie libre molaire peut être approchée par les formules suivantes :

$$\Delta\mu_N = \mu_N(T_N) - \mu_N(T_f) \approx k_b T_N \ln(x_M/x_S) \quad (2.8)$$

$$\Delta\mu_N = \mu_N(T_N) - \mu_N(T_f) \approx \Delta h_{fusion} \Delta T / T_f. \quad (2.9)$$

Où  $k_b$  désigne la constante de Boltzmann,  $\Delta h_{fusion}$  la chaleur latente de fusion molaire et  $\Delta T = T_f - T_N$ . La force motrice dépend donc directement de la surfusion ou de la sursaturation. La nouvelle phase solide se forme ( $B_{sol.}$  dans le cas de la figure 2.3) lorsque la force motrice dépasse une certaine valeur limite. Cette valeur limite est étudiée par la théorie de la nucléation.

## 2.1.2 Nucléation et croissance

### 2.1.2.1 Nucléation homogène et hétérogène

À l'initiation de la cristallisation, des petites particules de la phase  $B_{sol.}$  apparaissent et peuvent progressivement grandir. Ces particules sont appelées *nuclei* ou *germes* et ce phénomène, la *nucléation*. L'apparition de la nouvelle phase  $B_{sol.}$  stable entraîne une diminution de l'enthalpie libre  $\Delta G$  du mélange. Une nouvelle contribution énergétique entre cependant en jeu, celle de la surface créée entre la phase  $B_{sol.}$  et la solution  $AB_{liq.}$ . La théorie de la capillarité décrit cette énergie  $\gamma$  proportionnelle à l'interface. Alors que  $\Delta G < 0$ , l'énergie d'interface est elle positive. En définissant une enthalpie libre volumique  $\Delta G_v$ , et en notant  $v$  et  $s$  les volume et surface d'un germe hypothétique, le bilan énergétique de la nucléation s'écrit donc :

$$\Delta G_{nucleation} = v \Delta G_v + s \gamma \quad (2.10)$$

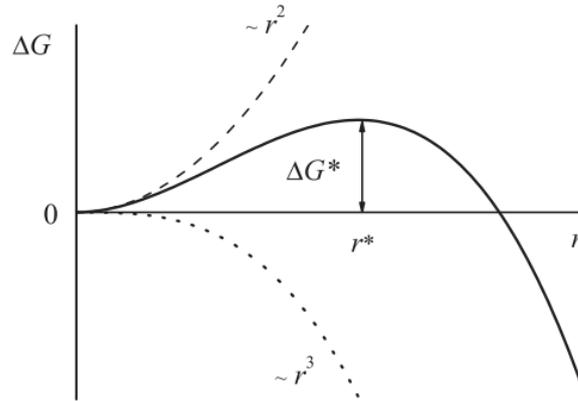
Dans le cas simplifié de germes sphériques de rayon  $r$  :

$$\Delta G_{nucleation} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2.11)$$

Un système thermodynamique tend à minimiser son enthalpie libre, notée  $\Delta G_{nucleation}$ . Or, les deux contributions sont de signes opposés figure 2.4 (cas d'un germe sphérique de rayon  $r$ ). L'enthalpie libre totale  $\Delta G$  et l'équilibre d'un germe dépend donc de son rapport  $s/v$ .

À l'initiation de la nucléation ( $r = 0$ ) la contribution énergétique positive de l'interface surpasse celle négative de  $\Delta G_v$ , la nucléation est donc défavorisée : le germe se re-dissout dans la phase liquide. Le *rayon critique* de nucléation  $r^*$  définit le rayon de germe à l'équilibre instable au-delà duquel l'énergie volumique gagnée par le germe dépasse l'énergie surfacique perdue. Lorsqu'un germe atteint  $r > r^*$  et donc que  $\Delta G$  diminue avec l'augmentation de  $r$ , il est énergétiquement favorisé et grandit : ce phénomène est appelé *croissance*.

$\Delta G_v$  dépend de la sursaturation (ou surfusion) définie partie 2.1.1.3. Plus la sursaturation est grande, plus  $\Delta G^*$  est grand (et plus  $r^*$  est faible). Autrement dit, plus la sursaturation



**Figure 2.4** – Bilan énergétique de la formation d'un germe sphérique de rayon  $r$  : la contribution surfacique ( $\propto r^2$ ) positive est en compétition avec la contribution volumique ( $\propto r^3$ ) négative. Reproduit à partir de [144].

est grande, plus le nombre de germes supercritiques est susceptible d'être grand. Le nombre de germes supercritiques peut ainsi être modélisé par une loi d'Arrhenius :

$$N_{r^*} = N_v \exp -\frac{\Delta G^*}{k_B T}. \quad (2.12)$$

D'après cette équation 2.12, la sursaturation contrôle donc le nombre de cristaux obtenus à la fin de la cristallisation. Le cas présenté ci-dessus correspond au cas hypothétique de la germination homogène dans une solution parfaite. Dans le cas réel, de nombreux sites et impuretés peuvent favoriser énergétiquement la nucléation. Les bords du contenant, l'interface liquide-gaz ou encore des particules en suspension dans la solution sont autant de sources potentielles de germination. La germination est alors dite hétérogène. Dans de nombreux systèmes la nucléation hétérogène est énergétiquement plus favorable que la nucléation homogène. La densité de germes hétérogènes participe donc également au nombre de cristaux obtenus à la fin de la cristallisation. Or, à volume de phase cristallisée donné, l'augmentation du nombre de cristaux entraîne une diminution de leur taille.

### 2.1.2.2 Croissance

Lors de la phase de croissance, le rayon critique d'un germe est dépassé et la force motrice favorise l'augmentation de son volume. Les atomes de  $B$  présents dans la solution  $AB_{liq.}$ , de concentration à l'interface  $x$ , sont d'abord adsorbés à la surface d'un cristal de  $B_{sol.}$ . Ils ont alors la possibilité de s'insérer dans la maille cristalline avec une énergie  $E_c$ . La désorption est aussi possible avec une énergie  $E_{des}$ . Le modèle simplifié de Volmer et Veber permet d'établir la vitesse de croissance d'un cristal individuel à température constante :

$$V = K x_s \exp^{-(E_c + E_{des})/k_B T} (x - x_s). \quad (2.13)$$

Le facteur  $K$  regroupe des paramètres statistiques liés au nombre de sites d'accueil à la surface du cristal et un facteur cinétique d'interaction moléculaire. Il apparaît dans l'équation 2.13 que la vitesse de croissance d'un cristal dépend de la concentration en soluté  $x$  à l'interface

cristal-liquide. La concentration  $x$  est d'autant plus grande que la concentration totale en soluté est grande mais elle dépend aussi des mécanismes de transport de matière jusqu'à l'interface. La loi de Fick décrit la diffusion  $j$  comme un flux de matière proportionnel à la force motrice de diffusion. Un modèle simplifié décrit la force motrice de diffusion comme le gradient de concentration  $\nabla x$ . La loi de Fick (1D) s'écrit alors :

$$j = -D\nabla\mu_{diffusion} \approx -D\nabla x. \quad (2.14)$$

Le coefficient de diffusion  $D$  augmente, en particulier, avec la température. La vitesse de croissance d'un cristal, décrite par l'équation 2.13, dépend donc de mécanismes de transport de matière et de transferts thermiques locaux. La dynamique des fluides et l'apport de matière à l'interface cristal-liquide sont des problèmes vastes et de nombreux modèles existent pour les décrire. Chaque procédé de croissance cristalline possède par ailleurs des dynamiques propres.

La phase de croissance cristalline n'empêche pas la nucléation simultanée de nouveaux cristaux. Les mécanismes conjugués de nucléation-croissance entraînent donc naturellement la formation d'une population de cristaux de tailles variées. Quand la surfusion est faible devant  $T_{eq}$ , la vitesse de croissance est constante et peut être décrite par l'équation :

$$V = V_0 \exp^{-(E_c)/k_B T_{eq}} \frac{\gamma a^2}{k_B T_{eq}^2} \Delta T. \quad (2.15)$$

Dans ce cas hypothétique, la distribution des tailles d'une population de cristaux en croissance évolue donc de manière uniforme.

### 2.1.2.3 Mûrissement d'Oswald

La relation de Gibbs-Thomson propose une relation entre le potentiel chimique d'une phase et son rayon de courbure. Dans le cas d'une phase sphérique de rayon  $r$  dans un liquide de volume molaire  $V_{liq}^m$ , cette relation s'écrit :

$$\mu(r) = \mu(\infty) + 2(\gamma/r)V_{liq}^m. \quad (2.16)$$

Cette relation implique que, dans le cas d'une croissance en solution, la limite de solubilité  $\alpha$  du soluté dépend de la taille de ses particules de rayon  $r$  :

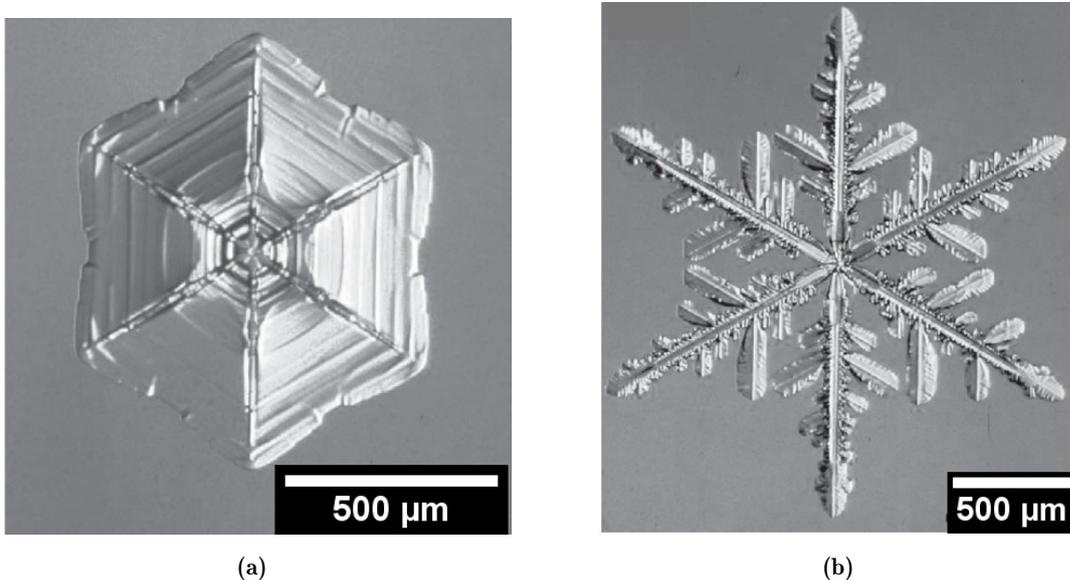
$$\alpha(r) = \alpha_0 \exp\left(\frac{2\gamma V_{sol}^m}{RT} \frac{1}{r}\right). \quad (2.17)$$

$\alpha_0$  désigne la limite de solubilité macroscopique ( $r = \text{inf}$ ),  $V_{sol}^m$  le volume molaire du solide et  $\gamma$  l'énergie interfaciale solide-liquide déjà introduite. La limite de solubilité d'une particule est donc plus grande quand  $r$  est petit : les petits cristaux ont tendance à se re-dissoudre pour nourrir les plus gros. C'est le mûrissement d'Oswald. À température constante, la distribution de tailles d'une population de petites particules tend donc à se resserrer vers ses grandes valeurs.

### 2.1.2.4 Morphologie des cristaux et défauts macroscopiques

Le cas simple de la sphère présenté jusqu'ici a été initialement développé pour décrire la nucléation d'une phase liquide au sein d'une phase gazeuse. Or, ces deux phases sont désordonnées. La transposition de ce modèle au cas de la formation d'une phase solide cristallisée

nécessite de prendre en compte la nature ordonnée du cristal lui conférant des propriétés particulières. La structure cristallographique présente une géométrie spécifique décrite par un réseau et ses symétries. Les anisotropies de la maille cristalline se traduisent énergétiquement par une énergie interfaciale spécifique aux différentes directions cristallographiques. Lors de la croissance, les différentes directions cristallographiques sont en concurrence et la direction la plus favorisée énergétiquement se développe plus rapidement comme l'indique la présence de  $\gamma$  dans l'équation 2.15. Le modèle de construction de Wulff propose des bases théoriques permettant de prédire la morphologie du cristal final. Ce modèle théorique est construit d'après des hypothèses impliquant des conditions de croissance proches de l'équilibre thermodynamique (vitesse de croissance infiniment lente notamment). En pratique, des morphologies très distinctes peuvent être obtenues à partir d'une même phase cristalline figure 2.5.



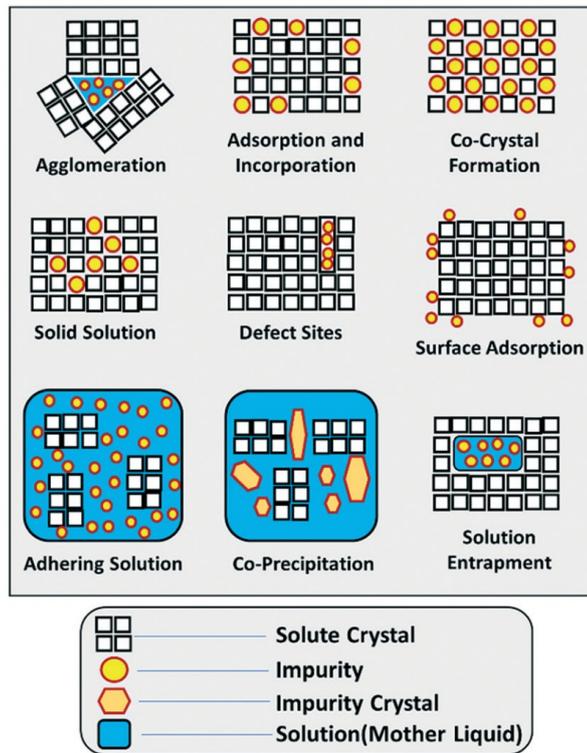
**Figure 2.5** – Flocons de neige naturels observés par microscopie optique : (a) Flocon de neige présentant une morphologie hexagonale; (b) Flocon de neige présentant une morphologie dendritique. Reproduit à partir de [144].

Le flocon de neige hexagonal figure 2.5a possède 6 branches formant des angles de  $60^\circ$  entre elles. L'espace entre les branches est également constitué de glace relativement uniforme. La structure cristalline hexagonale (échelle nanométrique) de la glace a influencé les directions de croissance et produit un cristal hexagonal (échelle macroscopique), en accord avec le modèle de Wulff. La morphologie de ce flocon de neige indiquerait donc qu'il a été formé à une température relativement proche de sa température de cristallisation (force motrice de cristallisation relativement faible).

Si la synthèse a lieu dans des conditions hors équilibre, de nombreux autres mécanismes peuvent entrer en jeu dans la détermination de la morphologie d'un cristal. Des perturbations lors de la croissance (gradient thermique ou de concentration, vibrations etc...) risquent de causer des instabilités de l'interface cristal-liquide (ou cristal-gaz). Selon leur intensité, ces instabilités peuvent entraîner une rugosité de la surface du cristal ou être à l'origine d'une modification radicale de sa morphologie. La formation de dendrite indique généralement une

croissance très rapide (= conditions extrêmement hors équilibre). La morphologie dendritique figure 2.5b en est un cas extrême. Six dendrites primaires séparées de  $60^\circ$  ont grandi à partir d'un germe commun. De nombreuses dendrites secondaires s'écartent ensuite des dendrites primaires, formant également des angles de  $60^\circ$ . La formation de dendrites géométriques est très courante. Elles sont en effet souvent décrites comme mono-cristalline et leur croissance est donc influencée par les mêmes phénomènes que ceux à l'origine du modèle de Wulff.

La croissance cristalline rapide à l'origine de la formation de dendrites peut également être à l'origine de nombreux autres défauts macroscopiques figure 2.6. L'inclusion de solvant (*Solution entrapment* en anglais) est un phénomène particulièrement courant lors d'une croissance cristalline en solution trop rapide [144].



**Figure 2.6** – Illustration des différents défauts macroscopiques pouvant apparaître lors du procédé de croissance cristalline en solution. Reproduit à partir de [145].

Un contrôle précis des mécanismes de transport de matière et de transfert thermique est nécessaire afin de limiter l'apparition de ces défauts macroscopiques.

### 2.1.2.5 Génération de défauts cristallins

La force motrice de cristallisation, définie à partir de l'enthalpie libre, fait abstraction de l'entropie dans les modèles présentés ici. De manière générale, le désordre statistique est d'autant plus grand que la température est élevée et que les réactions sont rapides ou ont lieu loin de l'équilibre (grande force motrice de cristallisation). Le désordre a donc tendance à s'accroître avec la température et avec la force motrice. Dans un cristal, le désordre statistique prend la forme de défauts chimiques ponctuels : lacunes, atomes (intrinsèques comme extrinsèques) sur des sites interstitiels ou en substitution.

Les procédés de cristallisation mettent en jeu des variations temporelles et spatiales de la température. Ces variations sont source de contraintes thermoélastiques capables de générer des défauts et des déformations au sein de la maille cristalline. La densité de dislocations augmente donc naturellement avec la rapidité des variations d'un gradient thermique par exemple.

### 2.1.3 Les paramètres clés du procédé de croissance cristalline

La composition initiale du mélange (équation 2.8) impacte directement la taille des cristaux, que ce soit par la densité de germes induits lors de la nucléation homogène (équation 2.12) ou par la vitesse de croissance (équation 2.13). Le mélange initial a un impact sur le transport de matière (équation 2.14) et donc sur la dynamique de croissance. Une concentration en soluté supérieure à la limite de solubilité est aussi une source potentielle de nucléation hétérogène.

Le contrôle de la température est un paramètre clé à de nombreuses étapes de la cristallisation en solution. La dissolution qui permet l'obtention d'une solution propice à la croissance et qui détermine l'éventuelle densité de germes hétérogènes, est thermiquement activée. La surfusion (2.9) influe sur la taille des cristaux par la nucléation homogène et par la vitesse de croissance (équation 2.15). Les variations spatiales de la température influent sur le transport de matière et peuvent favoriser une direction de croissance préférentielle.

Les variations temporelles de la température (notamment la vitesse de refroidissement) sont aussi des paramètres clés. Les durées de germination et de croissance ont un impact sur la taille des cristaux synthétisés et des phénomènes de mûrissement peuvent modifier la population (équation 2.17). Une variation rapide de la température lors de la croissance peut aussi être source de défauts cristallins. Enfin, les variations temporelles des gradients thermiques sont également une source potentielle de défauts.

Son formalisme dans la théorie classique n'est pas présenté ici par souci de concision mais la pression a un rôle important dans la cristallisation. Les pressions partielles aux interfaces liquide-gaz peuvent modifier les équilibres chimiques (les diagrammes de phases) et les températures de transition. La pression a aussi une influence sur l'évaporation qui modifie la composition du mélange et donc les équilibres. Elle peut (dé)favoriser l'apparition de certaines phases cristallines. Enfin, la pression modifie elle aussi les propriétés de transport de matière et de transfert thermique.

## 2.2 Préparation des échantillons

L'état de l'art partie 1.2.4 a montré que la qualité des précurseurs est critique et qu'elle influe sur les caractéristiques de hBN. Cette partie décrit les différents protocoles destinés à maximiser la pureté du milieu réactionnel. Elle présente ainsi les différentes étapes de synthèse de polyborazilène, la purification des creusets et des poudres ainsi que la préparation d'échantillons en atmosphère inerte.

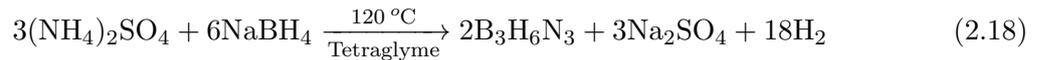
### 2.2.1 Synthèse de polyborazilène (PBN)

Les évolutions successives du procédé PDC appliqué à hBN, depuis la synthèse du précurseur borazine à la PBN et sa caractérisation puis au hBN sont présentées partie 1.2.4. Seul le protocole

de préparation de PBN pré-céramique est détaillé ici.

### 2.2.1.1 Synthèse de borazine

Plusieurs méthodes de synthèse de borazine existent [146]. La méthode utilisée est celle qui a été adaptée et optimisée au LMI durant les vingt dernières années [147], elle implique la réaction équation 2.18.



La synthèse est réalisée sous atmosphère inerte (argon) dans une rampe à vide. Au préalable, la verrerie et le sulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (160g, Sigma Aldrich pureté >99%) sont placés dans une étuve à 200 °C afin de favoriser la désorption de l'humidité éventuelle. La verrerie est installée selon le montage étanche figure 2.7.

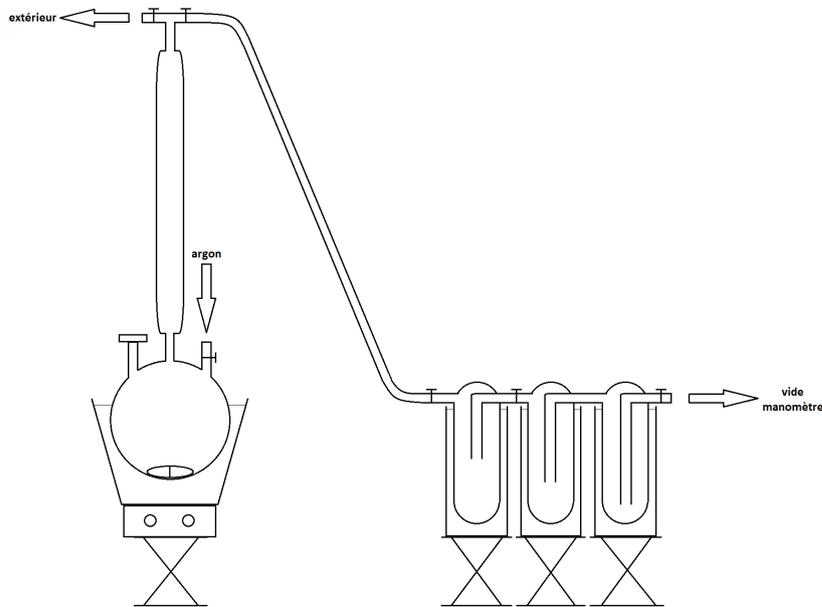


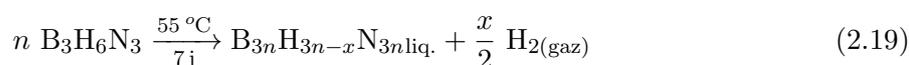
Figure 2.7 – Schéma du montage de synthèse de borazine.

Le chauffage du montage à l'aide d'un pistolet à air chaud et sous vide dynamique permet d'évacuer l'humidité résiduelle éventuellement accumulée lors du montage. 750 g de solvant tétraéthylène glycol diméthyléther (Sigma Aldrich, pureté >99%) sont introduits en premier dans le ballon. Le ballon (où a lieu la réaction) est maintenu sous agitation permanente et sa température est réglée à 45 °C. Le sulfate d'ammonium et  $\text{NaBH}_4$  (80 g, Sigma Aldrich pureté >96%) sont ensuite ajoutés, selon un ratio molaire de 2:1. La réaction (équation 2.18) commence après l'ajout des réactifs. La réaction est limitée par la pression, contrôlée manuellement. Le contrôle de la pression permet donc de maîtriser l'avancement de la réaction. Tout au long de la réaction, la borazine synthétisée (environ 25 g) se condense dans les 3 tubes Schlenk (voir figure 2.7) refroidis par de l'azote liquide (pièges à froid). Lorsque la réaction ne progresse plus, la pression n'augmente plus. Le ballon est alors progressivement chauffé pour favoriser l'avancement de la réaction (sans dépasser 130 °C).

À la fin de la synthèse, la borazine est répartie dans les 3 pièges à froid. Le composé borazine est très volatile à température ambiante et s'évapore rapidement. En réchauffant progressivement un piège à froid jusqu'à la température ambiante, il est donc distillé vers le piège à froid adjacent (dans le sens du vide dynamique). Les 3 pièges à froid sont ainsi vidés successivement. Le produit distillé est conservé à  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans un conteneur rempli d'argon.

### 2.2.1.2 Polycondensation et stabilisation de PBN

Pour la synthèse de hBN par traitement thermique HIP, le précurseur borazine doit être polycondensé à  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Afin d'éviter sa vaporisation totale lors du chauffage, une première étape de stabilisation en autoclave à basse température est nécessaire. Un autoclave instrumenté de la série 4790 de Parr Instrument Company (préparé par Equilabo) est utilisé. L'autoclave (capacité de 100 mL) est équipé d'un système de contrôle de la température et d'enregistrement de la pression. Les 25 g de borazine produits lors de la synthèse sont introduits dans l'autoclave, dont la température est maintenue à  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Au bout de 5 jours la pression atteint 45 bar. Le gaz contenu dans l'autoclave est alors relâché une première fois. L'autoclave est maintenu 2 jours de plus à  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durant les 7 jours, la réticulation de borazine libère de l' $\text{H}_2$  selon l'équation 2.19 ainsi que des composés réticulés de faible masse molaire. Le produit de la stabilisation de borazine est PBN et se présente sous forme d'un liquide peu réticulé (noté PBN55) d'aspect blanchâtre et légèrement visqueux.



PBN55 contient encore une grande quantité d'hydrogène et reste volatile à haute température. Ce composé est donc soumis à une première étape de polycondensation à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  sur une plaque chauffante sous atmosphère inerte pendant 2h dans une nacelle en alumine. Le produit de cette polycondensation (PBN200) est un solide blanchâtre.

La nacelle est ensuite transférée dans un four à tube puis chauffée à  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . L'échantillon est maintenu pendant 2h à  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  puis le four est refroidi en quelques heures (refroidissement naturel) jusqu'à la température ambiante. Le solide obtenu est légèrement jaunâtre, il est réduit en poudre manuellement par pilon et mortier. La poudre de PBN pré-céramique ainsi obtenue (notée simplement PBN) peut alors être stockée sous atmosphère inerte à température ambiante.

## 2.2.2 Préparation des poudres

### 2.2.2.1 Pré-traitements de purification

Un four environnemental à tube en alumine (Vecstar) figure 2.8 permet d'effectuer des traitements thermiques jusqu'à  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sous vide ( $\approx 10^{-2}$  mbar) ou sous atmosphère contrôlée à pression atmosphérique.

Les gaz disponibles sont le diazote, l'argon (pur ou mélangé avec 5% de  $\text{H}_2$ ) et l'ammoniac. Un débitmètre permet de contrôler manuellement le débit de gaz entrant. Le four à tube est maintenu en permanence sous atmosphère inerte. En utilisant un tube de transport hermétique, il est possible de transférer un échantillon de la boîte à gant jusqu'au four à tube (et inversement)



**Figure 2.8** – Four à tube (alumine) environnemental utilisé pour les traitements thermiques à pression atmosphérique jusqu'à 1400 °C.

en limitant au maximum le contact à l'air. L'introduction (ou l'extraction) de l'échantillon est effectuée à contre-courant d'un flux de gaz. Ce four est utilisé pour la synthèse de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et pour la purification des creusets et de la poudre de hBN commercial.

Les creusets et la poudre de hBN commercial sont systématiquement purifiés avant utilisation pour assurer un niveau minimal de contamination. Ce traitement est effectué à 1200 °C dans une nacelle en alumine, il est composé de deux étapes. Un premier palier de 2h à 1200 °C sous vide dynamique ( $\approx 10^{-2}$  mbar) permet la désorption des éventuels contaminants de l'environnement et du carbone de la poudre de hBN commercial. Cette première étape est directement suivie par un second palier de 2h à 1200 °C sous atmosphère réductrice (mélange  $\text{Ar}+\text{H}_2$ ). L'activité de l'hydrogène à haute température permet de réduire les traces d'oxygène dans la poudre de hBN commercial et les creusets en BN, et l'oxyde natif à la surface des creusets métalliques. La poudre de  $\text{Li}_3\text{N}$  (Sigma Aldrich pureté  $\geq 99,5\%$ ), est exclusivement stockée en boîte à gant et n'est pas purifiée par ailleurs.

Les manipulations d'échantillons et leur stockage sont effectués sous une atmosphère contrôlée et inerte afin de limiter au maximum l'exposition des différents éléments à l'environnement ambiant. Une boîte à gant Unilab de MBRAUM remplie d'Argon est utilisée. Les concentrations en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  de l'atmosphère sont contrôlées en permanence et maintenues inférieures à 0,1 ppm. Afin de réduire le risque de contamination, le matériel utilisé pour la préparation d'échantillons est systématiquement nettoyé et séché dans une étuve à 200 °C et ne sert qu'une fois.

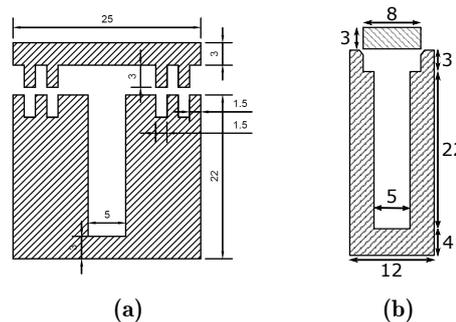
Les équipements de caractérisation des poudres ne permettent pas toujours de préparer et d'effectuer les mesures sous atmosphère inerte. Dans ce cas, les poudres sont transférées dans un flacon étanche et exposées à l'air au dernier moment.

Un intérêt particulier est accordé au suivi de masse lors de la préparation d'un échantillon et après son traitement thermique. Une balance est installée à cet effet dans la boîte à gant mais la régulation de la pression limite sa précision à quelques milligrammes près. Les mélanges de poudres sont réalisés par mortier et pilon jusqu'à l'obtention d'une poudre visuellement homogène. Pour la synthèse de hBN dans le four HIP, le mélange de poudres est introduit dans un creuset puis densifié par un pressage manuel.

### 2.2.2.2 Description des creusets

La température très élevée lors de la synthèse de hBN limite le choix du matériau pour la conception des creusets. Pour leur moindre coût, des creusets en céramique sont généralement utilisés, soit en graphite soit en BN fritté. Source potentielle de contamination, l'utilisation de creusets en graphite est exclue. Le hBN fritté est donc privilégié.

La géométrie accidentée figure 2.9a du couvercle du creuset en BN fritté et de son siège est conçue pour limiter les échanges avec l'environnement du four. Ces creusets en BN fritté ont été conçus par Y. Li et ont permis la synthèse de cristaux de hBN millimétriques [74].



**Figure 2.9** – Géométrie des creusets destinés à la synthèse dans les conditions HIP selon le matériau utilisé : (a) BN fritté; (b) Molybdène. Les cotes sont exprimées en mm.

Des creusets ont également été conçus en molybdène, métal qui présente une température de fusion supérieure à 2600 °C. À la différence de BN fritté, le molybdène est un métal très dur et difficile à usiner. Une géométrie simple figure 2.9b a donc été retenue pour la conception de creusets métalliques. Les creusets BN et Mo ont été conçus avec un volume interne identique de 433 mm<sup>3</sup>. Les creusets métalliques ont été produits à l'atelier de mécanique de l'UCBL. Une variante de ces creusets en molybdène a été préparée avec un couvercle usiné légèrement plus grand que son siège (+0,02 mm) afin d'assurer une fermeture étanche par sertissage.

## 2.3 Traitement thermique de synthèse

Le contrôle de la température et de ses évolutions temporelles et spatiales est crucial dans le procédé de cristallogénèse (voir partie 2.1). Un four de pressage isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Press*) est utilisé comme four de synthèse dans le cadre de notre synthèse de cristaux de hBN millimétriques [74, 116]. Ses caractéristiques sont détaillées dans cette partie 2.3.

### 2.3.1 Présentation du four HIP

L'équipement de traitement thermique HIP (QIH3 de l'entreprise ASEA) permet d'atteindre des températures élevées à haute pression avec des atmosphères inertes résumées tableau 2.1.

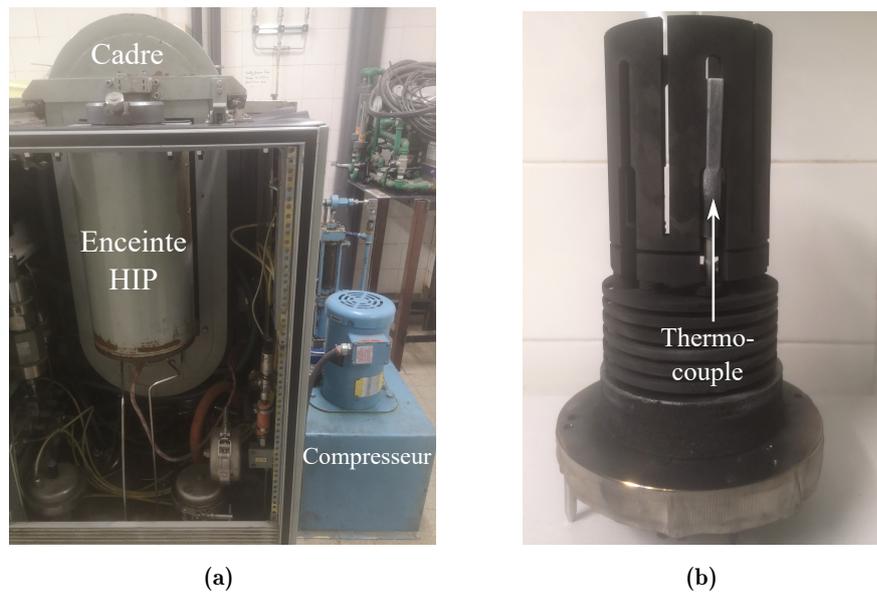
Tableau 2.1 – Caractéristiques nominales du four HIP.

Température maximale	Vitesse de chauffe	Pression	Gaz	Volume utile
2000 °C	Jusqu'à 100 °C/min	10 à 210 MPa	Ar ou N <sub>2</sub>	200 cm <sup>3</sup>

La pression est appliquée par un gaz, elle est donc isostatique. La pression de gaz est cruciale pour le transfert thermique entre le resistor et la zone de l'échantillon à traiter. Une pression trop faible limite le flux de chaleur issu du resistor et risque ainsi d'entraîner sa surchauffe ou sa rupture.

La durée maximale d'un traitement thermique dépend de la température programmée. Le risque de défaillance est en effet d'autant plus grand que la température est élevée. La température de 2000 °C ne peut notamment pas être maintenue plus de quelques minutes sans risque.

L'enceinte du réacteur HIP figure 2.10a est refroidie par une circulation d'eau. L'enceinte HIP (volume total de 5 L) est fermée sur sa partie supérieure par un couvercle permettant l'accès au four et l'introduction des échantillons. Un cadre massif entoure l'enceinte et le couvercle afin d'assurer leur fermeture étanche et le compresseur assure la compression du gaz. La température et la pression élevées font de l'étanchéité de l'enceinte un paramètre critique.

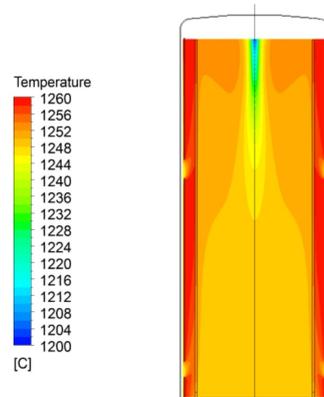


**Figure 2.10** – Photographies d'éléments du four HIP : (a) Vue de l'extérieur de l'équipement HIP; (b) Élément chauffant en graphite.

Le resistor cylindrique figure 2.10b est l'élément chauffant placé au sein de l'enceinte HIP. Lors d'un traitement thermique, l'échantillon est placé au centre de l'élément chauffant qui présente un volume utile de 200 cm<sup>3</sup>. Un thermocouple placé au plus près de l'élément chauffant permet le contrôle de la température. Un second thermocouple de sécurité est placé diamétralement opposé au thermocouple de contrôle (non visible figure 2.10b).

La température très élevée des conditions HIP nécessite la prise en compte des transferts de chaleur diffusifs, radiatifs et convectifs dans une phase de gaz comprimée. La température du

resistor est mesurée par un thermocouple, mais sa distribution spatiale dans le réacteur n'est donc pas évidente. La modélisation figure 2.11 permet d'estimer la distribution de température à l'intérieur du réacteur, à l'état stationnaire et aux alentours de 1200 °C [148].



**Figure 2.11** – Modélisation de la distribution de température dans le réacteur HIP à l'état stationnaire. Reproduit à partir de [148].

Ce modèle montre qu'à l'équilibre, la température est relativement homogène dans la partie basse et centrale du réacteur. Une zone plus froide est attendue dans la partie supérieure. Lors des phases transitoires, des effets thermiques dus à la compression (ou la détente) du gaz s'ajoutent. La distribution précise de la température lors des phases transitoires de chauffage et de refroidissement n'est donc pas clairement connue.

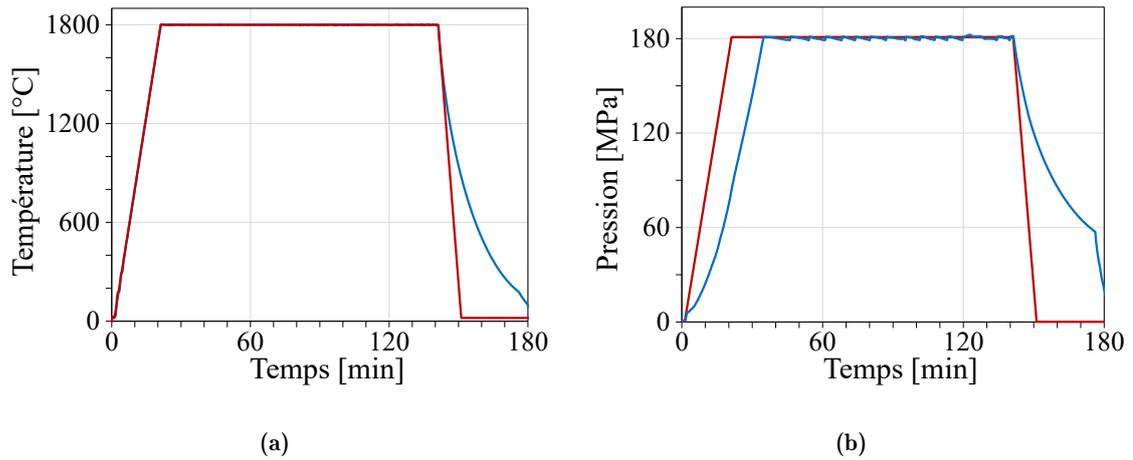
Le volume interne d'un creuset (0.43 cm<sup>3</sup>) est très faible comparé au volume utile de l'élément chauffant (200 cm<sup>3</sup>). L'homogénéité de la température modélisée permet donc de considérer la température homogène au sein du creuset.

### 2.3.2 Paramètres de contrôle et régulation

Le réacteur HIP utilisé n'est pas conçu pour le transfert hermétique d'échantillon. Après l'introduction de l'échantillon, l'enceinte remplie d'air est rapidement fermée. Un cycle de purge est alors effectué : une pompe permet de faire le vide dans l'enceinte (jusqu'à environ 20 mbar) puis le gaz utilisé pour le traitement thermique (Ar ou N<sub>2</sub>) est introduit jusqu'à atteindre une pression d'environ 1 MPa. Ce cycle de purge est répété trois fois avant le début du traitement thermique pour assurer une dilution efficace de l'air résiduel.

Le cycle de traitement thermique figure 2.12 correspond au procédé de synthèse partie 1.2.4.4 avec un palier de 2h. Ce procédé prévoit d'atteindre les paliers de température (1800 °C) et de pression (180 MPa) de manière simultanée. La température mesurée suit fidèlement la consigne de température figure 2.12a.

Un écart est mesuré entre la consigne de pression et la pression effective figure 2.12b. Le retard de la pression atteint généralement environ 15 min, comme dans cet exemple. L'écart entre la pression mesurée et la consigne dépend de la rampe prévue, de la valeur finale, de l'étanchéité de l'enceinte ou encore de la pression initiale dans la bouteille de gaz. Aussi, la pression n'est pas toujours stable à haute température. Un défaut d'étanchéité entraîne la compensation des

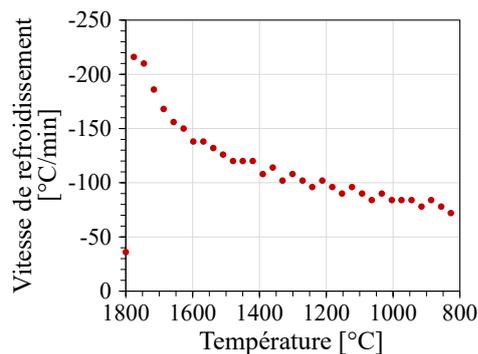


**Figure 2.12** – Évolution temporelle de (a) la température et de (b) la pression lors d'un traitement thermique HIP. Les consignes sont représentées par une courbe rouge, les valeurs mesurées par une courbe bleue.

pertes par le compresseur. Ces légères pertes et compensations pourraient être source de faibles instabilités. Elles sont notamment visibles sur la mesure de pression lors du palier (en bleu figure 2.12b).

Dans l'exemple figure 2.12, les consignes de température et de pression sont fixées à respectivement  $20\text{ °C}$  et  $P_{atm}$  dès la fin du palier (2h). L'enceinte HIP est maintenue fermée (pas d'échappement du gaz) et elle est laissée à son refroidissement naturel (aucune puissance n'est envoyée au résistor).

Le refroidissement naturel de l'enceinte HIP figure 2.13 est dépendant de la température. Initialement très rapide ( $-220\text{ °C/min}$  à  $1800\text{ °C}$ ), la vitesse de refroidissement diminue progressivement avec la température ( $-70\text{ °C/min}$  à  $800\text{ °C}$ ).



**Figure 2.13** – Vitesse de refroidissement (naturel) de l'enceinte HIP, calculée à partir de la mesure de température par le thermocouple de contrôle (intervalle de 10 s), en fonction de la température.

La détente thermique du gaz se produit simultanément. Le gaz est évacué lorsque la température a suffisamment diminué. L'évacuation du gaz est indiquée par la rupture de pente à 175 min de la mesure de pression figure 2.12b. La détente du gaz entraîne un refroidissement jusqu'à température ambiante. L'enceinte HIP peut alors être ouverte afin de récupérer l'échantillon.

### 2.4 Méthodes de caractérisation

De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées pour suivre l'état du mélange à différents moments de la synthèse. Ces techniques peuvent renseigner sur les phases en présence, la microstructure ou sur les propriétés d'un produit. Elles sont autant d'indices permettant d'appréhender le mécanisme global de la croissance cristalline. Cette partie présente les différentes techniques de caractérisation et les équipements utilisés. Dans un premier temps, elle détaille un protocole de séparation des cristaux pour leur caractérisation individuelle.

#### 2.4.1 Séparation des cristaux pour caractérisation individuelle

La caractérisation des cristaux nécessite de pouvoir les manipuler individuellement. Un protocole a été développé dans ce but durant les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, il permet la dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  entourant les cristaux de hBN.

Le protocole retenu après optimisation (voir partie 3.1.2) se déroule en six étapes :

1. Préparation d'un bécher contenant de l'eau distillée à 90 °C;
2. Introduction d'un morceau de lingot dans le bécher;
3. Introduction du bécher dans un bain à ultrason à 90 °C pendant 20 min;
4. Filtration du contenu du bécher à l'aide d'un filtre fritté et d'une trompe à eau;
5. Transfert des cristaux séparés vers une boîte de Pétri à l'aide d'éthanol;
6. Évaporation de l'éthanol.

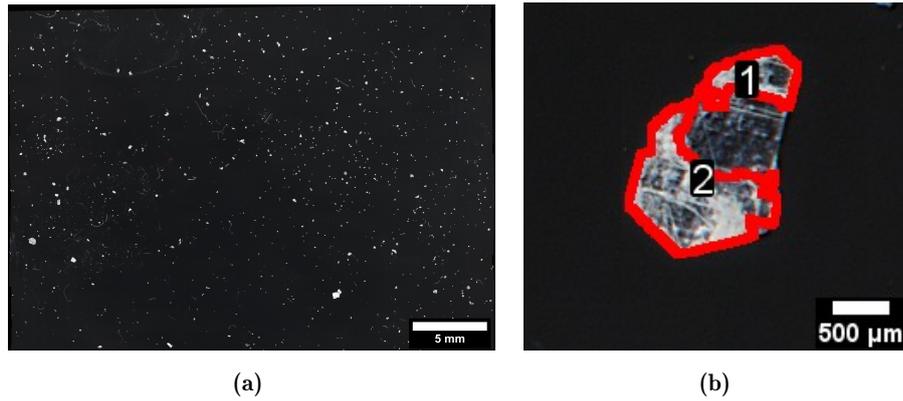
Le bain à ultrasons et le chauffage favorisent la dissolution et la séparation des cristaux. Après évaporation de l'éthanol à l'étape 6, les cristaux peuvent être manipulés individuellement. Ce traitement est donc systématiquement appliqué avant caractérisation des cristaux de hBN.

#### 2.4.2 Mesure des distributions statistiques par analyse d'images

Les cristaux de hBN récupérés dans une boîte de Petri après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figure 2.14a sont très dispersés. Une population de cristaux de hBN présentant des tailles très diverses est visible en blanc sur l'image. Cette image contient toute l'information nécessaire à l'étude de la distribution statistique des tailles des cristaux de hBN. Elle a été acquise par le microscope numérique Hirox RH2000 utilisé avec son objectif binoculaire (MXB-2016Z x160) équipé d'un diffuseur de lumière (avec éclairage semi-annulaire) et paramétré en mode cartographie pour obtenir des images de résolution micrométrique (4  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ ) à grande échelle. L'optique utilisée et l'utilisation d'un diffuseur de lumière sont critiques pour maximiser le contraste entre les cristaux de hBN et le reste de l'image (fond noir).

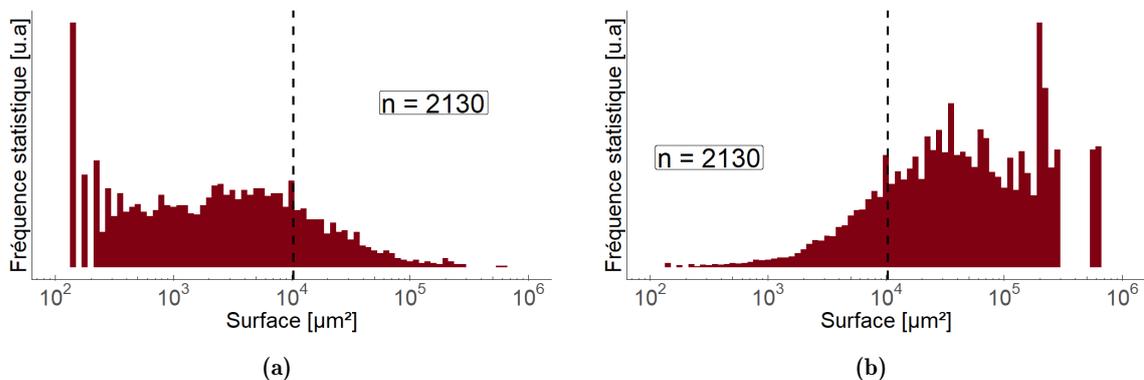
Cette image est convertie en nuances de gris et un seuillage permet de séparer les cristaux blancs du fond noir (logiciel ImageJ). Un procédé algorithmique d'érosion/dilatation est ensuite appliqué, qui supprime notamment les objets présentant une surface inférieure à 100  $\mu\text{m}^2$ .

Les cristaux de hBN de grande taille sont souvent transparents alors que leur contour diffuse la lumière et apparaît blanc. Un procédé de remplissage est donc utilisé pour remplir ces cristaux et ainsi corriger les erreurs de l'analyse d'image. Le cristal millimétrique figure 2.14b présente deux zones apparaissant plutôt blanchâtres (diffusion de la lumière) séparées par une



**Figure 2.14** – Analyse d’images pour la mesure de distribution de tailles : (a) Image brute de microscopie optique numérique obtenue par cartographie à grande échelle; (b) Exemple d’un cristal transparent mal analysé : les zones 1 et 2 détournées en rouge indiquent les zones analysées comme un cristal indépendant, la zone non détournée n’est pas comptabilisée par l’analyse d’image.

zone transparente (absence de diffusion). L’analyse d’image considère la zone transparente comme appartenant au fond noir, et les deux zones blanchâtres comme deux cristaux de hBN indépendants. Le cristal figure 2.14b sera donc intégré à la population comme deux sous-cristaux de plus petites surfaces. Les plus gros cristaux de hBN peuvent donc être parfois mal interprétés et leur taille est alors sous-estimée. Néanmoins, si cette erreur d’analyse n’est pas systématique, alors le très grand nombre de cristaux peut limiter l’impact de ces erreurs sur la représentation statistique figure 2.15.



**Figure 2.15** – Exemple d’une distribution de tailles mesurée par analyse d’images et représentée par des histogrammes : (a) Histogramme de la distribution; (b) Histogramme pondéré par la surface. Les pointillés noirs représentent la moyenne pondérée de la distribution.

Chaque classe statistique (un baton de l’histogramme figure 2.15a) présente une largeur fixée à  $0.05 \mu\text{m}^2$ . Une classe statistique  $a_i$  d’effectif  $n_i$  possède une fréquence statistique  $f_i$  telle que :  $f_i = \frac{n_i}{n}$ . L’effectif total de la distribution  $n$  est indiqué sur la figure. La moyenne indiquée par le trait noir en pointillés est la moyenne pondérée de la distribution :  $\langle \text{Surface} \rangle = \frac{\sum_{k=1}^n S_k}{n}$ , où  $S_k$  désigne la surface d’un individu et non d’une classe. Dans cette représentation, chaque individu (cristal) a le même poids statistique. Cette représentation ne rend ainsi pas compte de la quantité de matière.

Le même échantillon statistique est représenté figure 2.15b, mais chaque classe statistique  $y$  est pondérée par sa surface (poids statistique)  $S_i$ . Dans cette représentation pondérée, la fréquence statistique  $f_i$  d'une classe statistique  $a_i$  d'effectif  $n_i$  s'écrit :  $f_i = \frac{n_i S_i}{\sum_j n_j S_j}$ . Par souci de simplicité, la valeur de  $S_i$  est décrite ici comme une valeur de surface unique commune à sa classe statistique  $a_i$ . Le logiciel utilisé tient en réalité compte de la multiplicité des surfaces au sein d'une classe pour définir les valeurs des  $S_i$  par une méthode d'interpolation numérique (estimation par noyau ou méthode de Parzen-Rosenblatt). L'histogramme pondéré figure 2.15b renforce la contribution des cristaux de grande taille et est plus représentatif de la quantité de matière. C'est cette représentation qui est donc préférée dans ce manuscrit.

### 2.4.3 Techniques d'imagerie et de caractérisation micro-structurale

Le microscope optique (MO) Olympus BX60 est utilisé pour l'observation et la sélection des cristaux de hBN individuels.

Le microscope électronique à balayage (MEB) FEG-SUPRA Zeiss 55VP est utilisé à une tension d'accélération de 1 kV et une distance de travail entre 3 mm et 5 mm en détection des électrons secondaires. Il permet l'étude de la morphologie des cristaux individuels et des défauts macroscopiques à leur surface, jusqu'à l'échelle sub-micrométrique. Grâce à sa relativement grande profondeur de champ le MEB est aussi capable d'observer, à faible grossissement, des structures de plusieurs centaines de microns. Il est donc utilisé à différentes échelles pour l'observation d'échantillons, avant et après synthèse. Les mesures de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX pour *Energy Dispersive X-ray spectroscopy*, voir partie 2.4.4 ci-après) ont également été réalisées sur ce microscope.

La micro-tomographie aux rayons X est une technique d'imagerie permettant la visualisation 3D d'un échantillon et de sa micro-structure interne (en volume). La méthode consiste à reconstituer une image volumique à partir de radiographies X successives, enregistrées lors de la rotation du volume imagé sur  $360^\circ$ . Le contraste ainsi mesuré dépend du coefficient d'absorption du matériau et permet donc de distinguer les différentes phases. Ce contraste permet notamment de mesurer les proportions volumiques de chaque phase par analyse d'images. Cette mesure a été réalisée sur plusieurs sous-volumes parallélépipédiques du volume total scanné. Chaque sous-volume est sélectionné de sorte à être entièrement inclus dans le lingot et son contraste est moyenné sur l'ensemble du sous-volume. La variabilité entre les mesures de ces sous-volumes est de quelques % et la valeur moyenne est retenue. La proportion mesurée dépend aussi du choix (manuel) du seuil de contraste entre les phases. Ce choix est effectué pour chaque analyse d'images selon la même méthodologie.

Les images de tomographie aux rayons X présentées dans ce manuscrit ont été enregistrées avec le tomographe *EasyTom Nano* de la société Rx Solutions (Chavanod, France). Le tomographe est équipé d'une source en  $\text{LaB}_6$  utilisée à une tension de 60 kV et avec une intensité de 130  $\mu\text{A}$ . Les images ont été enregistrées par un capteur CCD (Hamamatsu) avec un temps de pose de 0.2 s. Lors de la rotation continue de l'échantillon sur  $360^\circ$ , environ 3000 projections ont été collectées (15 min d'acquisition). La taille d'un voxel est de 3,5  $\mu\text{m}$ .

Le logiciel libre ImageJ a été utilisé pour tous les traitements d'images de microscopie et de tomographie aux rayons X.

#### 2.4.4 Analyses chimiques, thermiques et structurales

La diffraction des rayons X (DRX) est sensible à la structure cristallographique des phases cristallines au sein d'une poudre ou d'un échantillon polycristallin. La DRX permet donc d'identifier un matériau, à condition qu'il soit cristallin. Un diffractogramme de DRX poudre peut être calculé théoriquement et des méthodes numériques d'affinement permettent de suivre précisément les évolutions des phases en présence. Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, une telle précision n'est pas indispensable et la base de donnée JCPDS est utilisée pour l'identification et l'indexation des pics de diffraction. Les diffractogrammes ont été enregistrés sur un équipement Bruker D8 Advance (géométrie  $\theta$ - $\theta$ ), utilisant la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) et un filtre de la raie  $K_{\beta}$  au nickel.

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) permet de quantifier in situ les pertes de masses d'un échantillon lors d'un traitement thermique. L'utilisation d'une référence dont la calorimétrie est connue permet la mesure de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry* en anglais). La DSC permet d'identifier le caractère endo- ou exo- thermique des réactions chimiques et physiques, et de le quantifier. Les mesures ont été réalisées à la Plateforme Lyonnaise d'Analyse Thermique par R. Chiriac et F. Toche, sur un équipement TGA/DSC3+ de Mettler-Toledo. Les mesures ATG et DSC sont effectuées à pression atmosphérique avec un balayage de gaz  $N_2$  (50 mL/min) de 30 °C à 1500 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. L'échantillon à mesurer est préparé en boîte à gant : environ 15 mg de poudre sont introduits dans un creuset en alumine ou en platine fermé par un couvercle percé. L'échantillon est rapidement introduit dans l'équipement après sa sortie de BAG. Il est donc légèrement exposé à l'air lors de son introduction.

La spectroscopie Raman rend compte de la qualité cristalline de hBN. Cette méthode de caractérisation et son application à hBN sont introduites partie 1.3. Les mesures de Raman ont été réalisées au Centre Commun de Microspectrométrie Optiques vibrationnelles (CECOMO) sur le spectromètre Aramis de Horiba Jobin-Yvon avec un laser bleu (Cobolt 473 nm).

L'EDX étudie l'émission de rayons X d'atomes irradiés par des électrons. L'intensité et la longueur d'onde de cette émission dépendent de leur numéro atomique, et sont d'autant plus grandes que ce numéro est grand. Cette technique ne détecte pas les atomes dont le numéro atomique est inférieur à  $Z=5$ , elle détecte donc le bore mais est insensible au lithium ( $Z=3$ ). Peu précise pour détecter les éléments légers, cette technique ne permet pas de mesurer quantitativement les proportions de B,C,N et O au sein des échantillons étudiés. Elle peut néanmoins détecter leur présence. Intégrée à un MEB, cette technique permet des mesures locales. Les mesures ont été réalisées avec une excitation à 10 keV.

#### 2.4.5 Suivi réactionnel thermomécanique in situ par DRXDA

Un suivi de réaction in-situ à haute pression a été réalisé au synchrotron européen ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble - France) dans le cadre d'un travail préliminaire à une candidature, qui n'a finalement pas été retenue. Ce suivi réactionnel a été réalisé sur la ligne de lumière *ID27* spécialisée dans les mesures de diffraction des rayons X à haute pression, par G. Garbarino, M. Mezouar et H. Muhammad. Les conditions de haute pression sont appliquées par une presse Paris-Edimbourg, spécialement développée afin de permettre le

passage d'un faisceau de rayons X. La presse Paris-Edimbourg permet d'atteindre des conditions de pression et de température proches de celles du procédé HPHT décrit partie 1.2.3. Afin de se rapprocher des conditions de synthèse par HIP (pression de 180 MPa), la presse Paris-Edimbourg a été réglée au plus proche de sa pression minimale, à 480 MPa. La pression est réglée avant le début du chauffage et elle est maintenue constante durant toute la durée du suivi réactionnel.

Le suivi réactionnel est effectué par diffraction des rayons X (synchrotron) à dispersion angulaire (DRXDA). La méthode de DRXDA utilise un détecteur fixe (Eiger 2 CdTe et fentes de Soler) pour obtenir une figure de diffraction semblable à celle obtenue en DRX poudre mais avec un temps d'acquisition très court. La mesure de DRXDA nécessite un faisceau de rayons X très intense et monochromatique. Le faisceau de rayons X extrêmement intense produit par l'ESRF est donc préalablement filtré afin de produire un faisceau monochromatique de longueur d'onde 0.6199 Å (calibrée avec la transition K-edge du molybdène). Les mesures ont été réalisées tout au long du chauffage, jusqu'à 2300 °C. Les conditions expérimentales n'ont cependant pas permis de réaliser des mesures de diffraction à intervalle régulier sur toute la plage de température.

### 2.4.6 Cathodoluminescence

Les mesures de CL (voir partie 1.3) ont été réalisées sur un montage expérimental figure 2.16 à l'Institut Lumière Matière (Lyon, UCBL) [149, 150].

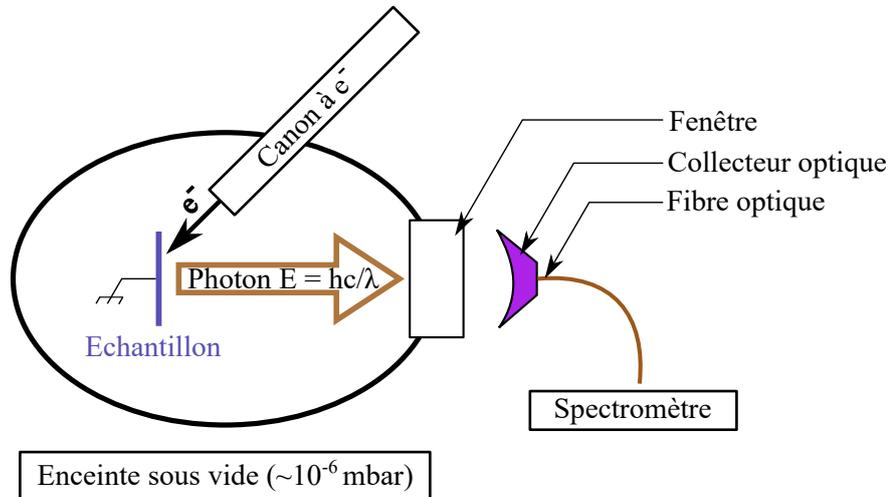


Figure 2.16 – Schéma du montage expérimental de cathodoluminescence.

L'excitation en CL est induite par un faisceau d'électrons qui ne se propage pas dans l'air. La chambre de CL est donc maintenue sous un vide de  $1.10^{-6}$  mbar à  $3.10^{-6}$  mbar. Le faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons qui n'est pas finement corrigé ni contrôlé. Contrairement à un MEB, il ne permet donc pas d'obtenir une résolution spatiale du signal de CL. Ainsi, le diamètre du faisceau d'électrons sur l'échantillon est de l'ordre du millimètre. L'échantillon luminescent excité par le faisceau d'électrons émet de la lumière dont une partie est récupérée par un collecteur optique. Le collecteur optique est composé d'une lentille et d'un miroir. Le diamètre du faisceau d'électrons sur l'échantillon coïncide avec le diamètre du foyer image du collecteur optique. Une caméra optique (non renseignée figure 2.16) permet le

positionnement de l'échantillon et le réglage manuel des deux foyers (faisceau d'électrons incident et foyer du collecteur optique). La lumière collectée par le système optique est ensuite transmise à un spectromètre (ANDOR Shamrock163) couplé à une caméra CCD (ANDOR Newton 920).

La longueur d'onde d'émission intrinsèque de hBN dans l'UV lointain (215 nm) n'est pas une longueur d'onde usuelle et les différents composants du système expérimental de CL ne sont pas calibrés dans ce domaine spectral. Pour utiliser le système expérimental, il a donc été nécessaire de procéder à sa calibration dans l'UV. Le système a été démonté et l'échantillon a été remplacé par une lampe (deutérium et halogène) avec un spectre d'émission calibré dans l'UV et le visible. La comparaison du spectre mesuré au spectre d'émission calibré de la lampe permet d'obtenir la réponse totale du système (fenêtre + collecteur + fibre optique + spectromètre) en fonction de la longueur d'onde. L'inverse de cette réponse figure 2.17 correspond à la correction à apporter à une mesure de CL. Le signal est particulièrement atténué dans le domaine 200 nm-250 nm. Tous les spectres présentés dans ce manuscrit ont donc été corrigés à partir de la fonction de correction figure 2.17.

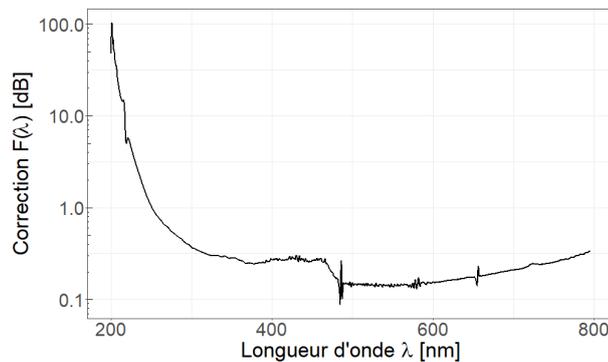


Figure 2.17 – Fonction de correction appliquée aux mesures de CL.

Le tableau 2.2 présente les paramètres généralement utilisés pour l'acquisition des spectres de CL. Les réglages du canon à électrons permettent de contrôler le flux et l'énergie des électrons incidents à la surface de l'échantillon. Le pilotage en tension de la source (cathode chaude) permet de contrôler son courant et donc le flux d'électrons à la sortie du canon. À 1,4 V, le courant du faisceau mesuré varie autour de 20  $\mu\text{A}$  (entre 15  $\mu\text{A}$  et 25  $\mu\text{A}$ ). Ces fluctuations peuvent entraîner de légères fluctuations du signal mesuré en CL. La densité de courant à la surface de l'échantillon pour un faisceau focalisé de rayon 1 mm est donc de l'ordre de 10  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ . La tension d'accélération détermine l'énergie des électrons incidents et donc indirectement l'intensité de la luminescence. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Tableau 2.2 – Paramètres usuels du système de cathodoluminescence.

Canon à électrons		Spectromètre		
Tension source	Tension d'accélération	Temps d'acquisition	Accumulations	Réseau
1.4 V	15 kV	0,2 s	5	150 $\text{mm}^{-1}$

Les mesures de cathodoluminescence partie 3.4.4 ont été réalisées à température ambiante

par nos collaborateurs du GEMaC et de l'ONERA. Leur système de CL est intégré dans un MEB [151, 152] et implique donc un faisceau d'électrons focalisé à l'échelle nanométrique. Néanmoins, la densité de courant à la surface de l'échantillon (environ  $30 \text{ pA/nm}^2$  [153]) est du même ordre de grandeur que celle induite dans le système de CL expérimental figure 2.16.

### Conclusion

Ce chapitre a introduit les outils expérimentaux utilisés dans le cadre de l'étude de la croissance de cristaux de hBN millimétriques. L'introduction à la théorie classique de la croissance cristalline en solution a mis en avant les paramètres clés du procédé de cristallogénèse. La composition et l'état du milieu réactionnel détermine les équilibres thermodynamiques ainsi que les mécanismes de nucléation et de croissance. La température influe sur le milieu réactionnel mais aussi sur la cinétique des réactions par ses variations temporelles et spatiales. Le rôle de la pression n'a pas été formellement introduit mais la pression est cependant susceptible de modifier les équilibres thermodynamiques ainsi que l'état du milieu réactionnel (notamment par son rôle dans le phénomène d'évaporation).

Ce chapitre a également décrit les protocoles de préparation d'échantillons. Une attention particulière a été accordée aux précautions prises permettant d'assurer une contamination minimale. Ces précautions incluent le maintien permanent de tous les réactifs dans une atmosphère inerte, y compris lors de transferts, et la purification de tout élément exposé à l'air le cas échéant.

L'équipement de traitement thermique HIP utilisé pour la cristallogénèse de hBN a ensuite été présenté. Il permet d'atteindre des conditions de pression isostatique et de température élevées. Le réacteur HIP permet notamment des variations rapides de ces conditions, lors du chauffage comme lors du refroidissement.

Enfin, les différents équipements de caractérisation utilisés ont été introduits. Les techniques de caractérisation permettent l'étude de la nature chimique d'un échantillon, l'observation de sa morphologie et de sa (micro-)structure. En particulier, l'analyse thermique et la diffraction des rayons X synchrotron sont des méthodes de caractérisation *in situ*. Elles permettant donc le suivi des évolutions temporelles d'un échantillon. La spectroscopie Raman et de cathodoluminescence sont utilisées pour étudier spécifiquement les propriétés des cristaux de hBN.

# 3

## Vers un système réactionnel maîtrisé

### Sommaire

---

<b>3.1 Étude du procédé dual PDC-HIP</b> . . . . .	<b>76</b>
3.1.1 Caractérisation du précurseur précéramique . . . . .	76
3.1.2 Caractérisation du lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP . . . . .	78
3.1.3 Analyse thermique du précurseur précéramique . . . . .	81
3.1.4 Suivi réactionnel thermomécanique in situ du précurseur précéramique . . . . .	82
<b>3.2 Étude du comportement de <math>\text{Li}_3\text{BN}_2</math> en température</b> . . . . .	<b>87</b>
3.2.1 Synthèse de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	87
3.2.2 Analyse thermique de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	88
3.2.3 Analyse des résidus de traitements thermiques de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	89
3.2.4 Conclusion partielle sur le rôle de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ dans la formation de hBN . . . . .	91
<b>3.3 Étude du système <math>\text{Li}_3\text{BN}_2</math>-BN en conditions HIP</b> . . . . .	<b>91</b>
3.3.1 Étude du comportement de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ seul en conditions HIP . . . . .	92
3.3.2 Influence de la pression sur le système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN en conditions HIP . . . . .	94
3.3.3 Contrôle des réactions $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN par un système fermé et simplifié . . . . .	96
<b>3.4 Étude des propriétés optiques des cristaux de hBN</b> . . . . .	<b>100</b>
3.4.1 Étude de la réponse Raman des cristaux de hBN . . . . .	101
3.4.2 Influence d'une éventuelle contamination environnementale sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN . . . . .	102
3.4.3 Influence de la composition du système réactionnel sur les propriétés de CL . . . . .	106
3.4.4 Vers la quantification des défauts de hBN . . . . .	108
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>110</b>

---

Le chapitre bibliographique a montré que le procédé combinant la voie PDC au procédé de traitement thermique HIP (PDC-HIP) permet la production de cristaux de hBN de taille millimétrique. Ces cristaux ont démontré une grande qualité structurale et des propriétés optiques intéressantes. Ces caractéristiques se sont avérées équivalentes à celle des cristaux de hBN produits par les procédés APHT et HPHT. L'étude du comportement du milieu réactionnel à haute température pour expliquer les mécanismes de croissance des cristaux n'a cependant pas été entreprise.

Ce chapitre propose d'étudier les mécanismes à l'origine de la formation de hBN à haute température lors de la synthèse duale PDC-HIP. Dans une première partie, la caractérisation d'un échantillon préparé par le procédé dual PDC-HIP démontre la présence du composé  $Li_3BN_2$ . Des suivis réactionnels *in situ* identifient ensuite le rôle crucial de  $Li_3BN_2$  dans la formation de hBN. Le comportement à haute température et à pression atmosphérique de ce composé est donc étudié en deuxième partie. Les conclusions de ces études sont utilisées, dans une troisième partie, pour appréhender le rôle de  $Li_3BN_2$  dans la formation de hBN à haute température et sous pression de gaz isostatique. Ces résultats permettent l'établissement d'un nouveau protocole de synthèse maîtrisé. Les propriétés optiques des cristaux de hBN synthétisés par ce nouveau protocole sont analysées dans la dernière partie. Des variations de ce protocole sont également proposées afin de contrôler une éventuelle contamination causée par une pollution environnementale au carbone ou par une pollution des précurseurs.

### 3.1 Étude du procédé dual PDC-HIP

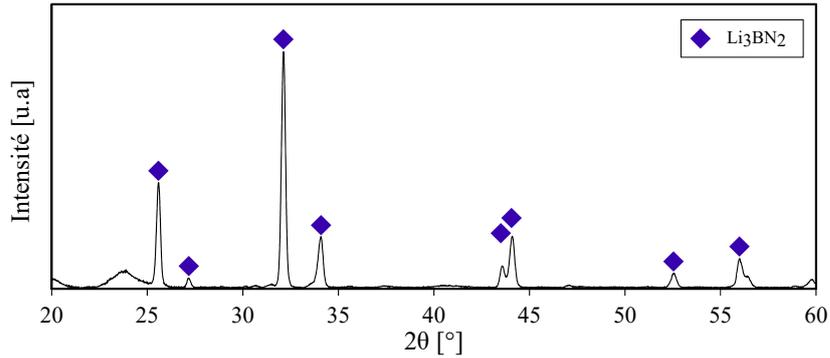
Le procédé dual PDC-HIP présenté partie 1.2.4 est issu du travail de thèse de Yangdi Li [116]. Cette première partie étudie un échantillon reproduit à partir du procédé de synthèse dual PDC-HIP, et à différentes étapes de ce procédé. Cette partie s'intéresse d'abord à la caractérisation du précurseur pré-céramique utilisé lors de la synthèse PDC-HIP.

#### 3.1.1 Caractérisation du précurseur précéramique

Avant d'analyser le produit de la synthèse PDC-HIP, il est nécessaire d'étudier le précurseur utilisé dans le cadre de cette synthèse. Ce précurseur est une poudre pré-céramique produite à partir d'un mélange PBN55 + 36 wt%  $Li_3N$  stabilisé par un traitement thermique à 650 °C pendant 2h sous atmosphère inerte (voir partie 2.2). Cette poudre pré-céramique est caractérisée par diffraction des rayons X figure 3.1.

Ce diffractogramme présente uniquement les pics associés à la phase  $Li_3BN_2$  quadratique (JCPDS 01-080-2274). La structure amorphe de PBN n'apparaît pas en DRX. Le composé  $Li_3N$  n'apparaît pas non plus sur ce diffractogramme.  $Li_3N$  est pourtant un composé cristallin. L'absence de pic associé à  $Li_3N$  sur ce diffractogramme indique donc qu'il aurait été consommé durant le prétraitement de stabilisation du mélange PBN55 + 36 wt%  $Li_3N$  à 650 °C. Une réaction totale de  $Li_3N$  avec PBN pour former  $Li_3BN_2$  aurait donc eu lieu.

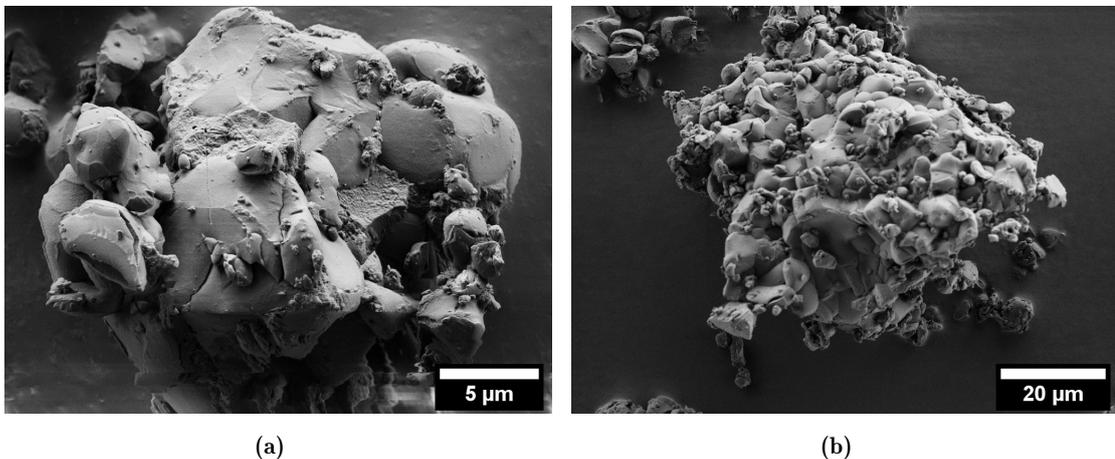
La synthèse de  $Li_3BN_2$  à partir d'un mélange stoechiométrique de hBN et  $Li_3N$  a été réalisée à 700 °C pendant 1h dans la littérature [87]. PBN initialement présent en excès, serait donc toujours présent après prétraitement de stabilisation. La poudre pré-céramique utilisée pour la



**Figure 3.1** – Diffractogramme DRX du mélange PBN55 + 36 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  soumis à un pré-traitement de stabilisation à  $650^\circ\text{C}$  pendant 2h sous atmosphère inerte. Le large pic visible à  $24^\circ$  correspond au signal du polymère Kapton, utilisé pour isoler la poudre de l'environnement ambiant.

synthèse duale PDC-HIP est donc un mélange de PBN désordonnée et de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'analyse thermique de PBN55 (voir 1.12c) présente une perte de masse de 18% entre  $55^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  attribuée à sa déshydrogénation [3]. À cause de cette perte de masse, la concentration massique en  $\text{Li}_3\text{N}$  du mélange PBN55 + 36 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  après prétraitement de stabilisation à  $650^\circ\text{C}$  ne serait donc pas de 36 wt% mais de 41 wt%. La composition de la poudre pré-céramique utilisée pour la synthèse duale PDC-HIP est donc un mélange de 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est donc l'espèce majoritaire devant les 30 wt% de PBN qui n'a pas réagi avec  $\text{Li}_3\text{N}$ .

La taille des grains composant le mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est inhomogène, elle varie entre quelques microns et quelques dizaines de microns figure 3.2.



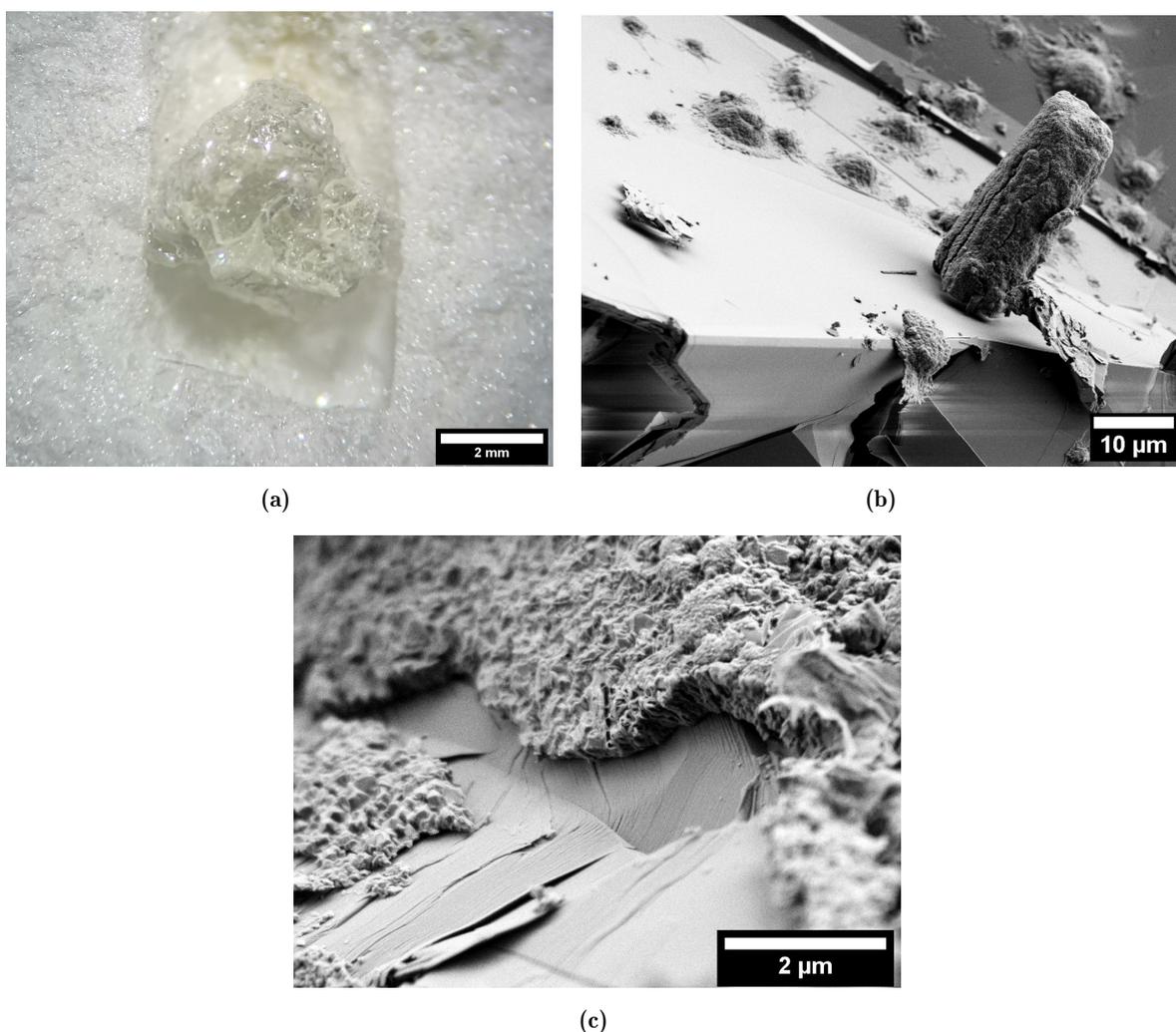
**Figure 3.2** – Images MEB de grains représentatifs du précurseur précéramique composé de 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : (a) grain micrométrique ; (b) grain présentant une taille latérale de plusieurs dizaines de microns. Les deux composés sont indissociables.

Les grains ont des aspects arrondis, sans forme particulière. Ces grains correspondent à des agglomérats de plus petites cristallites de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et de PBN amorphe.

Lors de la synthèse duale PDC-HIP, cette poudre pré-céramique composée de 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  réagit à haute température et produit des cristaux de hBN [74]. Le mot *lingot* désigne l'ensemble de l'échantillon massif obtenu.

### 3.1.2 Caractérisation du lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP

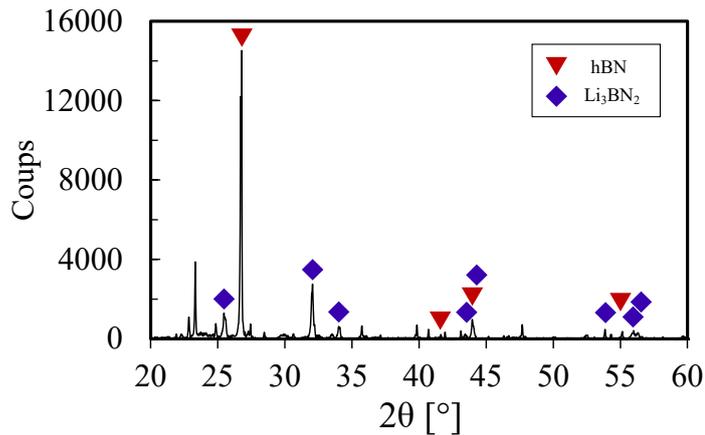
Lors de la synthèse PDC-HIP, la poudre pré-céramique composée de 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est introduite dans un creuset en BN (voir partie 2.2.2.2). Ce système réactionnel soumis à un traitement thermique dans un réacteur HIP (voir partie 2.3) produit un échantillon solide sous forme de lingot peu dense. Un morceau clivé de ce lingot est présenté à l'intérieur de son creuset figure 3.3a. Le lingot est constitué de facettes composées d'un matériau transparent et brillant. Ce matériau est environné par une matière blanchâtre.



**Figure 3.3** – Observation d'un morceau de lingot clivé : (a) par loupe binoculaire et (b) par MEB. (c) Une des ses facettes localement recouverte.

L'observation de ce lingot par MEB figure 3.3b révèle une surface extrêmement plane. Cette surface est parsemée d'amas de matière qui présentent une géométrie différente. Par endroit, cette matière recouvre complètement les facettes brillantes figure 3.3c.

Le diffractogramme des rayons X d'un morceau de lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP figure 3.4 révèle la présence de hBN (JCPDS 00-034-0421) et de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  quadratique.



**Figure 3.4** – DRX du lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP et réduit en poudre, les pics non indexés correspondent à des espèces de type  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ .

Les nombreux pics non indexés sembleraient correspondre à des composés de type  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ . Cependant la multiplicité des phases de type  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$  dans la base de données JCPDS (90 occurrences), la proximité de leur diffractogramme théorique respectif et la complexité du diffractogramme figure 3.4 rendent leur identification incertaine.  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est un composé très réactif qui s'oxyde rapidement au contact de l'air et de l'humidité. Or, l'échantillon analysé a été exposé à l'air lors de son broyage et de la mesure de DRX. Les composés  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$  proviendraient donc de l'oxydation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de son exposition à l'air après la synthèse duale PDC-HIP. Cette oxydation variable explique l'observation de ces nombreux pics, et ne permet pas de déterminer les ratios de phase réels en fin de synthèse entre hBN et  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . hBN très bien cristallisé diffracte très efficacement dans la direction (002) à  $26,7^\circ$ . L'observation des pics de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  d'intensité non négligeable par rapport à hBN (002) indique qu'il reste présent en proportion relativement importante.

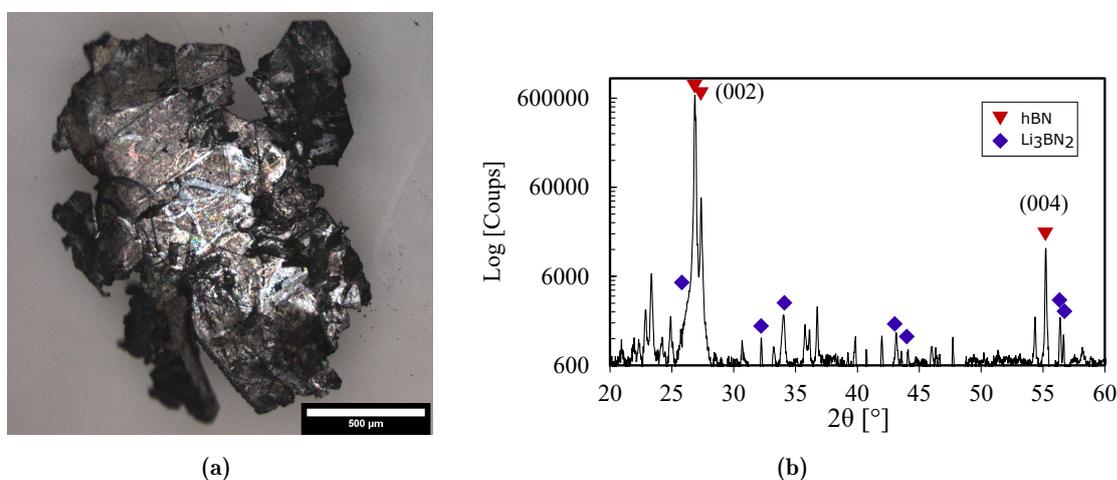
Dans cet échantillon, la réactivité de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  contraste avec la grande stabilité chimique de hBN. Cette configuration serait donc propice à la dissolution sélective de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Dans le cadre de la synthèse de cBN,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est dissout par de l'eau régale chauffée (température non renseignée) [154]. Un protocole de dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a été développé (voir partie 2.4.1) et optimisé selon plusieurs paramètres : le solvant utilisé, la température du traitement et sa durée. La perte de masse, qui permet d'estimer l'efficacité de la dissolution, est estimée empiriquement. L'étude d'optimisation du procédé de dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est résumée tableau 3.1. L'échantillon "Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> pur" désigne Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> synthétisé partie 3.2.1.

Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> pur présente un comportement explosif et extrêmement exothermique même dans l'eau à basse température. La réactivité de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> est plus faible dans le lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP, mais l'eau distillée chauffée à  $90^\circ\text{C}$  permet finalement sa dissolution de manière efficace. Pour des raisons pratiques évidentes cette solution est retenue.

Un cristal produit par synthèse duale PDC-HIP présente un aspect brillant figure 3.5a après dissolution de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>, sa taille latérale dépasse le millimètre.

Tableau 3.1 – Optimisation de la dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Solvant	Echantillon	Température [°C]	Durée	Perte de masse
Eau Régale	hBN commercial	70	90 min	Nulle
Eau Régale	HIP	70	20 min	Grande
Eau Régale	HIP	25	60 min	Faible
HCl	HIP	70	20 min	Faible
$\text{HNO}_3$	HIP	70	10 min	Grande
$\text{HNO}_3$	HIP	50	10 min	Nulle
$\text{HNO}_3$	$\text{Li}_3\text{BN}_2$ pur	50	Instantanée	Totale
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_3\text{BN}_2$ pur	50	Instantanée	Totale
$\text{H}_2\text{O}$	HIP	90	20 min	Grande



**Figure 3.5** – Produit de la dissolution d’un lingot obtenu par PDC-HIP : (a) Microscopie optique d’un cristal de hBN millimétrique; (b) Diffractogramme enregistré par DRX sur (a), en échelle logarithmique. Posé à plat, ce cristal diffracte uniquement dans les directions (002) et (004). Les pics non indexés sont attribués à des espèces type  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ .

La mesure de DRX figure 3.5b détecte les pics associés aux directions (002) et (004) de hBN avec une très forte intensité. Posé à plat lors de la mesure, ce résultat indique que hBN est bien cristallisé et qu’il croît horizontalement, dans la direction de ses plans hexagonaux. L’acquisition prolongée d’un diffractogramme de DRX révèle néanmoins la présence de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et d’espèces  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ . L’intensité des pics associés à ces phases relativement au pic de hBN (002) a cependant diminué de 2 ordres de grandeur. Ces composés pourraient se trouver en inclusion au coeur des cristaux (voir discussions partie 4.1). Dans la suite de ce manuscrit, le procédé de dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est systématiquement appliqué avant la caractérisation d’un cristal de hBN.

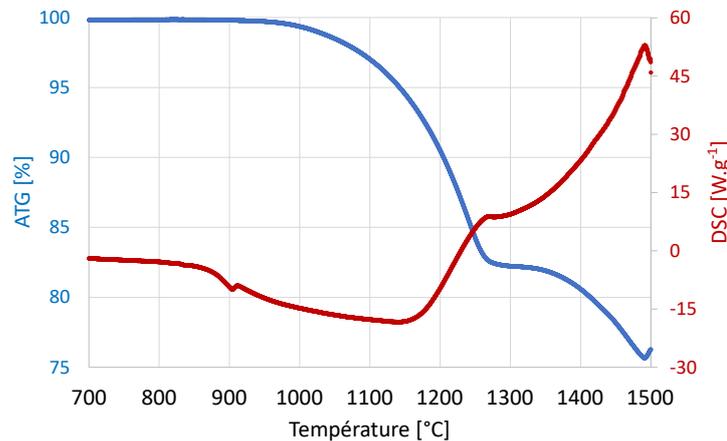
La dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  entraîne la séparation des cristaux et la destruction du lingot massif et permet l’observation individuelle des cristaux de hBN. Le composé  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  serait donc présent dans la poudre pré-céramique initiale et toujours présent après la synthèse duale PDC-HIP, mélangé aux cristaux de hBN dans le lingot produit.

Afin de comprendre le rôle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans cette synthèse, le comportement du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à haute température est d’abord étudié.

### 3.1.3 Analyse thermique du précurseur précéramique

Afin d'étudier les réactions chimiques à l'origine de la synthèse de hBN à partir du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , il convient *a priori* de réaliser une analyse thermique de ce mélange. Avant de présenter les résultats obtenus à partir de ce mélange, il est nécessaire de rappeler les conclusions préalablement obtenues sur deux autres échantillons [116] : PBN seul et le mélange PBN + 5 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $\approx 9$  wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ). En ce qui concerne l'ATG de PBN seul (voir figure 1.12c), la perte de masse n'évolue pas significativement au delà de 700 °C, ce qui indique sa stabilité. L'analyse thermique de PBN additivée à hauteur de 5 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $\approx 9$  wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ) (voir partie 1.2.4.3) présente une perte de masse de 5 wt% entre 0 °C et 1200 °C. Cette perte de masse présente un caractère endothermique, elle a donc été attribuée à la fusion ( $T_f = 870$  °C) et à l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Une faible prise de masse entre 1200 °C et 1500 °C est attribuée à l'oxydation de l'échantillon par une contamination à l'air.

L'analyse thermique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  par ATG-DSC figure 3.6 a été réalisée à pression atmosphérique sous un flux de  $\text{N}_2$ .



**Figure 3.6** – Mesures ATG (en bleu, wt%) et DSC (en rouge,  $\text{W.g}^{-1}$ ) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  entre 700 °C et 1500 °C.

La poudre ayant préalablement été traitée à 650 °C, aucune perte de masse n'a été observée avant cette température (partie non présentée sur la courbe). La courbe de DSC (rouge) présente un petit pic vers les valeurs négatives à 900 °C caractéristique d'un phénomène endothermique. Il n'est pas concomitant à une variation de masse de l'échantillon. Ce pic endothermique indiquerait donc la fusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  identifiée à 870 °C dans la littérature [86].

Une diminution du signal DSC entre 850 °C et 1150 °C et son signe négatif sont caractéristiques d'un phénomène endothermique. Ce phénomène endothermique est concomitant à une perte de masse mesurée par ATG (courbe bleue), qui atteint 17% à 1250 °C. Ces deux phénomènes seraient donc des manifestations d'une même réaction. Cette réaction est semblable à celle identifiée par Y. Li [116], elle correspondrait donc à une évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , liquide à cette température.  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  représentant 70 wt% de l'échantillon, seule une partie du liquide se serait donc évaporée. Les conditions dynamiques de l'analyse ne permettent pas à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  d'atteindre son équilibre statique de vapeur saturante (évacuation permanente des produits). La perte de masse entre 800 °C et 1250 °C mesurée ici pourrait donc être surestimée par

rapport à sa valeur dans des conditions statiques.

Entre 1180 °C et 1250 °C, la perte de masse enregistrée n'est plus concomitante avec une diminution du signal DSC. Le phénomène endothermique semble compensé par un phénomène exothermique. Sur cette plage de températures la perte de masse visible sur la courbe ATG et initiée à 800 °C ne semble pas modifiée par ce phénomène exothermique. La prise de masse liée à une oxydation mesurée sur cette plage de température dans le cas du mélange PBN + 5 wt% Li<sub>3</sub>N [116] n'est donc pas observée ici. La réaction exothermique pourrait être le signe d'une réaction de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> liquide ou d'une potentielle dissolution de PBN à partir de 1180 °C.

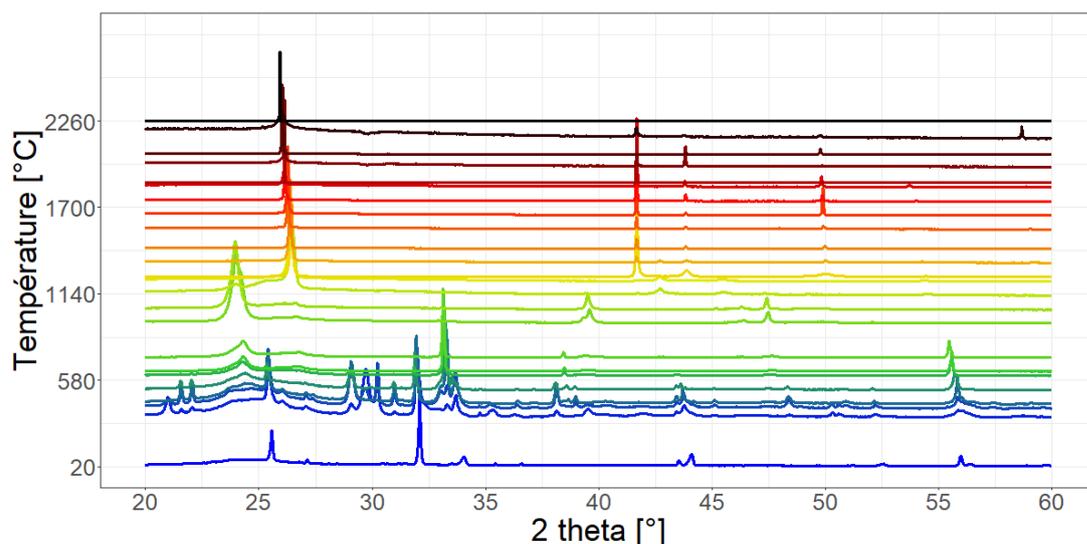
Un second phénomène de perte de masse est détecté par la mesure d'ATG entre 1250 °C et 1500 °C. La perte de masse atteint 8% et elle est concomitante à une forte augmentation du signal DSC. Ces deux phénomènes indiqueraient donc une réaction exothermique libérant des espèces gazeuses. Cette réaction pourrait être attribuée à la formation de hBN par une décomposition de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. En effet, la formation de hBN dans le mélange PBN + 5 wt% Li<sub>3</sub>N à 1200 °C a déjà été observée [116].

Seules, les conclusions de l'analyse thermique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> ne suffisent pas à décrire les réactions se produisant lors de son traitement thermique et, *a fortiori*, lors de la synthèse duale PDC-HIP. Un suivi réactionnel pourrait permettre d'identifier ces réactions. Ce suivi in situ est réalisé sous pression afin de s'approcher des conditions de pression isostatique du procédé HIP.

### 3.1.4 Suivi réactionnel thermomécanique in situ du précurseur précéramique

Le procédé HIP met en jeu une pression de gaz isostatique (de 10 MPa à 200 MPa). Afin de reproduire ces conditions, le suivi réactionnel est effectué dans un système fermé sous contrainte mécanique uniaxiale à 480 MPa (voir partie 2.4.5). La pression fixée durant toute la durée du suivi réactionnel.

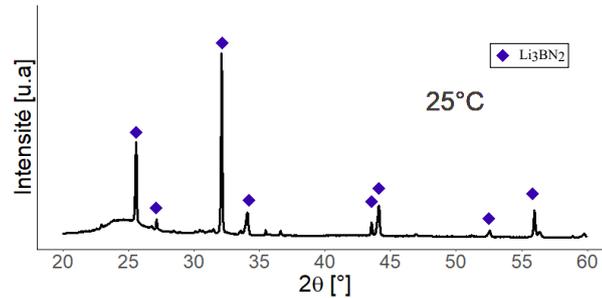
Le suivi réactionnel est analysé par DRX à dispersion angulaire (DRXDA) d'un faisceau de rayons X synchrotron (ESRF) figure 3.7.



**Figure 3.7** – Superposition des diffractogrammes normalisés de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> entre 20 °C et 2300 °C à 480 MPa.

Le mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sous contrainte a été chauffé jusqu'à 2300 °C. Du fait de difficultés techniques, la mesure de DRXDA a été réalisée à intervalles de température irréguliers, notamment en dessous de 1200 °C. Les diffractogrammes présentés ont été convertis en  $2\theta$  équivalents aux raies  $K\alpha$  du cuivre afin de permettre la comparaison avec les diffractogrammes obtenus par DRX de laboratoire. Pour plus de clarté, seules les courbes enregistrées à une température de transition sont détaillées.

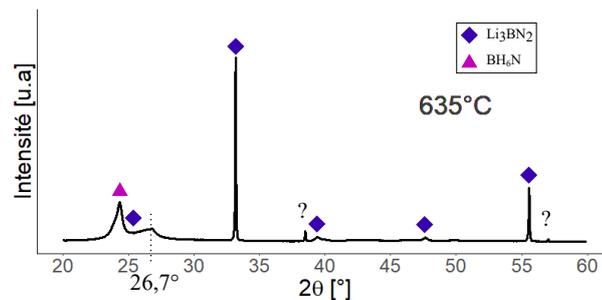
À température ambiante et 480 MPa, la mesure de DRXDA figure 3.8 indique que l'échantillon est majoritairement composé de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .



**Figure 3.8** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à température ambiante et 480 MPa.

Quelques sous oxydes difficiles à identifier précisément sont mélangés à cette phase majoritaire  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Les conditions de préparation n'ont pas permis d'éviter l'oxydation de l'échantillon. La bosse centrée sur 25 ° caractéristique d'une phase amorphe est attribuée à PBN.

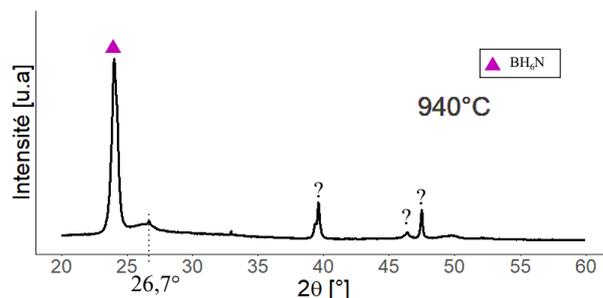
Le diffractogramme figure 3.9 mesuré sur l'échantillon à 635 °C/480 MPa montre que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est toujours majoritaire mais sa structure cristalline a évolué.



**Figure 3.9** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à 635 °C et 480 MPa.

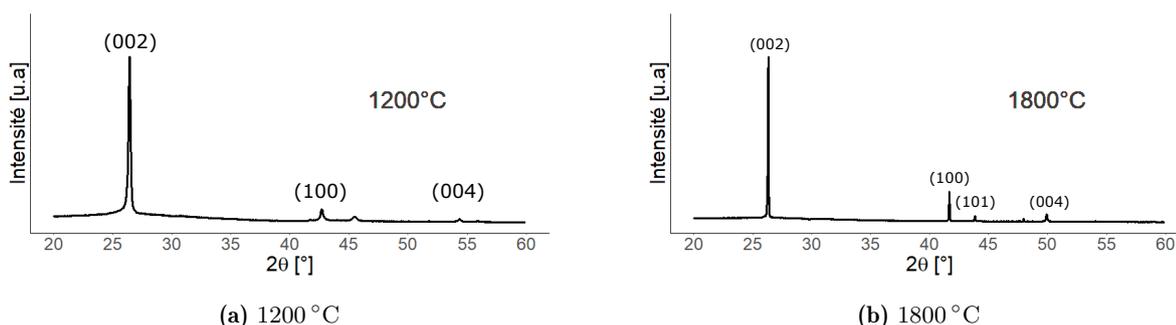
La phase quadratique a disparu au profit de sa phase orthorombique qui a été observée à haute pression par Solozhenko *et al.* (conditions du procédé HPHT) [106]. La bosse amorphe s'est affinée en deux contributions distinctes à 24 ° et 26,7 °. Le pic à 24 ° est attribué à ammonia borane (un précurseur de borazine) d'après la base de donnée JCPDS. Le large pic de faible intensité visible à 26,7 ° pourrait être attribué à une forme peu cristallisée de hBN(002). Ce pic est cependant très peu défini à ce stade. La phase à l'origine des pics à respectivement 39 ° et 57 ° n'a pas pu être identifiée. Alors que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  fond à 870 °C, aucune mesure n'a malheureusement été réalisée entre 726 °C et 940 °C.

À 940 °C, le diffractogramme figure 3.10 montre que le pic à 24 ° attribué à ammonia borane s'est intensifié. Le signal de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , dorénavant liquide, a disparu. Le pic à 26,7 ° n'a lui pas évolué entre les mesures à 635 °C et à 940 °C.



**Figure 3.10** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à 940 °C et 480 MPa.

Entre 940 °C et 1200 °C, le pic d'ammonia borane disparaît et le large pic de faible intensité à 26,7 ° s'affine et s'intensifie progressivement pour former le pic représentatif de hBN(002). Le diffractogramme n'évolue pas entre 1200 °C figure 3.11a et 1800 °C figure 3.11b.



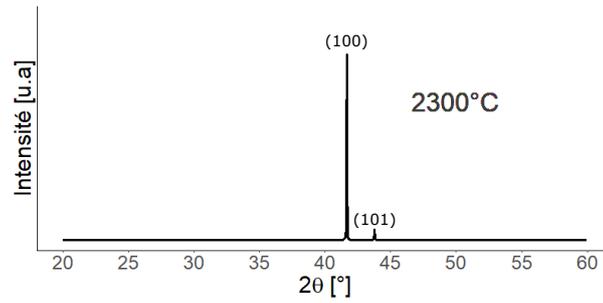
**Figure 3.11** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à 480 MPa, (a) 1200 °C et (b) 1800 °C. Les pics observés sont attribués à hBN.

À 1200 °C, seule la contribution de hBN est détectée. hBN est donc formé dès 1200 °C à 480 MPa. Au delà de cette température l'intensité relative des pics associés à hBN évolue mais hBN est toujours l'unique phase observée à 1800 °C.

Le (dernier) diffractogramme enregistré à 2300 °C/480 MPa figure 3.12 ne présente plus que les pics associés aux directions (100) et (101) de hBN.

Les pics associés aux plans (002) et (004) n'apparaissent plus. La contrainte mécanique appliquée à l'échantillon est uniaxiale, dirigée perpendiculairement au faisceau de rayons X. Or, la microstructure sous forme de plaquette de hBN favorise l'orientation de son axe *c* parallèlement à l'axe de contrainte. L'augmentation de température et la pression favorisant la mobilité des espèces et les réarrangements, cet alignement se réaliserait donc progressivement à haute température. Les plans (002) et (004), alors parallèles au faisceau de rayons X, ne diffracteraient plus.

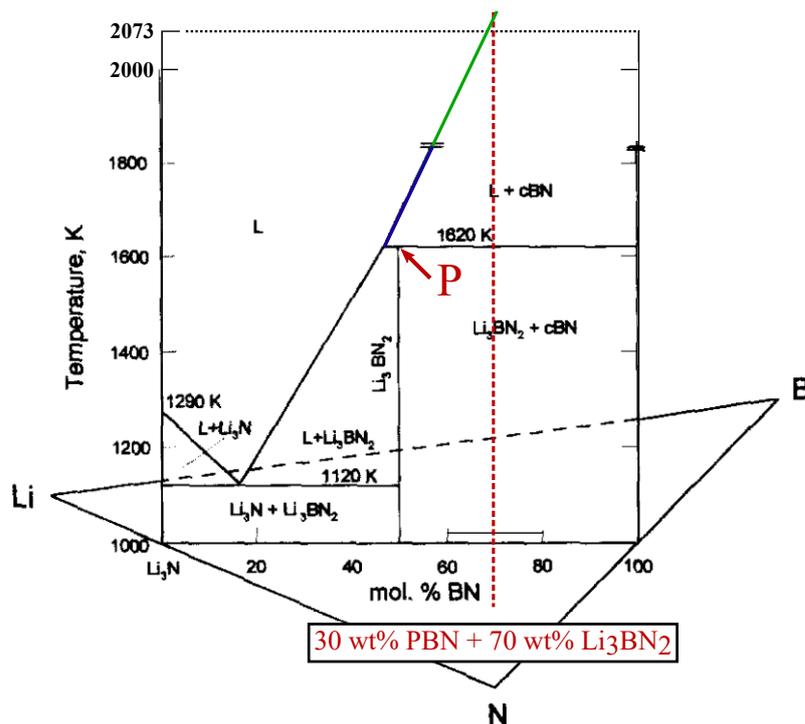
Le suivi in situ montrerait donc la formation de hBN lors de la montée en température durant le traitement thermomécanique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Cette observation



**Figure 3.12** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à 2300 °C et 480 MPa. Seuls deux pics associés à hBN sont détectés.

semble valider l'hypothèse formulée par Y. Li dans sa thèse [116] d'une réorganisation de PBN en hBN favorisée par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  durant le chauffage. Les observations du suivi in situ pourraient aussi correspondre à une réaction de décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  en hBN et en des espèces formées à partir de lithium, sans réaction de PBN.

Un suivi in situ du système  $\text{Li}_3\text{N}$ -BN par DRX du rayonnement synchrotron (en dispersion d'énergie) a été réalisé par Solozhenko *et al.* [106] en 1997 dans le cadre d'une synthèse de cBN par le procédé HPHT. Cette étude a conduit à l'élaboration d'un diagramme de phase figure 3.13.



**Figure 3.13** – Diagramme de phases du système  $\text{Li}_3\text{N}$ -BN à HPHT [106], annoté et extrapolé (segment vert) jusqu'à 1800 °C (2073 K). La ligne rouge en pointillés indique la composition du mélange d'intérêt 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , adaptée au système  $\text{Li}_3\text{N}$ -BN en concentration molaire.

L'étude de Solozhenko *et al.* a été menée à une pression de 5,3 GPa bien supérieure à 480 MPa. Cette très haute pression favorise la cristallisation de nitrure de bore dans une maille cubique plutôt qu'hexagonale, mais des équilibres de phases similaires entre les deux études peuvent être

supposés.

La fusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est détectée à  $1347^\circ\text{C}$  (1620 K) à 5,3 GPa alors qu'elle a lieu à  $870^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique. Un tel écart n'est pas détecté à 480 MPa (température de fusion comprise entre  $635^\circ\text{C}$  et  $940^\circ\text{C}$ ). Cet écart pourrait indiquer une influence de la pression sur la température de fusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Dans les conditions de Solozhenko *et al.*, une décomposition péritectique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  en liquide + cBN est identifiée à  $1347^\circ\text{C}$  (indiquée par le point **P** sur le diagramme). Cette décomposition avait déjà été rapportée par DeVries *et al.*, mais à  $1550^\circ\text{C}/5.5$  GPa [105]. Ces études vont dans le même sens que l'hypothèse de la décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  en hBN à  $1200^\circ\text{C}$  déduite des observations du suivi in situ par DRXDA. Selon cette hypothèse, la formation de hBN ne nécessiterait pas de source de BN en supplément de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Selon le diagramme de phase figure 3.13, la solubilité de BN (déterminée par le segment bleu) dans un liquide (formé lors de la décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ) est nulle à  $1347^\circ\text{C}$  (1620 K). Cette solubilité augmente progressivement jusqu'à quelques mol% à  $1577^\circ\text{C}$  (1850 K). Cette limite de solubilité non nulle à  $1577^\circ\text{C}$  (1850 K) impliquerait que le BN formé lors de la décomposition péritectique pourrait être en partie re-dissout au-delà de cette température. Le BN en solution pourrait alors aussi reformer cBN lors du refroidissement. L'extrapolation du segment bleu suggère que la limite de solubilité pourrait approcher la composition du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  au delà de  $1800^\circ\text{C}$  (2073 K). À cette température, la dissolution serait donc quasi-totale et l'hypothèse d'une précipitation lors du refroidissement à partir d'une solution serait alors possible. En effet,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a parfois été décrit comme solvant de hBN (voir partie 1.2.3.1). La mesure de DRXDA figure 3.7 montre cependant que hBN est formé lors de la montée en température et que la dissolution totale de hBN n'est pas atteinte à  $2300^\circ\text{C}/480$  MPa.

Bien plus récemment, en 2020, Cai *et al.* ont proposé une modélisation numérique du système Li-B-N à HPHT (5.5 GPa,  $2000^\circ\text{C}$ ) [155]. Ils affirment que hBN se transforme directement en cBN sans dissolution dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La nucléation de cBN dans hBN serait favorisée à l'interface avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , qui agirait comme catalyseur de cette transformation. Ce modèle confirmerait leurs précédentes observations microscopiques [156, 157]. Un mécanisme équivalent de nucléation de hBN au sein des grains de PBN et à l'interface avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  pourrait être envisagé dans les conditions de la synthèse duale PDC-HIP.

Les analyses thermiques et thermomécaniques du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  ne permettent donc pas d'identifier le mécanisme réactionnel à l'origine de la formation de hBN. Plusieurs hypothèses ont néanmoins pu être formulées :

- Réorganisation structurale de PBN en hBN catalysée par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ;
- Décomposition péritectique :  $\text{Li}_3\text{BN}_2 \longrightarrow$  Liquide + hBN;
- Précipitation de hBN à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN liquide à haute température.

Chacune de ces hypothèses donne un rôle déterminant à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le comportement de ce composé à haute température doit donc être étudié de manière indépendante.

## 3.2 Étude du comportement de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ en température

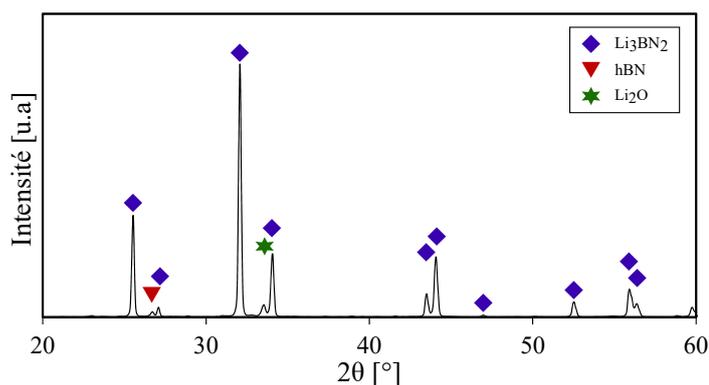
Cette partie étudie le comportement de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de différents traitements thermiques à pression atmosphérique par des méthodes *in situ* et *post mortem*. Le rôle de ce composé est supposé déterminant dans la synthèse de hBN par le procédé dual PDC-HIP. La synthèse et l'identification de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sont présentées dans une première sous partie.

### 3.2.1 Synthèse de $\text{Li}_3\text{BN}_2$

Plusieurs sources mentionnent la synthèse de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à des températures pouvant aller jusqu'à  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Sahni *et al.* [87] ainsi que Goubeau *et al.* [86] synthétisent ce composé entre  $650\text{ }^\circ\text{C}$  et  $700\text{ }^\circ\text{C}$  et mettent en garde contre le caractère exothermique de la réaction équation 3.1. Sahni *et al.* rapportent une forte volatilité de  $\text{Li}_3\text{N}$  et recommandent un mélange en léger excès de  $\text{Li}_3\text{N}$  afin de compenser ces pertes.

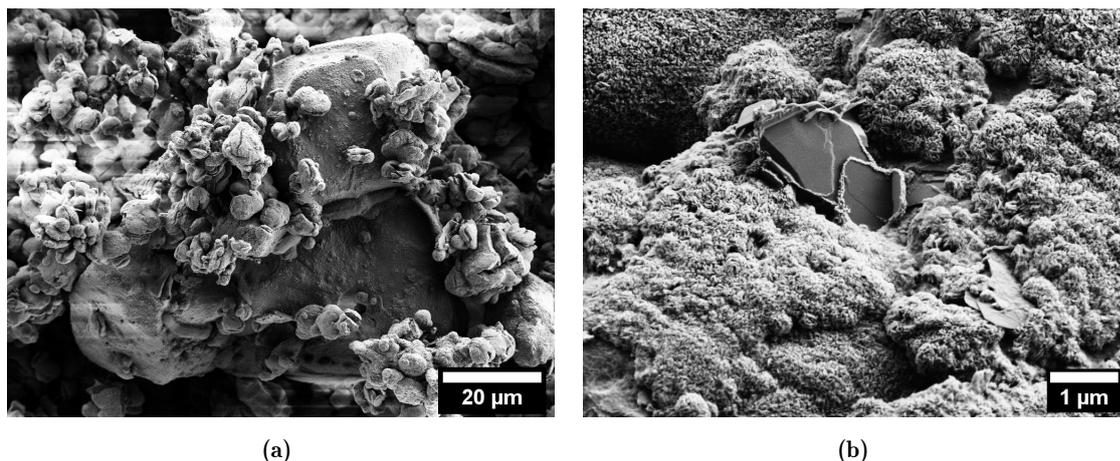


Un mélange de hBN et  $\text{Li}_3\text{N}$  (ratio molaire 1:1,1) traité à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1h sous atmosphère inerte a produit un solide blanchâtre voire légèrement jaunâtre et peu dense. Le diffractogramme de la poudre ainsi obtenue figure 3.14 montre que la phase quadratique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  détectée est largement majoritaire. Un pic associé à  $\text{Li}_2\text{O}$  est détecté et témoigne d'une légère oxydation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Enfin, le pic de hBN (002) est aussi détecté à très faible intensité relative. La présence de hBN résiduel indique que l'ajout de  $\text{Li}_3\text{N}$  en excès n'a pas suffi à compenser les pertes par évaporation.



**Figure 3.14** – DRX de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  synthétisé à partir de hBN commercial +  $\text{Li}_3\text{N}$ .

Observée par MEB figure 3.15, la poudre de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  présente une forte similarité morphologique avec le mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  pré-traité à  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (voir figure 3.2). Des amas de grains agglomérés sont notamment visibles figure 3.15a. Un grandissement plus important figure 3.15a présente quelques cristallites de hBN résiduel entourées de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

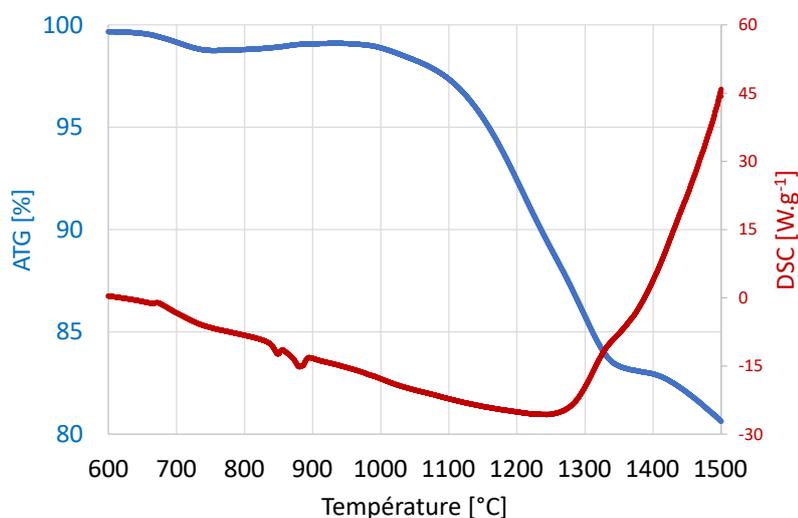


**Figure 3.15** – Images MEB de la poudre de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : (a) Amas de grains de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ; (b) hBN résiduel entouré de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Ces résultats montrent que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a bien été synthétisé, des traces de hBN résiduel et d'une légère oxydation sont également détectées. Le protocole de préparation initial du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  étant sujet à de l'évaporation lors du pré-traitement de stabilisation à 650 °C, ce mélange est donc par la suite effectué à partir de PBN stabilisé à 650 °C seul et de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  synthétisé à 700 °C seul. Surtout, cette synthèse permet l'étude du comportement à haute température de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  seul.

### 3.2.2 Analyse thermique de $\text{Li}_3\text{BN}_2$

Le comportement de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à haute température est étudié afin de comprendre son rôle dans la synthèse de hBN à partir du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le comportement de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors d'un traitement thermique est suivi par ATG/DSC à pression atmosphérique sous balayage de gaz inerte, de la température ambiante jusqu'à 1500 °C figure 3.16.



**Figure 3.16** – Analyse thermique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  seul entre 600 °C et 1500 °C. La mesure par ATG est représentée en bleu, par DSC en rouge.

Aucune perte de masse ni aucun signal DSC significatif n'est enregistré en dessous de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (partie non représentée sur les courbes). Une légère perte de masse de  $0,9\%$  est visible entre  $650\text{ }^\circ\text{C}$  et  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , elle est attribuée à un résidu de  $\text{Li}_3\text{N}$  volatile à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

Un double pic orienté vers les valeurs négatives est détecté par DSC entre  $850\text{ }^\circ\text{C}$  et  $870\text{ }^\circ\text{C}$ . Ce double pic apparaît à la température de fusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le phénomène à l'origine du dédoublement de ce pic est inconnu.

Entre  $700\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , le signal DSC est négatif et diminue de manière continue. Ce signal est caractéristique d'une réaction endothermique. Entre  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , ce signal est concomitant avec une diminution du signal ATG. La perte de masse ainsi détectée atteint environ  $17\text{ wt}\%$  à  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ . La réaction identifiée par cette perte de masse concomitante à un phénomène endothermique est attribuée à une évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Cette évaporation a déjà été observée lors de l'analyse thermique du mélange  $30\text{ wt}\%$  PBN +  $70\text{ wt}\%$   $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , elle a entraîné une perte de masse d'environ  $17\text{ wt}\%$  également mais s'est terminée à  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Entre  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , un pic de grande amplitude apparaît sur le signal DSC. Il est caractéristique d'un régime exothermique intense. Ce régime est concomitant à un second régime de perte de masse visible sur le signal ATG entre  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , qui représente environ  $3\text{ wt}\%$ . Cette seconde perte de masse exothermique a été détectée lors de l'analyse thermique du mélange  $30\text{ wt}\%$  PBN +  $70\text{ wt}\%$   $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sur la même plage de température mais a entraîné une perte de masse d'environ  $8\text{ wt}\%$ .

Lors de l'analyse thermique du mélange  $30\text{ wt}\%$  PBN +  $70\text{ wt}\%$   $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , une réaction exothermique a également été détectée, entre  $1180\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Le signal DSC figure 3.16 n'augmente pas sur cette plage de température. Le phénomène associé, exothermique et sans perte de masse, n'apparaît pas ici lors de l'analyse thermique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  seul. Dans le mélange avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , PBN est donc à l'origine d'une réaction exothermique sans variation de masse entre  $1180\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . D'après les hypothèses formulées partie 3.1.4 à propos de la formation de hBN à partir du mélange  $30\text{ wt}\%$  PBN +  $70\text{ wt}\%$   $\text{Li}_3\text{BN}_2$  vers  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , cette réaction supplémentaire pourrait être un indice de la réorganisation de PBN en hBN. Cependant, elle pourrait également indiquer une dissolution de PBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide. La réaction exothermique observée entre  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  associée à une perte de masse à partir de  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  pourrait enfin conforter l'hypothèse d'une décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

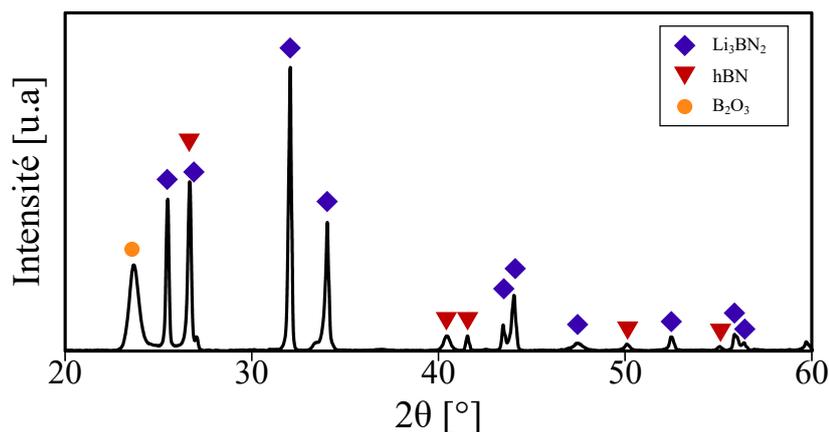
L'analyse thermique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  ne permet donc pas seule de déterminer le mécanisme réactionnel de formation de hBN à partir du mélange  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La nature des produits des traitements thermiques de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  doit être analysée.

#### 3.2.3 Analyse des résidus de traitements thermiques de $\text{Li}_3\text{BN}_2$

$\text{Li}_3\text{BN}_2$  a été soumis à deux traitements thermiques, à respectivement  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  et  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , pendant 4h à pression atmosphérique et sous flux de gaz inerte. Les résidus de ces recuits ont été analysés par diffraction des rayons X pour comparaison.

Le diffractogramme du produit du recuit de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  figure 3.14 présente des pics respectivement attribués aux phases hBN,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  quadratique et  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

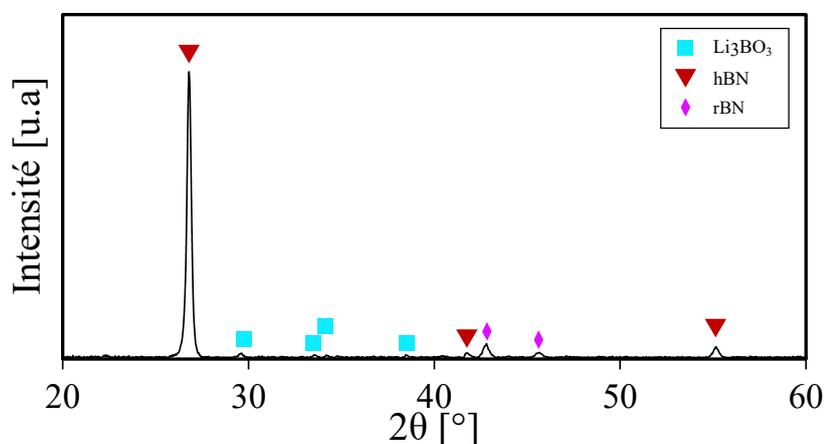
Ce diffractogramme doit être comparé à celui de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  synthétisé à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Le produit du recuit à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  présente des pics de hBN beaucoup plus intenses. En particulier, l'intensité du



**Figure 3.17** – Diffractogramme de DRX du produit de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  après traitement thermique à pression atmosphérique pendant 4h à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

pic de hBN (002) relativement aux pics de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a été multipliée par plusieurs décades. Les proportions de hBN et  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  auraient donc beaucoup évolué lors du recuit à  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Le pic de hBN (002) domine largement le diffractogramme du produit du recuit de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  figure 3.18. Les pics associés à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  ne sont plus détectés.  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  se serait donc intégralement décomposé lors de son traitement thermique à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4h, à pression atmosphérique et sous balayage de gaz inerte.  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  se décomposerait donc pour former hBN.



**Figure 3.18** – Diffractogramme de DRX du produit de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  après traitement thermique à pression atmosphérique pendant 4h à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Des dépôts noirs sur les parties froides du four de traitement thermique indiquent la formation d'espèces gazeuses.  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  n'étant plus détecté après le recuit à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  au profit de hBN, les espèces volatiles contiendraient donc du lithium. D'après l'analyse des produits de ces traitements thermiques,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  aurait donc tendance à se décomposer en hBN et en des espèces  $\text{LiX}$  volatiles à partir de  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . L'analyse thermique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figure 3.16 suggère que cette décomposition pourrait avoir lieu dès  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

L'ATG et les traitements thermiques à pression atmosphérique sont systématiquement effectués sous un flux de gaz inerte. Ce flux de gaz inerte évacue en permanence les éventuelles

espèces gazeuses libérées par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et l'équilibre statique de pression de vapeur saturante ne peut donc jamais être atteint. Dans ces conditions dynamiques, les réactions impliquant la génération d'espèces gazeuses seraient donc favorisées.

Ces résultats permettraient de conclure qu'une décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide en hBN et en des espèces LiX serait à l'origine de la formation de hBN à pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'hypothèse formulée de la décomposition péritectique ( $\text{Li}_3\text{BN}_2 \longrightarrow \text{Liquide} + \text{hBN}$ ) pourrait donc être retenue sous la forme  $\text{Li}_3\text{BN}_2 \longrightarrow \text{LiX}_{\text{gaz}} + \text{hBN}_{\text{solide}}$ . Les mécanismes réactionnels supposés à l'origine de la formation de hBN à pression atmosphérique seront finalement précisés partie 4.2.4.

#### 3.2.4 Conclusion partielle sur le rôle de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ dans la formation de hBN

La poudre pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP est composée du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La présence de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  mélangé avec hBN dans le produit de cette synthèse suggère que ce composé aurait un rôle dans le mécanisme réactionnel à l'origine de la formation de hBN. L'analyse thermique, le suivi in situ du traitement thermomécanique par DRXDA et l'étude de la littérature ont permis de formuler trois hypothèses relatives à la formation de hBN :

- Réorganisation structurale de PBN en hBN catalysée par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ;
- Décomposition péritectique  $\text{Li}_3\text{BN}_2 \longrightarrow \text{Liquide} + \text{hBN}$ ;
- Précipitation de hBN à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN liquide à haute température.

$\text{Li}_3\text{BN}_2$  (synthétisé à partir de  $\text{Li}_3\text{N}$  et de hBN) présente un point de fusion vers  $870^\circ\text{C}$ . Un traitement thermique à pression atmosphérique indique que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  se décomposerait en  $\text{hBN}_{(s)} + \text{LiX}_{(g)}$  à  $1200^\circ\text{C}$  et éventuellement dès  $1000^\circ\text{C}$ . En particulier, le résidu de cette décomposition à  $1300^\circ\text{C}$  est composé presque exclusivement de hBN. L'évacuation permanente des espèces gazeuses permettrait donc la décomposition totale de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à cette température.

Les conditions de pression et de température à l'origine de la décomposition totale de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sont cependant différentes des conditions auxquelles est exposé le mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  durant la synthèse PDC-HIP. Les conclusions tirées de l'étude du comportement de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à haute température sont donc envisagées dans les conditions du réacteur HIP.

### 3.3 Étude du système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN en conditions HIP

Le mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  traité thermiquement dans un réacteur HIP produit des cristaux de hBN environnés de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Ce constat semble remettre en cause la décomposition totale de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  identifiée à pression atmosphérique dès  $1300^\circ\text{C}$ , ainsi qu'en conditions HPHT [106]. Une reformation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors du refroidissement serait néanmoins possible. Il est donc nécessaire d'étudier la décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et le rôle de PBN dans les conditions particulières du réacteur HIP. Les paramètres liés à la température et à la durée sont maintenus identiques à ceux de la synthèse PDC-HIP (voir partie 3.1) afin de permettre la comparaison.

Dans la suite de cette partie et par souci de clarté, une nomenclature spécifique est utilisée pour décrire un système réactionnel. Le système réactionnel composé du mélange d'un composé  $X$  avec un composé  $Y$  dans un creuset  $C$  est noté  $[X + Y]C$ . Cette nomenclature englobe donc la nature du creuset utilisé.

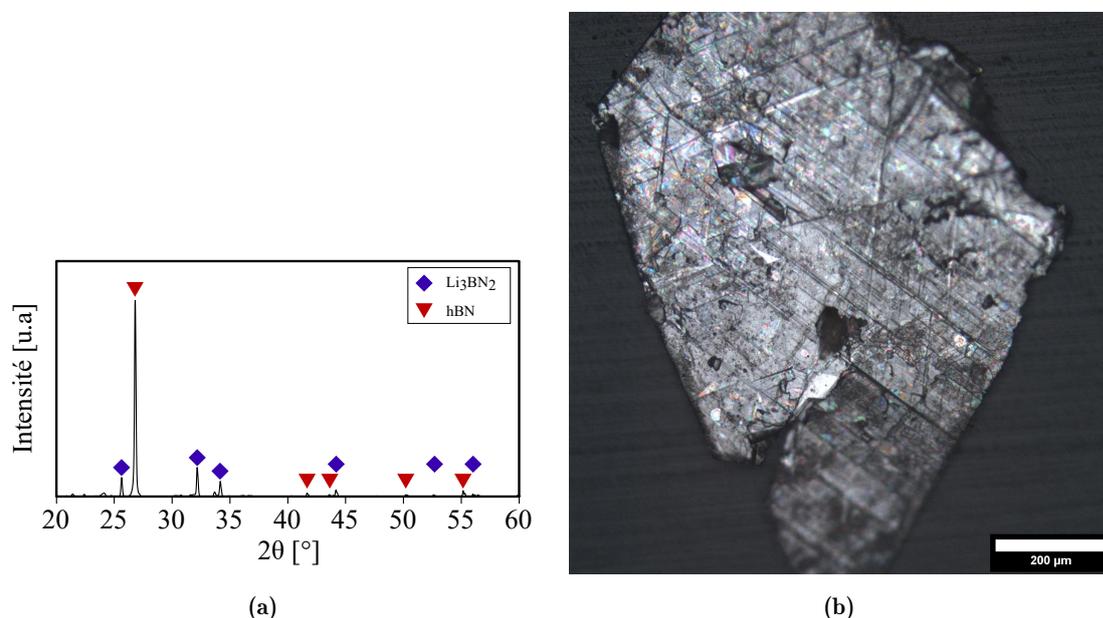
Pour rappel, le système réactionnel utilisé lors d'une synthèse PDC-HIP est composé du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et d'un creuset en BN fritté (voir partie 2.2.2.2). Le système réactionnel de la synthèse PDC-HIP s'écrit donc **[30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN**.

Les rôles respectifs de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et de PBN en conditions HIP sont d'abord étudiés séparément.

### 3.3.1 Étude du comportement de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ seul en conditions HIP

La synthèse de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à partir de  $\text{Li}_3\text{N}$  et hBN a été réalisée dès 650 °C partie 3.2.1. Un creuset BN représente une source de BN infinie. Le système  $[\text{Li}_3\text{N}]BN$  devrait donc produire  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à partir de 650 °C lors d'un traitement thermique HIP.

Le traitement thermique de  $[\text{Li}_3\text{N}]BN$  en HIP forme un échantillon très peu dense au centre de la cavité interne du creuset. À l'inverse, l'échantillon est relativement dense à la périphérie en contact avec le creuset et la frontière entre le creuset et le lingot est peu marquée. Des cristaux plats, brillants et transparents sont également bien visibles. Le diffractogramme DRX de cet échantillon figure 3.19a présente des pics associés aux phases  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  quadratique et hBN. Les intensités relatives des pics associés à ces phases indiquent que hBN est majoritaire. Ce diffractogramme est similaire à celui mesuré sur le lingot obtenu à partir du système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN (voir figure 3.4).



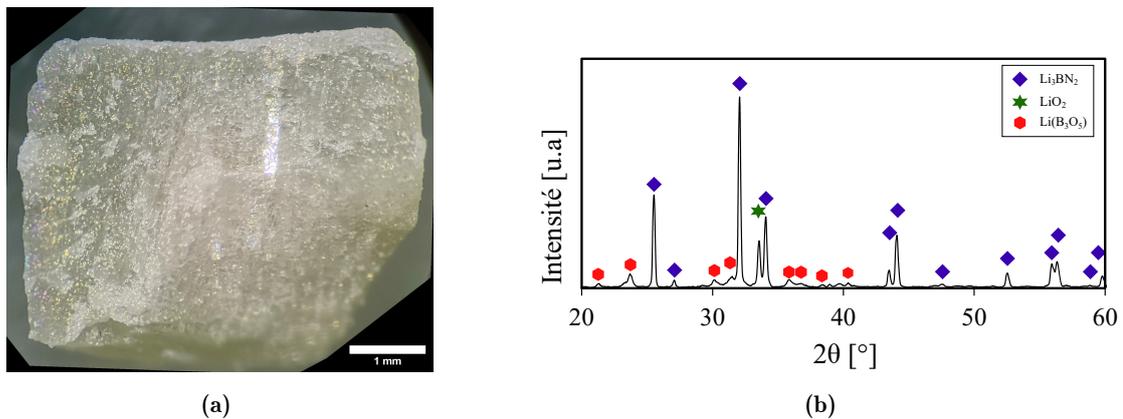
**Figure 3.19** – Produit du traitement thermique HIP du système  $[\text{Li}_3\text{N}]BN$  : (a) diffractogramme de DRX de l'échantillon; (b) microscopie optique d'un cristal obtenu après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

La dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  permet d'isoler les cristaux de hBN produits. Ces cristaux, dont un exemple est illustré figure 3.19b, présentent une taille latérale millimétrique et apparaissent bien cristallisés.

Le traitement thermique HIP du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  aurait donc entraîné une réaction entre  $\text{Li}_3\text{N}$  et le nitrure de bore composant le creuset pour former  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  durant la phase de chauffage. De larges cristaux de hBN ont été synthétisés par ce système à partir de BN issu du creuset. La source de BN provenant du creuset étant moins maîtrisée, cet échantillon remettrait donc en question le contrôle de la pureté de hBN formé lors de la synthèse PDC-HIP. Cet échantillon montre également que PBN ne serait pas indispensable à la synthèse de cristaux de hBN par HIP. Il permet donc de rejeter partiellement l'hypothèse formulée partie 3.2.4 d'un potentiel mécanisme de réorganisation de PBN en hBN qui aurait lieu à l'interface avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide.

Cette expérience ne permet cependant pas d'étudier la décomposition péritectique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Sa présence après traitement HIP pourrait indiquer qu'il n'a pas été décomposé en hBN + LiX mais la quantité quasi-infinie de hBN que représente le creuset aurait aussi pu alimenter la reformation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à partir des espèces LiX lors du refroidissement. Il est donc nécessaire de supprimer la source de BN que représente le creuset afin d'étudier la décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Un creuset en molybdène (voir partie 2.2.2.2) est donc utilisé dans ce but. L'utilisation d'un creuset métallique Mo qui est sensible à la nitruration nécessite de remplacer le gaz diazote par de l'argon durant le procédé HIP. Le traitement thermique HIP du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{Mo}$  dans un creuset Mo produit un lingot très dense et blanchâtre. Le clivage de ce lingot permet d'observer sa microstructure interne figure 3.20a qui apparaît blanche, translucide et très dense. Aucun cristal n'est visible.



**Figure 3.20** – Échantillon produit par traitement thermique HIP du système  $[\text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ . (a) Vue à la loupe binoculaire de sa microstructure interne. (b) Diffractogramme de DRX enregistré sur de la poudre issue de son broyage.

Le diffractogramme de cet échantillon figure 3.20b présente les pics de la phase  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  quadratique et de divers sous-oxydes de type  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ . Ce diffractogramme révèle surtout l'absence de pic associé à hBN. Le petit pic de hBN(002) résiduel identifié après synthèse de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (figure 3.14) a disparu.

La réaction de décomposition péritectique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  en LiX + hBN n'aurait donc pas lieu. Les conclusions du suivi thermomécanique réalisé par DRXDA et d'après le modèle établi par Solozhenko *et al.* en conditions HPHT ne sembleraient donc pas s'appliquer aux conditions de traitement thermique HIP. La présence d'une source de BN est nécessaire à la formation de hBN à partir de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans le réacteur HIP. Cette source de BN peut prendre la forme de PBN

mais aussi de creuset en BN fritté.

La troisième hypothèse formulée partie 3.2.4 évoquant la croissance de cristaux de hBN par précipitation à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN peut toujours être valide. La théorie classique de la croissance cristalline, introduite partie 2.1, décrit deux mécanismes réactionnels pouvant induire la précipitation d'une phase solide à partir d'une solution solvant-soluté. Deux nouvelles hypothèses peuvent ainsi être formulées à partir de cette théorie.

La croissance de cristaux de hBN par une réaction de précipitation à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN peut être activée par deux mécanismes :

- Une augmentation de la concentration en soluté au delà de sa limite de solubilité. Cette augmentation pourrait être causée par une **évaporation de solvant**.
- Une diminution de la limite de solubilité. Cette diminution pourrait être causée par le **refroidissement**.

L'hypothèse d'une croissance activée par le refroidissement est étudiée chapitre 4. L'éventuelle évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  comme moteur de cristallisation est étudiée dans la suite de ce chapitre. Les différents paramètres de température du traitement thermique HIP sont fixés. La pression de gaz isostatique peut influencer cette éventuelle évaporation, son influence doit donc être envisagée.

### 3.3.2 Influence de la pression sur le système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN en conditions HIP

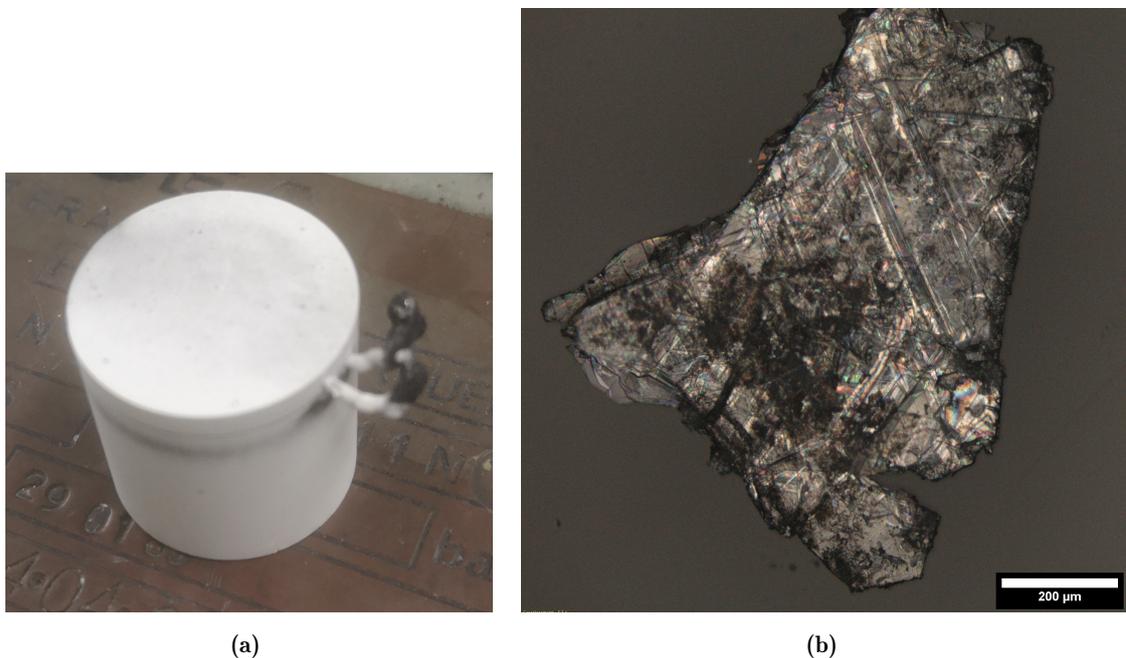
Les réactions de décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et d'évaporation de composés volatiles (type LiX) ont été identifiées à pression atmosphérique (entre 1200 °C et 1300 °C). L'évacuation permanente des espèces volatiles par un flux de gaz avaient alors empêché le système d'atteindre son équilibre statique de vapeur saturante. La pression de gaz isostatique lors du traitement thermique pourrait donc influencer l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  observée à pression atmosphérique. Malheureusement, les grandeurs thermodynamiques relatives à l'équilibre de pression de vapeur saturante à haute température de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  ne sont pas rapportées dans la littérature scientifique. Kimura *et al.* ont néanmoins étudié la vapeur à l'équilibre au-dessus d'un bain de  $\text{Li}_3\text{N}$  entre 470 °C et 590 °C [158]. Leurs mesures de spectrométrie de masse montre la coexistence de trois espèces gazeuses :  $\text{Li}_{(g)}$ ,  $\text{Li}_2(g)$  et  $\text{N}_2(g)$ . Leur étude présente également la valeur des pressions partielles à l'équilibre de ces trois espèces.

Les espèces gazeuses relâchées lors de la décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  en hBN + LiX à pression atmosphérique pourraient être identiques à celles identifiées par Kimura *et al.* La somme des pressions partielles de vapeur saturante (de  $\text{Li}_{(g)}$ ,  $\text{Li}_2(g)$  et  $\text{N}_2(g)$ ) à 1800 °C, extrapolées à partir des équations de Kimura *et al.* dans l'approximation des gaz parfait, équivaldrait à 20 MPa. Dans les conditions de pression statique du réacteur HIP à 1800 °C, la somme des pressions partielles de vapeur se stabiliserait donc à 20 MPa à l'intérieur du creuset et ne devrait ensuite plus permettre l'évaporation.

Sur le modèle d'une soupape, une pression inférieure à 20 MPa dans l'enceinte du réacteur HIP permettrait l'échappement de vapeur depuis le creuset vers le grand volume de l'enceinte

du réacteur HIP et donc l'évaporation continue de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide. Le système simple  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  ayant démontré sa capacité de synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique à 180 MPa, il est utilisé comme système réactionnel de référence pour étudier l'influence de la pression isostatique sur le système  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN à 1800 °C. Deux pressions ont été considérées pour cette étude, l'une inférieure à la pression de vapeur saturante extrapolée (20 MPa) et l'autre supérieure. Du fait des hypothèses utilisées pour son calcul, cette valeur de pression de vapeur saturante extrapolée (20 MPa) est incertaine. Les deux valeurs de pression retenues sont donc 10 MPa (pression minimale recommandée du réacteur HIP) et 50 MPa.

Après traitement thermique du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  à 1800 °C/10 MPa/2h, l'extérieur du creuset présente des traces d'un échappement de matière et notamment des excroissances de matière blanche visibles à ses interstices figure 3.21a. Cet échappement de matière est inédit. L'intérieur du creuset présente, lui, un échantillon très volumineux et peu dense.

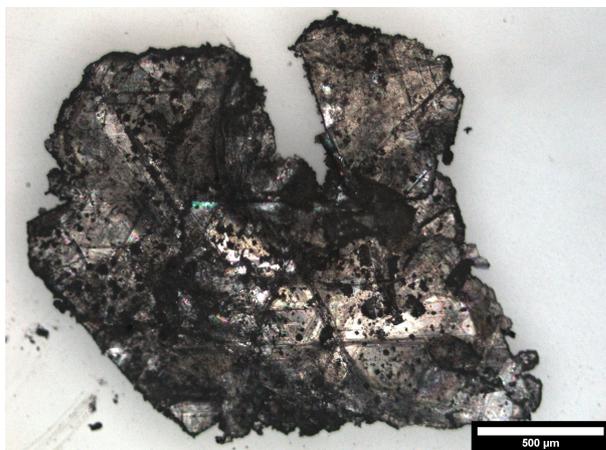


**Figure 3.21** – Produits du traitement thermique à 1800 °C/10 MPa/2h du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$ . (a) Photographie de l'extérieur du creuset BN; (b) Microscopie optique d'un cristal de hBN après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Ces observations empiriques semblent indiquer une perturbation du milieu réactionnel à haute température. Une faible pression (10 MPa) entraînerait une évaporation et un échappement accru de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Lors de la génération de vapeur, l'énergie nécessaire à la formation d'une bulle (nucléation et croissance) dépend directement de la pression extérieure. L'aspect de mousse de l'échantillon pourrait ainsi être attribué à une ébullition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide due à une faible pression de gaz. La présence de cristaux de taille quasi-millimétrique figure 3.21b est signe qu'une cristallisation efficace a néanmoins eu lieu.

Le lingot produit par le système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  traité à 1800 °C/50 MPa/2h est composé d'un lingot dense au sein duquel des cristaux sont visibles. Ce lingot est similaire à celui produit par le même système traité à 180 MPa. L'aspect très peu dense du lingot observé après le traitement thermique du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  à 10 MPa n'est pas observé. Aucune trace d'échappement de

matière n'est visible à l'extérieur du creuset traité à 50 MPa. Les plus gros cristaux de ce lingot obtenus après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figure 3.22 présentent une taille latérale de l'ordre du millimètre.



**Figure 3.22** – Microscopie optique d'un cristal de hBN produit par le système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ , observé après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Les observations empiriques des lingots produits par le traitement thermique du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  à 10 MPa mettent donc en avant une perturbation du milieu réactionnel, qui aurait probablement lieu durant le maintien à  $1800\text{ °C}$ . Cette perturbation n'empêche pas la formation de cristaux de hBN, mais elle pourrait nuire à l'établissement d'un bain liquide stable et donc perturber leur croissance. Cette perturbation pourrait avoir été provoquée par une évaporation d'espèces volatiles issues de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est néanmoins toujours présent après ce traitement thermique et ne se serait donc pas entièrement évaporé. Le traitement thermique du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  à 50 MPa n'a pas montré une telle perturbation du milieu réactionnel et a permis la formation de cristaux de hBN de taille millimétrique. La valeur de 50 MPa paraît donc suffisante pour empêcher la perturbation par une éventuelle évaporation (et ébullition) de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  accrue par un échappement du creuset.

Le contrôle de la pression ne permet cependant pas de contrôler efficacement l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'évaporation éventuelle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  peut être plus efficacement contrôlée par l'étanchéité du creuset. L'étanchéité d'un creuset en BN fritté n'est cependant pas contrôlable (porosité, état de surface ...), il est donc nécessaire d'utiliser des creusets métalliques spécifiques.

#### 3.3.3 Contrôle des réactions $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$ par un système fermé et simplifié

Un système réactionnel fermé permet d'empêcher tout échappement de vapeur et réduirait donc au maximum l'évaporation potentielle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Un tel système peut être préparé par sertissage d'un creuset métallique spécialement conçu dans ce but. Cependant, le creuset en hBN représentant une source infinie de BN, la composition du système  $[30\text{ wt\% PBN} + 70\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{BN}$  de la synthèse PDC-HIP pourrait ne pas correspondre à la composition effective du milieu réactionnel à haute température. Avant d'étudier l'influence du sertissage sur l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , il convient donc d'adapter le milieu réactionnel au creuset métallique.

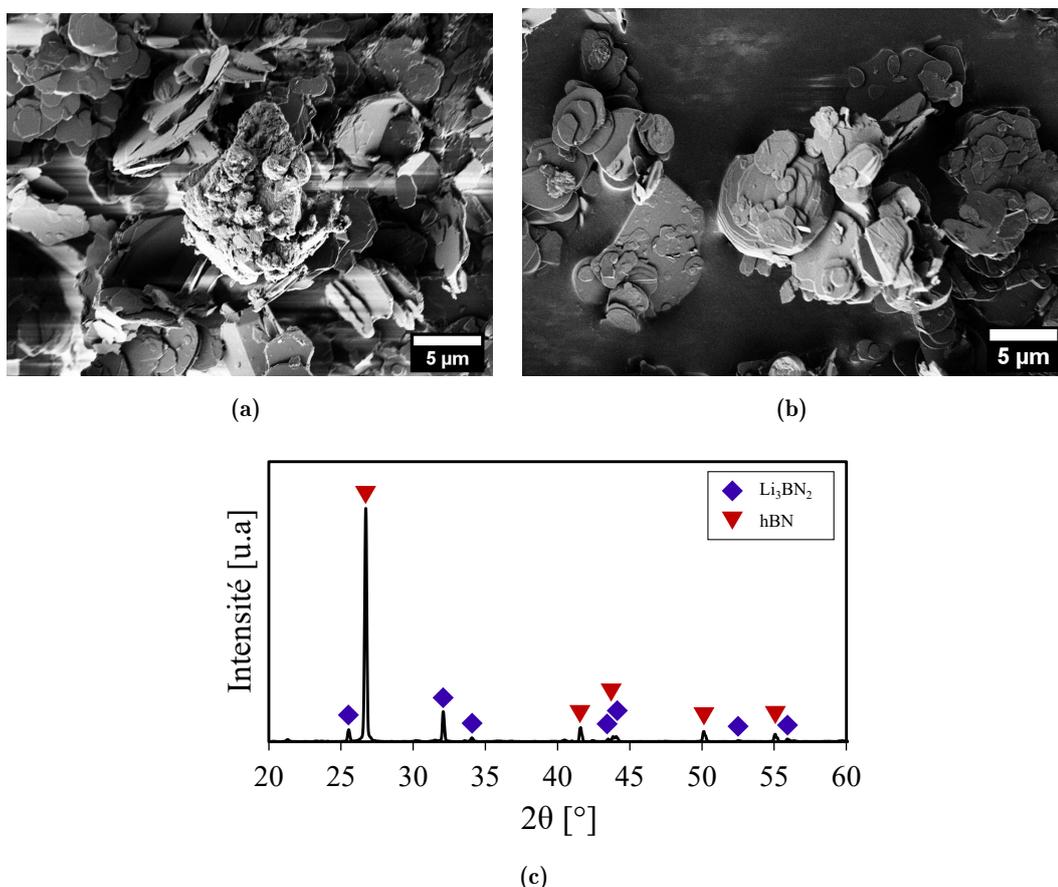
Des cristaux de hBN de taille millimétrique ont été obtenus par les systèmes  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  par le

traitement HIP à  $1800\text{ °C}/180\text{ MPa}/2\text{h}$ . Sur ce modèle, de la poudre commerciale de hBN peut constituer la source de BN. Cette poudre est préalablement traitée à des fins de purification (voir partie 2.2.2). Pour reproduire (et démontrer) la synthèse de cristaux de hBN à partir ce nouveau système réactionnel  $[\text{hBN} + \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ , sa composition doit être ajustée. Trois compositions tableau 3.2 sont mises en oeuvre dans ce but.

Nomenclature du système réactionnel	Concentration massique en $\text{Li}_3\text{BN}_2$	Concentration molaire en $\text{Li}_3\text{BN}_2$	Nature du creuset
$[40\text{ wt}\% \text{ hBN} + 60\text{ wt}\% \text{ Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$	60 wt%	40 mol%	Mo
$[20\text{ wt}\% \text{ hBN} + 80\text{ wt}\% \text{ Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$	80 wt%	63 mol%	Mo
$[10\text{ wt}\% \text{ hBN} + 90\text{ wt}\% \text{ Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$	90 wt%	77 mol%	Mo

**Tableau 3.2** – Différentes compositions du système réactionnel  $[\text{hBN} + \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  étudiées. Les concentrations molaires sont exprimées par rapports aux espèces BN et  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Soumis à un traitement thermique  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  identique, ces trois compositions réagissent très différemment. L'échantillon produit par le mélange concentré en hBN  $[40\text{ wt}\% \text{ hBN} + 60\text{ wt}\% \text{ Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  est entièrement pulvérulent, aucun cristal brillant n'est visible en son sein figure 3.23.

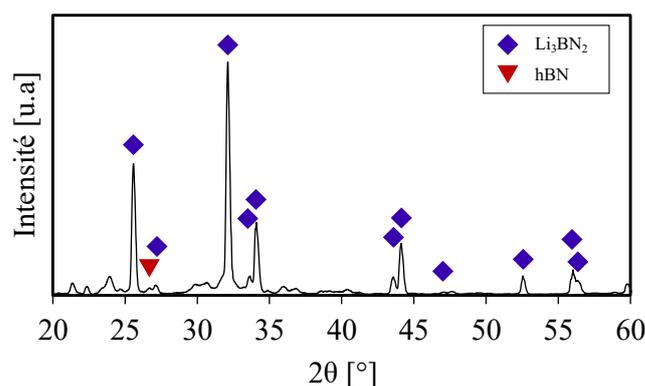


**Figure 3.23** – Images MEB de (a) système  $[40\text{ wt}\% \text{ hBN} + 60\text{ wt}\% \text{ Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  traité thermiquement à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  et de (b) poudre commerciale de hBN. (c) Diffractogramme DRX de (a).

Cet échantillon apparaît composé de plaquettes de hBN de taille micrométrique figure 3.23a. Ces plaquettes semblent similaires à celles de la poudre de hBN commerciale initiale 3.23b. Un agglomérat de plaquettes apparaît au centre de l'image, il est composé d'une matière présentant une morphologie différente. Cette morphologie est similaire à celle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (voir figure 3.15a). Cet agglomérat pourrait donc être composé d'un mélange de hBN et  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Le diffractogramme DRX de cette poudre figure 3.23c présente les pics associés aux phases hBN et  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Les pics associés à hBN présentent une intensité relative supérieure à ceux associés à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et hBN sont donc toujours présents après le traitement thermique  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  du système  $[40\text{ wt\% hBN} + 60\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ . Ce système n'a cependant pas permis la croissance cristalline de hBN.

Le système réactionnel  $[10\text{ wt\% hBN} + 90\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  forme, lui, un lingot totalement dense, blanc et sans cristal apparent. Clivé, il présente une microstructure dense et homogène sur l'ensemble du lingot. Le diffractogramme de cet échantillon figure 3.24 présente des pics associés à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , et le pic à  $26,7\text{ °}$  associé à hBN(002).



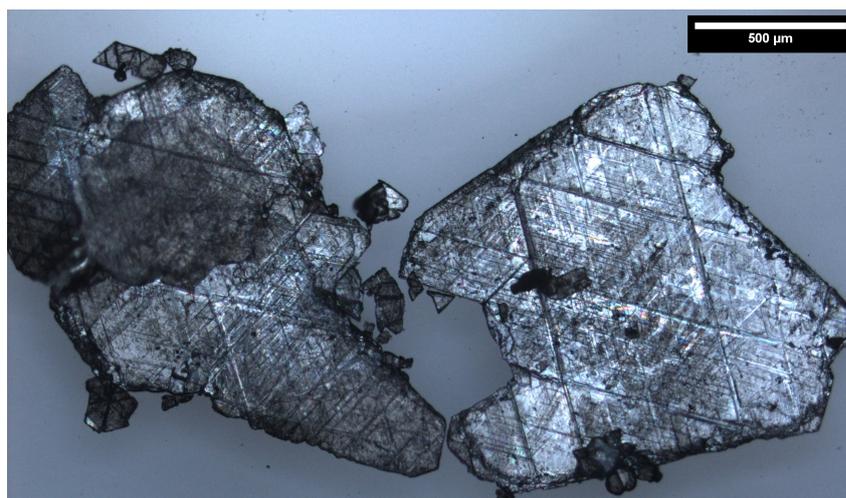
**Figure 3.24** – Diffractogramme de DRX enregistré sur l'échantillon issu du système  $[10\text{ wt\% hBN} + 90\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  après traitement thermique à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ .

Divers pics associés à des espèces  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$  apparaissent également. L'intensité du pic associé à hBN(002) présente une très faible intensité. Alors que de la poudre de hBN a été initialement ajoutée à hauteur de 10 wt% dans cet échantillon, le pic de hBN(002) est quasi inexistant après un traitement thermique à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ . hBN est donc une phase très minoritaire au sein de cet échantillon.

La microstructure observée au sein du lingot est similaire à celle du système  $[\text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  après un traitement thermique identique (voir figure 3.20a). La composition du système  $[10\text{ wt\% hBN} + 90\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  ne permet donc pas la synthèse de hBN.

Le système  $[20\text{ wt\% hBN} + 80\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  soumis au traitement thermique  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}$  pendant 2h a produit un lingot dense composé de blocs recouverts de cristaux de hBN. Deux exemples de cristaux extraits de cet échantillon après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  présentent une taille latérale de plusieurs millimètres au microscope optique figure 3.25.

La taille de ces cristaux est équivalente à celle des cristaux produits par le système  $[30\text{ wt\% PBN} + 70\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{BN}$  (synthèse PDC-HIP). Le lingot issu du système  $[20\text{ wt\% hBN} + 80\text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  est également très similaire à celui obtenu à partir du système  $[30\text{ wt\% PBN}$



**Figure 3.25** – Microscopie optique de cristaux produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo lors du traitement thermique 1800 °C/50 MPa/2h, après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

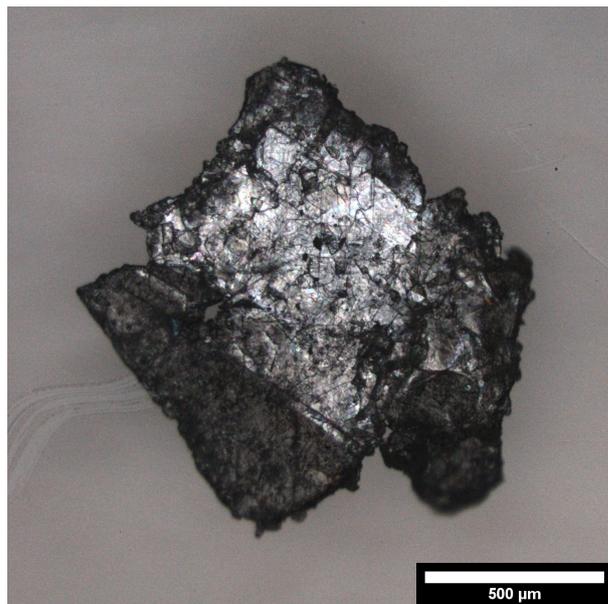
+ 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN après un traitement thermique identique (voir figure 3.3a). Ce nouveau système réactionnel simplifié permet donc la synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique. La similarité des cristaux et des lingots produits indique que ce nouveau système réactionnel aurait reproduit des conditions proches de celles du système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN.

Le creuset en molybdène de ce système réactionnel n'est pas étanche et permet les échanges avec l'environnement du réacteur HIP. Il permet en particulier l'échappement d'espèces gazeuses issues de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  depuis l'intérieur du système réactionnel vers l'extérieur. Ces échanges étaient également permis par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN. Cette évaporation pourrait être un moteur de la cristallisation de hBN selon l'hypothèse formulée partie 3.3.1. Le traitement thermique 1800 °C/50 MPa/2h appliqué au mélange 20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans un creuset étanche permettrait d'étudier cette hypothèse.

Des creusets métalliques sertis (voir partie 2.2.2.2) assurent une étanchéité du système réactionnel. Ils sont notés *Mo-serti*. Le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti traité thermiquement à 1800 °C/50 MPa/2h produit un lingot composé de blocs recouverts de cristaux de hBN. Le cristal de hBN figure 3.26 issu de cet échantillon présente une taille latérale millimétrique.

La morphologie de ce lingot et la présence de cristaux présentant une taille latérale millimétrique suggère que le lingot produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti serait très similaire à celui produit par le même système, non fermé. Ces observations indiqueraient donc que l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  n'influe pas significativement sur la croissance de hBN. Cette implication écarterait donc l'hypothèse formulée partie 3.3.1 d'une croissance de hBN activée par une évaporation de solvant. Par conséquent, l'hypothèse d'une croissance activée par le refroidissement est privilégiée.

L'hypothèse privilégiée est celle d'une **réaction de précipitation** de hBN **activée par refroidissement** à partir d'une **solution liquide  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN**.



**Figure 3.26** – Cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/50 MPa/2h, observé par microscopie optique après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Le système fermé empêcherait les échanges avec l'environnement du réacteur HIP et notamment l'échappement de composés issus de l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Ce système fermé empêcherait également l'entrée de gaz provenant de l'environnement du réacteur HIP. Or, du fait de son résistor en graphite, l'environnement du réacteur HIP est riche en carbone (voir partie 2.3). Les cristaux produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti auraient donc été isolés de l'environnement riche en carbone du réacteur HIP durant l'intégralité du procédé de traitement thermique. Les cristaux de hBN produits par le traitement thermique du système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti pourraient donc présenter une moindre contamination. Cette moindre contamination pourrait être à l'origine d'une modification des propriétés, notamment optiques, de ces cristaux.

### 3.4 Étude des propriétés optiques des cristaux de hBN

La composition du système réactionnel déterminerait la taille des cristaux de hBN, mais elle influencerait aussi sur la densité de défauts cristallins et de contaminants dans le matériau final. Selon la littérature (voir partie 1.3), la contamination de hBN lors de sa synthèse pourrait avoir quatre origines hypothétiques :

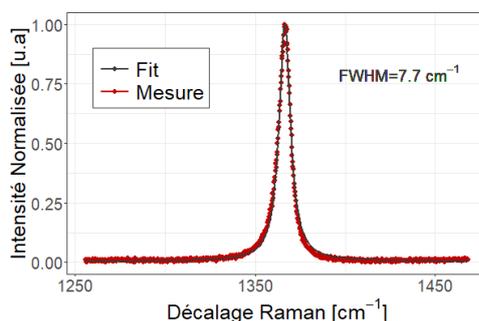
- La source de BN;
- Le creuset;
- Le solvant;
- L'environnement.

D'après l'étude de la littérature scientifique partie 1.3 cette contamination peut être étudiée à travers les propriétés optiques de hBN. Cette partie est ainsi dédiée à l'étude des propriétés optiques des cristaux de hBN dans le but d'identifier leurs éventuels défauts et leur origine.

### 3.4.1 Étude de la réponse Raman des cristaux de hBN

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour caractériser les films minces de hBN déposés par divers procédés. Ces études se concentrent particulièrement sur la position et la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic  $E_{2g}$  détecté à  $1366\text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est induit par une vibration du cristal de hBN dans la direction horizontale de ses plans hexagonaux. L'origine de l'élargissement de ce pic n'est pas clairement identifiée, mais elle est attribuée à la présence indéterminée de défauts cristallins, de contamination, de joints de grains, de phases allotropiques (rBN, tBN) ou désorganisées. La notion de "cristallinité" est généralement utilisée pour désigner la présence et la densité de ces défauts et/ou phases annexes au sein de hBN. L'amincissement du pic  $E_{2g}$  indiquerait l'augmentation de la cristallinité de hBN (*i.e* la réduction de la densité de défauts). Cet amincissement serait néanmoins limité, à température ambiante, à une valeur limite de FWHM de  $7,7\text{ cm}^{-1}$  causée par le désordre isotopique du bore [100]. Cette FWHM limite a été mesurée sur des cristaux de hBN produits par le procédé HPHT [119], APHT [74] et par les synthèses duales PDC-SPS et PDC-HIP (système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN) dans le cadre de la thèse de Y. Li [116].

La mesure de spectroscopie Raman d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  figure 3.27 présente un pic centré à  $1366\text{ cm}^{-1}$  avec une FWHM de  $7,7\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur atteste de la bonne cristallinité de ce cristal de hBN.



**Figure 3.27** – Mesure de spectroscopie Raman d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le pic  $E_{2g}$  de hBN est décrit par une fonction lorentzienne. L'algorithme d'ajustement (*fit* en anglais) indique que ce pic est centré à  $1366\text{ cm}^{-1}$  avec une valeur de FWHM égale à  $7,7\text{ cm}^{-1}$ .

Le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo a donc permis la croissance de cristaux de hBN qui présentent une cristallinité similaire à celle des cristaux produits par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN. Elle serait également similaire à celle des cristaux produits par les procédés HPHT et APHT.

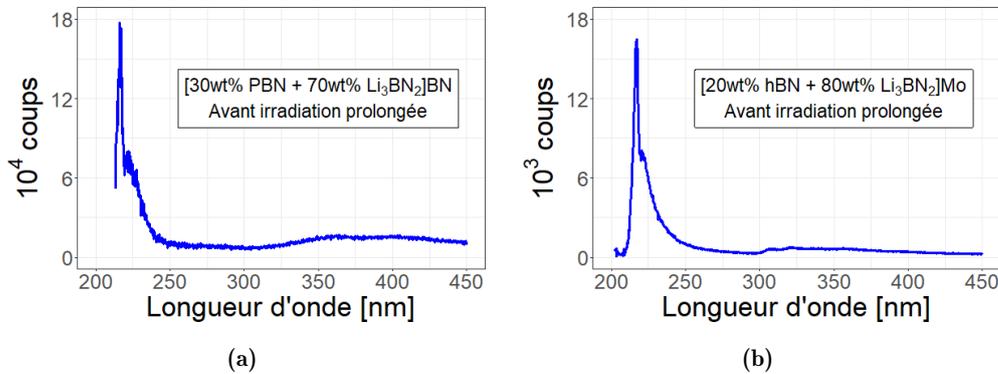
Cette mesure de spectroscopie Raman a été reproduite sur de nombreux cristaux de hBN produits par les systèmes [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN, [ $\text{Li}_3\text{N}$ ]BN, [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo et [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti. Aucune variation significative de la FWHM du pic  $E_{2g}$ , de sa position ou de son rapport signal/bruit n'a été identifiée.

Ces résultats sont donc en accord avec la littérature [119]. Les propriétés de CL de hBN étant plus sensibles aux défauts ponctuels, leur analyse pourrait permettre d'étudier la formation de ces défauts lors de la croissance.

### 3.4.2 Influence d'une éventuelle contamination environnementale sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN

Les propriétés de CL de hBN et la littérature associée sont détaillées partie 1.3. Des mesures de PL de hBN ont permis d'identifier son émission intrinsèque assistée par phonons à 215 nm [7]. Une émission présentant une structure excitonique similaire est également détectée à 227 nm. Cette émission est attribuée à des défauts structuraux de hBN [119]. Le triplet observé entre 300 nm et 350 nm est généralement attribué à une contamination par des atomes extrinsèques [119] et plus particulièrement par des atomes de carbone [77]. Cette contamination serait introduite dans la structure de hBN lors de sa synthèse. Une étude [124] a remis en cause cette conclusion en montrant une modification de ce triplet après des recuits successifs (voir figure 1.31). Du fait de son résistor en graphite, l'environnement du réacteur HIP est riche en carbone (voir partie 2.3). Or, les différents systèmes réactionnels ayant produit des cristaux de hBN sont inégalement exposés à cet environnement. L'étude des propriétés de cathodoluminescence de ces cristaux permet donc d'étudier la corrélation entre l'émission de ce triplet et une potentielle contamination par des atomes de carbone. La pureté des différents éléments des systèmes réactionnels doit également être prise en compte.

Le spectre de cathodoluminescence d'un cristal produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN à 1800 °C/180 MPa/2h figure 3.28b présente un pic de forte intensité centré à 215 nm. À la température ambiante (300 K), l'agitation thermique perturbe les interactions excitons-phonons. Le signal détecté à 215 nm est donc attribué à l'émission intrinsèque, il englobe les quatre signaux de la série S identifiés à température cryogénique.

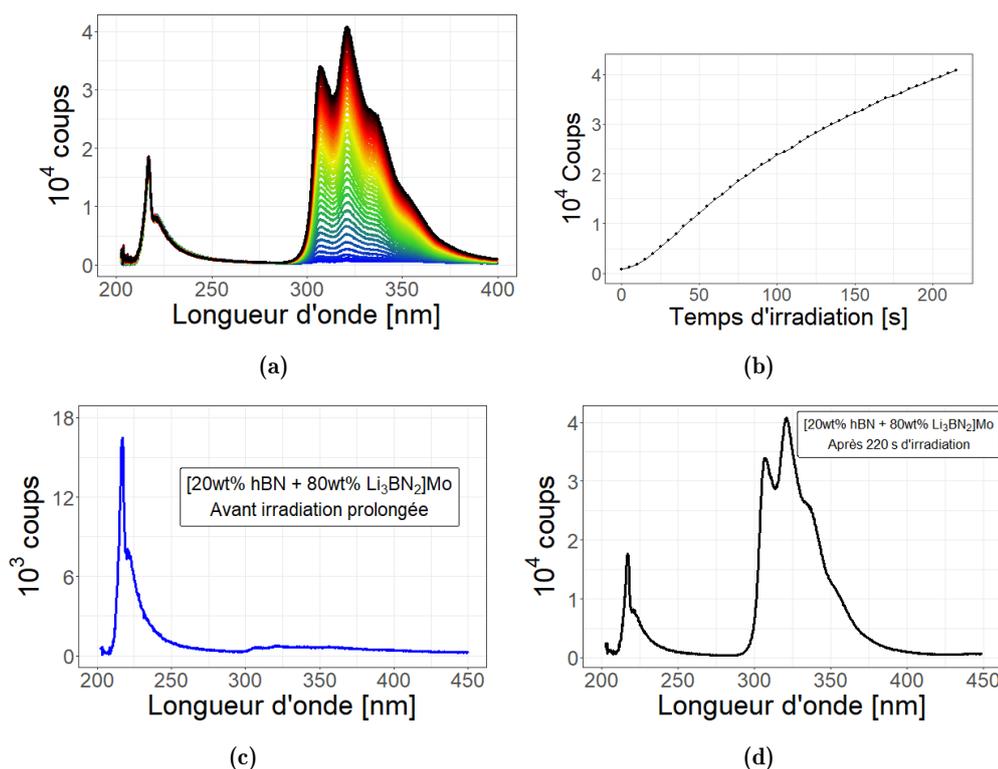


**Figure 3.28** – Spectres de CL de deux cristaux de hBN produits par les systèmes (a) [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN et (b) [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La mesure est réalisée à température ambiante, sur l'intégralité de la surface d'un cristal et sans résolution spatiale.

Un signal supplémentaire apparaît au pied de ce pic, centré à 227 nm. Le signal centré à 227 nm est attribué aux émissions de la série D apparaissant comme un unique signal à température ambiante (de manière analogue à la série S). Un signal de très faible intensité est détecté sur une large plage de longueur d'onde entre 300 nm et 450 nm figure 3.28a. Un large signal non structuré dans cette gamme de longueur d'onde a déjà été rapporté à plus forte intensité, notamment par PL de poudre commerciale de hBN [159]. Ce signal a alors été attribué à la présence de contamination (C ou O) mais son origine n'est pas précisément connue.

Les émissions CL des séries S (215 nm) et D (227 nm) du cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h figure 3.28b sont très similaires à celles d'un cristal produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]BN dans des conditions identiques. Le triplet entre 300 nm et 350 nm est également détecté, à très faible intensité relativement à l'émission intrinsèque. Cette faible intensité indiquerait la présence de contamination à très faible concentration.

Une évolution temporelle du signal de cathodoluminescence de ce dernier cristal est cependant détectée figure 3.29.



**Figure 3.29** – Variation temporelle des propriétés de CL sous irradiation par des électrons d'un cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> : (a) Superposition des spectres de CL mesurés à 5 s d'intervalle entre (c) 0 s (bleu) et (d) 220 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'exposition au faisceau d'électrons. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).

La superposition des spectres enregistrés à intervalle de temps régulier figure 3.29a montre qu'une émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm devient progressivement plus intense. Ce triplet dépasse finalement (figure 3.29d) largement l'émission intrinsèque à 215 nm. L'intensité de ce triplet augmente continûment et celle de son maximum présente une évolution figure 3.29b linéaire. L'irradiation par des électrons serait à l'origine de cette augmentation.

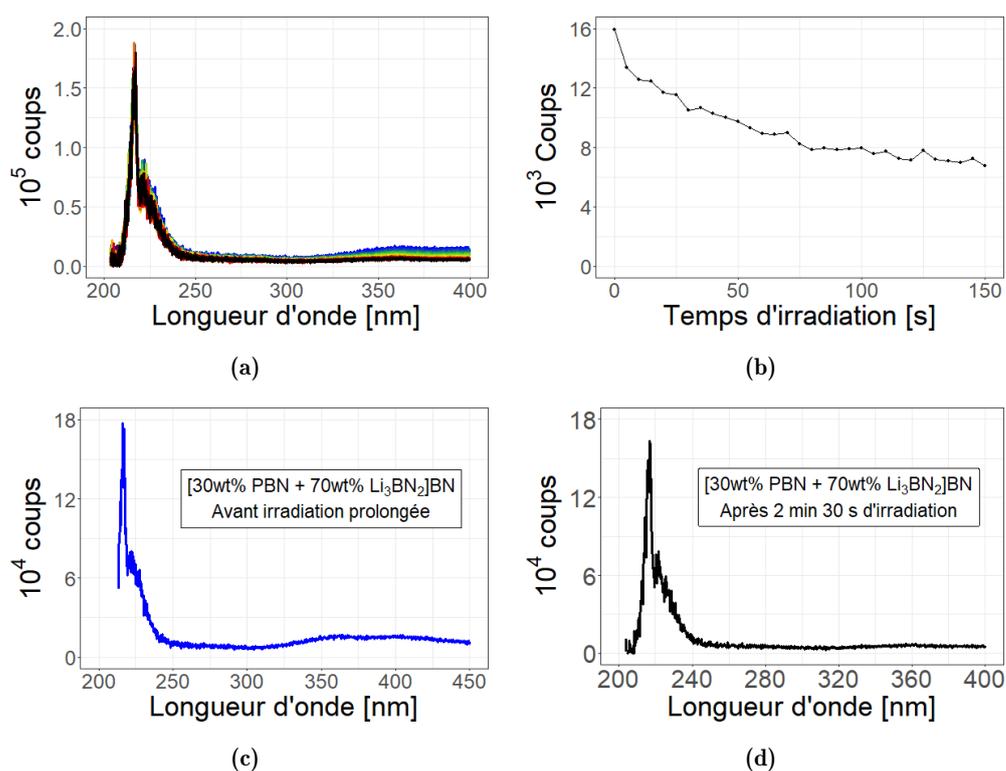
Cette augmentation suggérerait la formation de défauts sous l'effet d'une irradiation par des électrons. Cette augmentation est d'autant plus remarquable que l'intensité de l'émission intrinsèque (à 215 nm) n'évolue pas. La stabilité de l'émission intrinsèque indiquerait que la quantité de défauts ne changerait pas significativement au cours du temps. Le faisceau d'électrons (15 kV) favoriserait ainsi plutôt la transformation de défauts non luminescents en défauts luminescents.

Les défauts ainsi modifiés sont stables après plusieurs heures sous vide ( $10^{-6}$  mbar) et sans irradiation ainsi qu'après une semaine d'exposition du cristal à l'environnement ambiant.

La mesure d'une évolution temporelle de l'intensité de ce triplet par irradiation d'électrons est inédite. Une évolution des propriétés optiques de hBN par irradiation d'électrons a par ailleurs été rapportée par Fournier *et al.* [160]. Ils ont en effet démontré qu'il est possible de créer des émetteurs de photons uniques (à 437,5 nm) très reproductibles par irradiation par des électrons à faible énergie (15 keV) [161, 162]. Ces résultats ont été obtenus sur des cristaux de hBN HPHT et seulement quand un signal a été détecté préalablement en PL entre 300 nm et 350 nm. La longueur d'onde d'émission diffère entre la présente étude et celle de Fournier *et al.*, mais elles indiquent toutes deux une sensibilité des défauts de hBN à une irradiation par des électrons.

L'émission intrinsèque de hBN et son intensité attesteraient néanmoins de l'excellente qualité de ce cristal.

Les propriétés de CL d'un cristal produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN traité à  $1800^\circ\text{C}/180\text{ MPa}/2\text{h}$  présentent un comportement significativement différent figure 3.30.



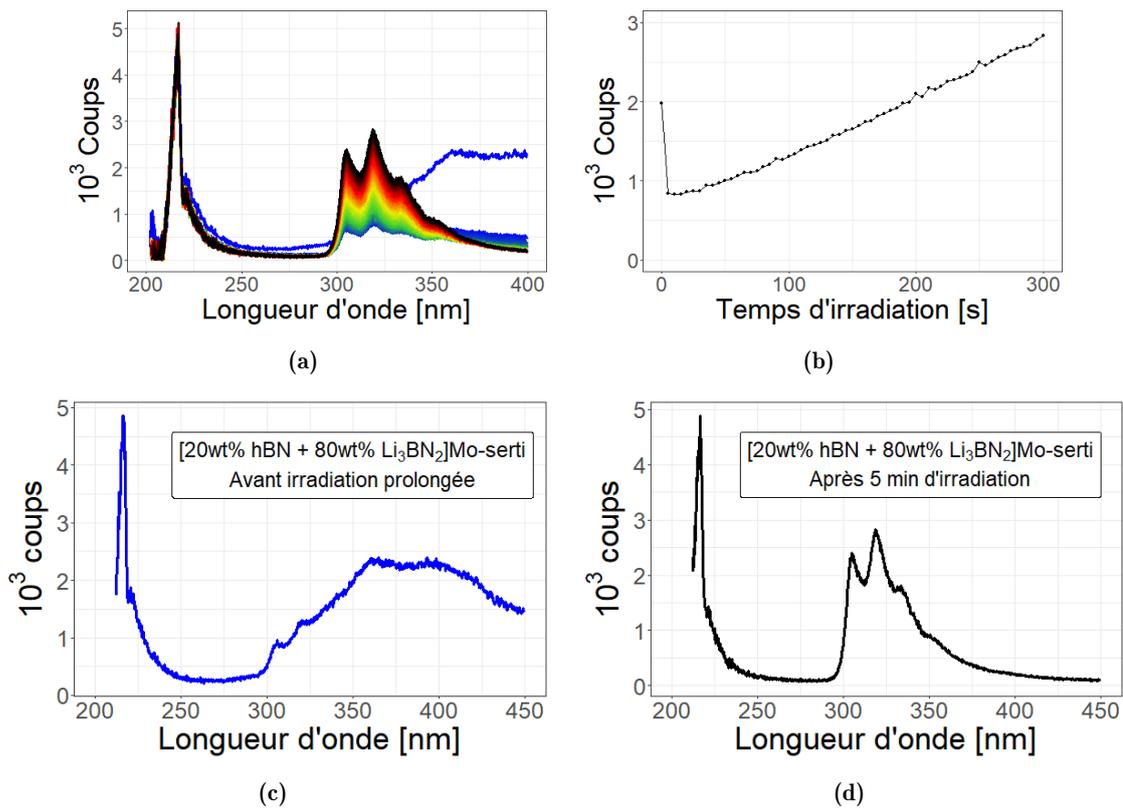
**Figure 3.30** – Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par un faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN à  $1800^\circ\text{C}/180\text{ MPa}/2\text{h}$ , après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : (a) Superposition des spectres enregistrés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 150 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).

La superposition des spectres de CL mesurés sur ce cristal à intervalle de temps régulier

sous irradiation d'électrons figure 3.30a montre un signal très intense à 215 nm ainsi qu'un signal relativement moins intense à 227 nm. Ces deux émissions sont stables. L'intense émission intrinsèque de hBN démontrerait l'excellente qualité de ce cristal. L'évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm figure 3.30b atteste de l'absence de signal significatif à ces longueurs d'ondes. L'absence de triplet entre 300 nm et 350 nm pourrait indiquer l'absence des défauts associés à cette émission. Le large signal entre 300 nm et 450 nm, initialement très faible, n'est plus détecté après irradiation. Cette extinction pourrait indiquer une modification structurale des défauts associés.

Les propriétés de CL des cristaux de hBN produits par les systèmes [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo et [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN diffèrent. Cette différence réside principalement dans l'existence d'une émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm. Ces deux systèmes étant des systèmes ouverts (non-sertis), ils seraient pourtant exposés à la contamination environnementale au carbone de manière égale.

Le système fermé isole le milieu réactionnel de l'environnement du réacteur HIP. Un cristal de hBN produit par ce système n'est donc pas exposé au risque de contamination par des atomes de carbone de cet environnement. Les propriétés de CL d'un cristal de hBN produit par le système fermé [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti sont donc étudiées figure 3.31c.



**Figure 3.31** – Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par un faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : (a) Superposition des spectres mesurés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 300 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'exposition. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).

Le premier spectre enregistré lors de la mesure de CL d'un tel cristal figure 3.31c présente un large signal entre 300 nm et 450 nm. Le maximum d'intensité à 360 nm atteint environ la moitié de l'intensité du signal intrinsèque à 215 nm. Son caractère structuré et sa reproductibilité indiquent qu'il serait causé par des défauts introduits au sein de la structure de hBN par le procédé de synthèse. De larges émissions ont régulièrement été observées par PL [159] et CL [153] sur cette plage de longueur d'onde et généralement attribuées à la présence d'atomes de carbone ou d'oxygène. Cependant, les émissions rapportées dans la littérature ne sont pas structurées et leur profil ne coïncide pas avec l'émission figure 3.31c.

Deux pics de faible intensité convolués avec le plus large signal apparaissent entre 300 nm et 350 nm. La longueur d'onde de leur maximum correspond aux longueurs d'ondes du triplet observé par ailleurs sur cette plage de longueur d'onde.

L'évolution temporelle du spectre figure 3.31 présente une diminution très rapide du large signal entre 300 nm et 450 nm. Cette diminution rapide est illustrée par la diminution du maximum d'intensité mesuré entre 300 nm et 350 nm figure 3.31b entre 0 s et 5 s. L'émission associée à ce large signal est donc rapidement éteinte lors de l'irradiation par des électrons. Les défauts à son origine sont donc sensibles à des électrons à faible énergie (15 keV). Inversement, l'intensité du triplet entre 300 nm et 350 nm augmente de façon linéaire et significativement plus lentement. Le signal à 215 nm de l'émission intrinsèque de hBN est stable tout au long de l'irradiation.

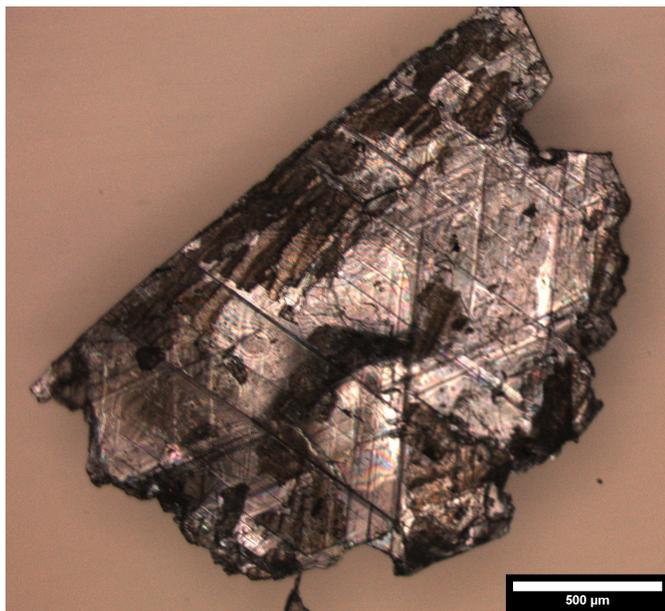
Les propriétés de CL de ce cristal montreraient donc que les défauts formés durant sa croissance dans un système fermé sont de même nature que ceux générés au sein d'un cristal produit par un système ouvert dans un creuset Mo. L'exposition du système réactionnel à une potentielle contamination environnementale au carbone du réacteur HIP ne serait donc pas corrélée avec l'émission du triplet de CL entre 300 nm et 350 nm.

Les défauts à l'origine de cette émission proviendraient donc plutôt de la composition du système réactionnel *i.e.* dans le cas du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-serti : de hBN commercial, de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et d'un creuset Mo-serti.

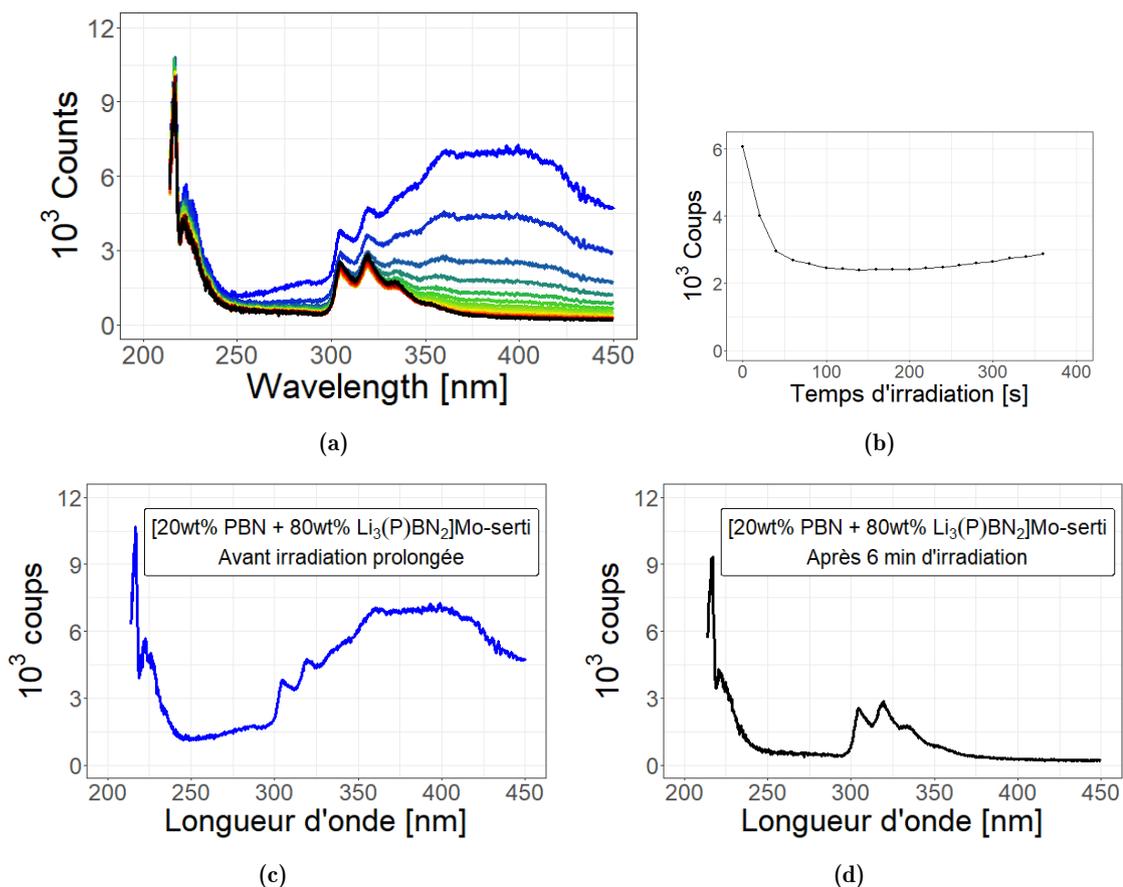
### 3.4.3 Influence de la composition du système réactionnel sur les propriétés de CL

Les propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN seraient influencées par la composition du système réactionnel à l'origine de leur synthèse. Le système réactionnel doit donc être modifié pour étudier cette influence. Le creuset fermé (Mo-serti) permet de s'affranchir de la potentielle contamination environnementale au carbone du réacteur HIP. Pour s'affranchir d'une potentielle contamination de la poudre commerciale de hBN, PBN est utilisé comme source de BN. À des fins similaires, Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> est synthétisé à partir de Li<sub>3</sub>N + PBN selon le procédé partie 3.3.1. Ce composé, noté *Li<sub>3</sub>(P)BN<sub>2</sub>*, est mélangé à PBN selon les proportions déterminées partie 3.3.3.

Un cristal de hBN produit par ce système [20 wt% PBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>(P)BN<sub>2</sub>]Mo-serti présente une taille latérale millimétrique figure 3.32. Ce nouveau système réactionnel adapté à partir de PBN uniquement produit donc également des cristaux de hBN de taille millimétrique. Ce résultat démontre la polyvalence du procédé de synthèse à partir du système Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-BN.



**Figure 3.32** – Cristal de hBN produit par le système [20 wt% PBN + 80 wt%  $\text{Li}_3(\text{P})\text{BN}_2$ ]Mo-serti à  $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  observé par microscopie optique après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .



**Figure 3.33** – Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% PBN + 80 wt%  $\text{Li}_3(\text{P})\text{BN}_2$ ]Mo-serti à  $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  : (a) Superposition des spectres mesurés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 360 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'exposition. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).

Bien que l'intensité des émissions et de leur variation diffère, les propriétés de CL d'un cristal figure 3.33 issu du système réactionnel adapté à partir de PBN sont très similaires à celles d'un cristal produit à partir de hBN commercial (voir figure 3.31). La composition du système réactionnel n'influencerait donc pas les propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN qu'il produit.

Les propriétés de cathodoluminescence de hBN issu des différents systèmes réactionnels sont résumées tableau 3.3. Une étude complémentaire de l'influence des paramètres de traitement thermique sur les propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN synthétisés est proposée partie 4.3.

**Tableau 3.3** – Comparaison des propriétés de CL de cristaux de hBN produits par différents systèmes réactionnels à 1800 °C/180 MPa/2h.

Systèmes réactionnels utilisés pour la synthèse des cristaux de hBN analysés	Triplet entre 300 nm et 350 nm	Émission entre 300 nm et 450 nm	Effet d'une irradiation
[30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]BN	Non	Faible	Non
[20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo	Oui	Nulle	Oui
[20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-serti	Oui	Intense	Oui
[20 wt% PBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> (P)BN <sub>2</sub> ]Mo-serti	Oui	Intense	Oui

Les propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN produits en conditions de pression de gaz isostatique ont donc mis au jour un large signal structuré et reproductible entre 300 nm et 450 nm qui indiquerait la présence de défauts au sein du cristal. Ce large signal étant inédit, la nature des défauts est incertaine. Ces propriétés ont aussi montré une évolution temporelle d'un triplet qui aurait pour origine une contamination de hBN par du carbone. Cette origine n'est pas vérifiée par la modification du procédé de synthèse qui pourrait justement réduire la pollution par des atomes de carbone. Ces observations riches témoignent donc de la complexité du spectre d'émission des défauts de hBN au-delà de celle de son émission intrinsèque assistée par phonons. Une émission intrinsèque intense est invariablement détectée au sein des cristaux de hBN issus des différents systèmes réactionnels. Cette émission intrinsèque témoignerait de la grande qualité cristalline de ce hBN.

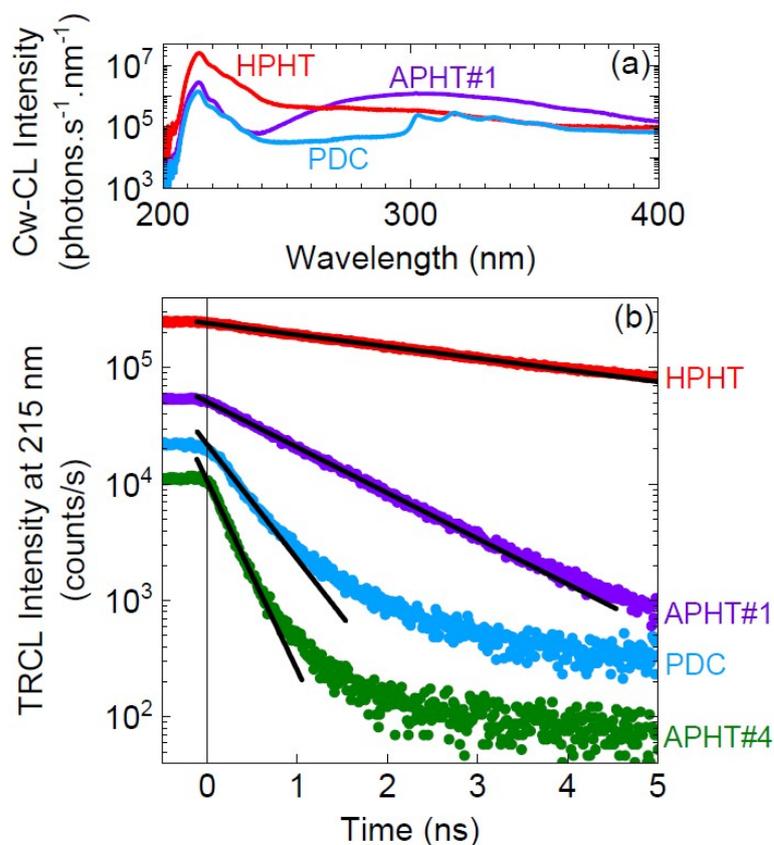
L'émission intrinsèque de hBN peut notamment être perturbée par la présence de défauts. L'étude de cette émission intrinsèque pourrait donc également permettre de caractériser les défauts de hBN.

### 3.4.4 Vers la quantification des défauts de hBN

L'émission intrinsèque de hBN (à 215 nm) correspond à la recombinaison d'excitons assistée par des phonons. Ce mécanisme de recombinaison n'est pas instantané et sa cinétique peut être influencée par la présence de défauts dans la structure de bande électronique. En particulier, la décroissance temporelle de l'intensité de l'émission intrinsèque est liée à cet aspect cinétique. Cette décroissance serait donc un indicateur de la présence de défauts et/ou de contamination au sein d'un cristal de hBN. Une méthode d'analyse des défauts consisterait donc à mesurer la décroissance temporelle de l'intensité de CL après l'arrêt de l'excitation.

Afin d'étudier cette décroissance, des mesures de cathodoluminescence résolue en temps (TRCL, pour *Time Resolved Cathodoluminescence* en anglais) sont nécessaires. La décroissance de l'émission intrinsèque de hBN a été étudiée en TRCL par S. Roux *et al.* [153] dans le cadre d'une collaboration de longue date au sein du *Graphene Flagship* avec les laboratoires GEMaC (UVSQ) et LEM (ONERA). La résolution temporelle du système de TRCL est de l'ordre de 100 ps. Les cristaux étudiés ont été produits par la synthèse PDC-HIP (système [30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]BN), reproduite au cours de cette thèse d'après les travaux de Y. Li [74] (voir partie 3.1).

Lors de cette étude, Roux *et al.* se sont intéressés à des cristaux de hBN produits par les procédés de synthèse HPHT [76], APHT [95] et PDC-HIP (notée simplement PDC). Les spectres de CL figure 3.34a montrent que l'émission intrinsèque à 215 nm est détectée avec un profil identique sur ces trois types de cristaux. L'intensité de l'émission intrinsèque de hBN HPHT est un ordre de grandeur supérieure aux deux autres, ce qui attesterait d'une moindre densité de défauts. Le cristal HPHT ne présente par ailleurs aucun signal supplémentaire au-delà de 250 nm. Le cristal PDC présente un triplet entre 300 nm et 350 nm. L'intensité de ce triplet est cependant très faible relativement à l'émission intrinsèque, ce qui pourrait expliquer sa non détection figure 3.30c. Le cristal APHT présente une large bande de 250 nm à 400 nm dont l'intensité approche celle de l'émission intrinsèque. Cette large bande est attribuée à des défauts de nature incertaine.



**Figure 3.34** – (a) Spectres de CL à température ambiante des cristaux HPHT, APHT et PDC-HIP. (b) Décroissance temporelle de l'intensité du signal intrinsèque à 215 nm. Résolution temporelle : 100 ps. Reproduit à partir de [153].

L'émission intrinsèque à 215 nm de ces différents cristaux présente une décroissance exponentielle ( $I = K \exp^{-t/\tau}$ ) figure 3.34b. Cette décroissance exponentielle serait donc universelle. Le temps caractéristique de cette décroissance  $\tau$  varie entre moins de 0,1 ns (limite de résolution du système) dans le cas du cristal APHT#4 et 4,2 ns dans le cas du cristal HPHT. Ce temps caractéristique est donc relativement dispersé. Le cristal produit par la synthèse PDC-HIP présente un temps caractéristique de décroissance de 0,43 ns.

Ces résultats illustrent donc une différence quantifiable et discriminante entre les cristaux HPHT d'une part et les cristaux APHT et PDC d'autre part qui permettrait de quantifier les défauts en présence [153]. Ces résultats témoignent également de la présence de défauts au sein des cristaux de hBN produits par la synthèse duale PDC-HIP, qui présentent par ailleurs d'excellentes propriétés d'émission dans l'UV lointain y compris à température ambiante.

## Conclusion

Ce chapitre s'est d'abord attelé à étudier la synthèse duale PDC-HIP, développée lors de travaux d'une thèse précédente. Cette étude a mis en avant la présence de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  avant et après traitement thermique. Un suivi réactionnel par DRXDA a montré que le précurseur précéramique forme hBN dès 1200 °C lors de son traitement thermomécanique (480 MPa). De plus, hBN est la seule phase détectée au-delà de cette température et jusqu'à 2300 °C. Cette formation a lieu au sein de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide qui apparaît donc déterminant. Le comportement de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à haute température a par conséquent été étudié. À pression atmosphérique  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  fond à 870 °C et se décompose au-delà de cette température en hBN et en des espèces volatiles LiX. Une source de BN est pourtant nécessaire à la formation de hBN dans les conditions de pression de gaz isostatique du réacteur HIP. Ces résultats indiquent finalement que la formation de cristaux de hBN de taille millimétrique lors de la synthèse PDC-HIP serait induite par un mécanisme de croissance cristalline à partir d'une solution liquide  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN. Cette croissance aurait lieu à haute température lors du refroidissement. Le système réactionnel du procédé PDC-HIP initial impliquant une source de BN quasi-infinie, un nouveau système réactionnel a été développé. Il est constitué de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dont la synthèse a été étudiée, d'une source de BN, et d'un creuset Mo-serti assurant une fermeture étanche. Ce système fermé permet un meilleur contrôle de la réaction de croissance en solution. En particulier, il permet de contrôler la source de BN qui peut être constituée indifféremment de hBN commercial ou de PBN.

Les cristaux de hBN de taille millimétrique produits par le système réactionnel fermé présentent des propriétés optiques intéressantes. La spectroscopie Raman atteste d'une cristallinité équivalente à celle des cristaux HPHT et APHT. L'émission de cathodoluminescence d'un triplet entre 300 nm et 350 nm pourrait être la signature d'une contamination des différents cristaux. L'hypothèse d'une contamination environnementale au carbone lors de la synthèse semble être exclue par l'utilisation d'un système fermé. Le système réactionnel fermé a donc été décliné pour étudier l'influence de ses différents composants sur cette émission. Ces déclinaisons ne modifient pas les propriétés de CL des cristaux de hBN et ne mettent donc pas en évidence une contamination provenant du système réactionnel. De plus, une évolution inédite du signal de CL sous l'effet du faisceau d'électrons a été identifiée. Les corrélations entre les conditions de synthèse et les propriétés de CL contrastent avec la littérature existante. L'analyse de la décroissance temporelle de l'émission intrinsèque, menée en collaboration, témoigne cependant

effectivement de la présence de défauts résiduels au sein des cristaux PDC-HIP. Cette analyse indiquerait une densité de défauts supérieure à celle des cristaux HPHT de référence et proche de celle des cristaux APHT. L'intensité de l'émission intrinsèque des différents cristaux produits dans le réacteur HIP attesterait néanmoins de leur excellente qualité cristalline.



# 4

## Mécanismes de la croissance cristalline en solution

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Morphologies témoignant d'une croissance cristalline en solution . . . . .</b>	<b>114</b>
4.1.1	Preuve de la dissolution de hBN . . . . .	114
4.1.2	Étude de phénomènes dendritiques et d'autres défauts de croissance . . . . .	117
4.1.3	Microstructure d'un lingot . . . . .	121
<b>4.2</b>	<b>Étude de la croissance en solution des cristaux de hBN . . . . .</b>	<b>125</b>
4.2.1	Influence de la température . . . . .	126
4.2.2	Influence du temps de maintien à haute température . . . . .	128
4.2.3	Vers un contrôle de la densité de nucléation . . . . .	131
4.2.4	Conclusion sur la croissance de hBN en solution . . . . .	133
<b>4.3</b>	<b>Influence des conditions de synthèse de hBN sur ses propriétés de luminescence . . . . .</b>	<b>134</b>
4.3.1	Influence de la vitesse de refroidissement . . . . .	135
4.3.2	Origine thermique des défauts impliqués dans la luminescence de hBN . . . . .	136
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>138</b>

---

*Les résultats concernant la croissance de cristaux de hBN chapitre 3 ont permis de réfuter les hypothétiques mécanismes de réorganisation de PBN, de décomposition péritectique de  $Li_3BN_2$  et de son évaporation en conditions HIP. Le chapitre 3 a aussi décrit la conception et l'optimisation d'un nouveau système réactionnel fermé qui permet de contrôler la synthèse de cristaux de hBN millimétriques de manière reproductible.*

*Ce quatrième chapitre propose une étude des mécanismes à l'oeuvre au sein d'un système fermé composé de  $Li_3BN_2$  et de hBN lors d'un traitement thermique dans les conditions HIP. La formation d'une solution  $Li_3BN_2$ -BN est étudiée dans une première partie. L'hypothèse d'un mécanisme de croissance des cristaux de hBN à partir d'une solution  $Li_3BN_2$ -BN liquide à haute température est également confortée à partir d'analyses morphologiques et microstructurales post mortem. Dans une seconde partie, une étude de l'influence des paramètres procédé sur les distributions de tailles des cristaux de hBN permet l'analyse des principales étapes du procédé de croissance en solution :*

- L'état initial de la solution de croissance;
- La phase de nucléation;
- La phase de croissance.

*L'influence des paramètres procédé sur les propriétés de luminescence de hBN est étudiée dans une dernière partie.*

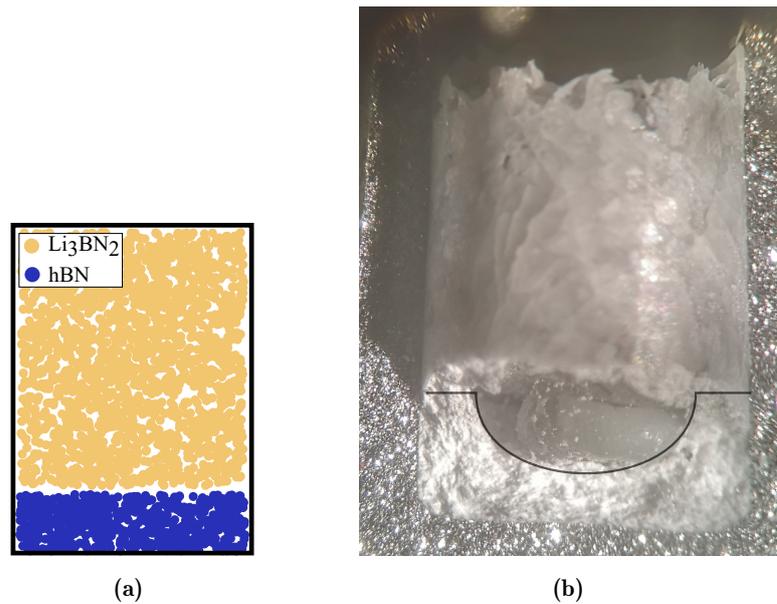
### 4.1 Morphologies témoignant d'une croissance cristalline en solution

Les réactions chimiques et les mécanismes de transfert thermique et de transport de matière lors de la croissance d'un solide en solution peuvent être à l'origine de morphologies ou de structures remarquables. Cette première partie met en lumière certains de ces mécanismes grâce à une étude morphologique et microstructurale des lingots et des cristaux obtenus par traitement thermique HIP du système  $Li_3BN_2$ -BN.

#### 4.1.1 Preuve de la dissolution de hBN

La formation d'une solution est le point de départ de la croissance cristalline en solution. La fusion de  $Li_3BN_2$  et les équilibres de phases sont discutés chapitre 3 mais l'existence d'une solution  $Li_3BN_2$ -BN n'a pas été formellement démontrée. La dissolution éventuelle des cristallites de la poudre hBN commercial au sein du mélange homogène  $Li_3BN_2$ -BN dans le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $Li_3BN_2$ ]Mo aurait lieu localement et serait favorisée par une grande surface de contact. Elle est donc difficile à identifier. Pour envisager la dissolution et les transports de matière dans le liquide, il convient de séparer la source de hBN du solvant  $Li_3BN_2$  afin de former une interface solide-liquide macroscopique. Une géométrie d'échantillon en strates séparées figure 4.1a permet de créer cette interface macroscopique.

Deux échantillons préparés selon cette géométrie ont été soumis à deux traitements thermiques différents. Un premier échantillon a été chauffé (100 °C/min) jusqu'à 1800 °C/50 MPa en réacteur HIP puis directement refroidi (environ -100 °C/min). Ce traitement thermique très



**Figure 4.1** – (a) Schéma de la géométrie en strates préparée à partir du système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo. (b) Photographie par loupe binoculaire du lingot d'un tel échantillon produit par un chauffage rapide jusqu'à 1800 °C/50 MPa et instantanément refroidi.

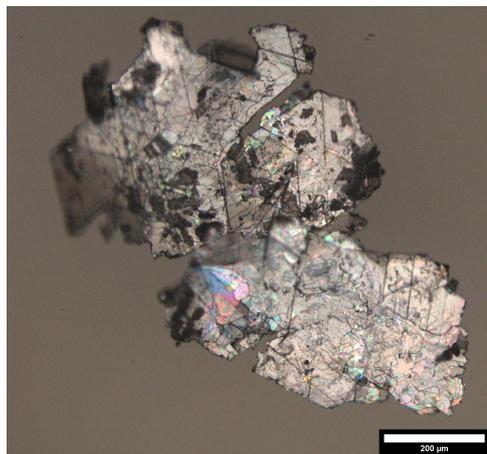
dynamique permettrait d'empêcher le système d'atteindre son équilibre à haute température, il s'apparenterait donc à une trempe.

Le lingot obtenu présente deux parties distinctes soulignées par un trait noir figure 4.1b. Le fond du creuset est constitué de poudre de hBN commercial qui n'a pas réagi (seul hBN est détecté par DRX) alors que la partie supérieure du lingot est composée d'un bloc dense.

La partie supérieure de ce lingot présente une morphologie similaire à celle d'un lingot obtenu habituellement avec le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo préparé par un mélange initial homogène. La DRX confirme que la partie dense supérieure est composée d'un mélange de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et de hBN. Remarquablement, la strate inférieure composée de hBN commerciale figure 4.1b a été creusée lors du traitement thermique. Une cavité s'est formée et est en partie remplie par une boule de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  solidaire de la partie supérieure. Il est probable que cette cavité ait été entièrement remplie de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide à 1800 °C. Le retrait de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de sa solidification et du refroidissement pourrait alors être à l'origine de la forme arrondie et du vide observé. Cette cavité serait donc signe d'un retrait de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  marqué.

La présence d'une partie importante de la strate inférieure intacte montre que la dissolution n'a pas eu le temps d'aboutir et que le liquide formé par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dès 870 °C ne serait pas bien mouillant ou trop visqueux pour permettre la dispersion de la poudre de hBN commercial. La quantité de hBN dissout est estimée à environ un tiers de la quantité initiale figure 4.1b. La dissolution incomplète implique que la concentration effective de BN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide à 1800 °C est inférieure à la composition 20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . En considérant l'hypothèse exagérée où 50% de hBN aurait été dissout, la composition effective de la strate supérieure approcherait la composition 10 wt% hBN. Ce mélange n'a pas produit de cristaux après un traitement thermique à 1800 °C/50 MPa/2h et son analyse par DRX a révélé l'absence de hBN (voir partie 3.3.3). De nombreux cristaux de hBN atteignant plusieurs centaines de

microns ont pourtant été produits par l'échantillon constitué de strates séparées figure 4.2.



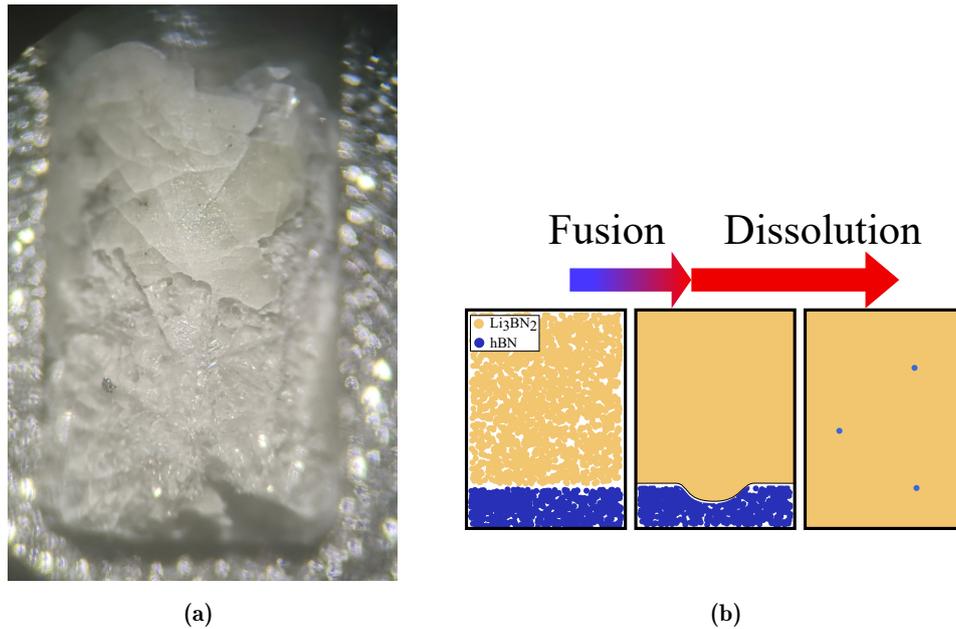
**Figure 4.2** – Microscopie optique d'un cristal issu de la strate supérieure d'un échantillon préparé selon la géométrie en strates après un chauffage HIP jusqu'à 1800 °C/50 MPa instantanément refroidi.

L'existence de tels cristaux est le signe d'une cristallisation efficace. Une explication à l'existence de ces cristaux pourrait venir de la géométrie particulière et du traitement thermique très dynamique produisant un système très hétérogène. La concentration en BN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide pourrait alors être localement suffisante pour créer les conditions propices à la croissance de hBN. L'observation des lingots après refroidissement n'a pas permis d'étudier ces potentiels mécanismes très locaux.

Le second creuset préparé selon la géométrie en strates (figure 4.1a) a aussi été chauffé à 1800 °C/50 MPa mais a été maintenu à haute température pendant 2h avant d'être refroidi. Ce maintien favorise l'évolution du système vers son état d'équilibre. Le lingot obtenu est cette fois homogène de bas en haut figure 4.3a et présente de nombreux cristaux de taille millimétrique.

La strate de hBN commercial qui n'avait pas été totalement dissoute dans le cas du traitement thermique précédent a cette fois disparu, elle s'est totalement mélangée avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a donc visiblement dissout ou dispersé la totalité de hBN. Ce lingot est similaire à celui produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité dans les mêmes conditions HIP.

L'hypothétique évolution temporelle du système lors du chauffage et du maintien à haute température figure 4.3b impliquerait donc une dissolution progressive de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à 1800 °C. Une dissolution totale impliquerait qu'à 1800 °C la limite de solubilité de hBN ne serait pas atteinte avec le mélange 20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . En revanche, si la limite de solubilité était atteinte et qu'une certaine quantité de hBN commercial restait non dissout à 1800 °C, il serait aussi possible que la poudre commerciale non dissoute se disperse (de manière plus ou moins homogène) dans le liquide durant le maintien à haute température. La différence de densité de hBN et  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  ainsi que le caractère peu mouillant du liquide pourrait tendre à une ségrégation de la poudre non dissoute. Une telle ségrégation n'a pas été identifiée. La quantité de poudre non dissoute après un maintien de 2h à 1800 °C serait donc *a priori* petite. En conclusion des observations de ce second échantillon préparé selon la géométrie en strates, la concentration en hBN dans le mélange 20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  serait donc soit inférieure



**Figure 4.3** – (a) Lingot de l'échantillon préparé selon la géométrie en strates obtenu après un traitement thermique de 2h à 1800 °C; (b) Schéma de la dissolution d'une strate de hBN par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : mécanisme postulé à partir des résultats discutés dans le texte.

à la limite de solubilité de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , soit très légèrement supérieure.

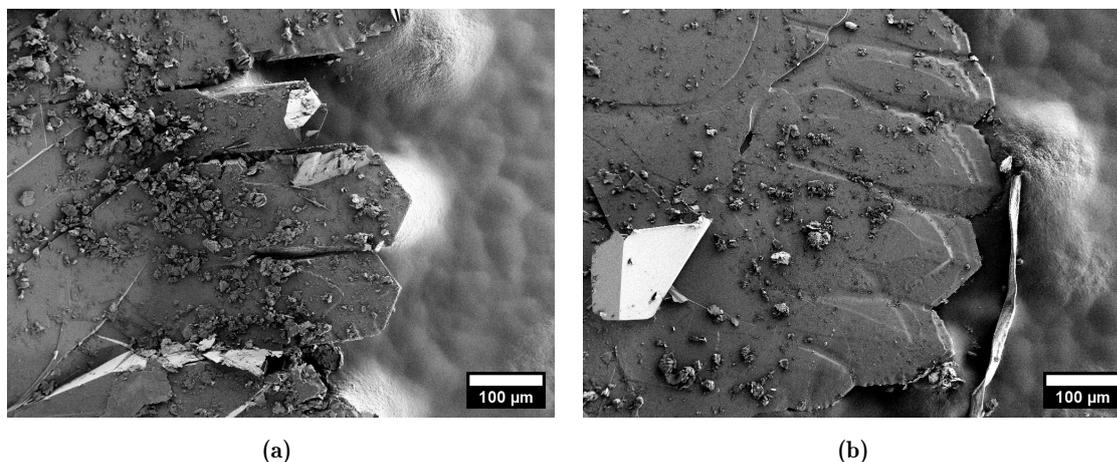
La géométrie en strates crée une interface solide-liquide (hBN- $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ) à haute température. La dissolution de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  entraînerait l'apparition d'un gradient de concentration dans le liquide proche de cette interface. La limite de solubilité pourrait notamment y être localement atteinte. Dans cette géométrie, une diffusion à grande échelle de hBN dans le liquide serait donc nécessaire à l'avancement de la dissolution. Cette géométrie réduirait donc fortement la vitesse de dissolution comparé au cas du mélange intime des poudres. Comme le palier de 2h permet le mélange efficace selon une géométrie en strates séparées, un palier de 2h à 1800 °C semble donc suffisant pour permettre l'homogénéisation de la solution dans le cas usuel d'un mélange intime des poudres.

Au-delà de la formation de la solution de croissance, les mécanismes de transport de matière et de transfert thermique un rôle clé dans la croissance cristalline. Ils peuvent notamment influencer la morphologie des cristaux qui est alors un indicateur *post mortem* de ces mécanismes.

#### 4.1.2 Étude de phénomènes dendritiques et d'autres défauts de croissance

La croissance dendritique est un phénomène emblématique de la solidification et de la croissance cristalline. C'est un mécanisme très complexe influencé par de nombreux facteurs. Elle est généralement causée par des phénomènes inhomogènes de transfert thermique et/ou de transport de matière. Elle est introduite partie 2.1 et plus largement étudiée dans le chapitre 16 dédié à la croissance dendritique du *Handbook of Crystal Growth* [144]. Une dendrite est souvent décrite comme étant mono-cristalline car sa morphologie présente des angles reflétant ceux de la structure cristalline du matériau et des symétries en accord avec les symétries de sa maille, en accord avec la théorie de Wulff.

Deux cristaux de hBN produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo à 1800 °C/50 MPa/2h présentent une morphologie dendritique figure 4.4. Le premier cristal figure 4.4a présente un de ses bords terminé par 3 excroissances linéaires et parallèles les unes aux autres. Ces excroissances sont terminées par un angle rigoureusement identique de 120°. Cet angle correspond à l'angle interne du cycle hexagonal dans la maille de hBN.



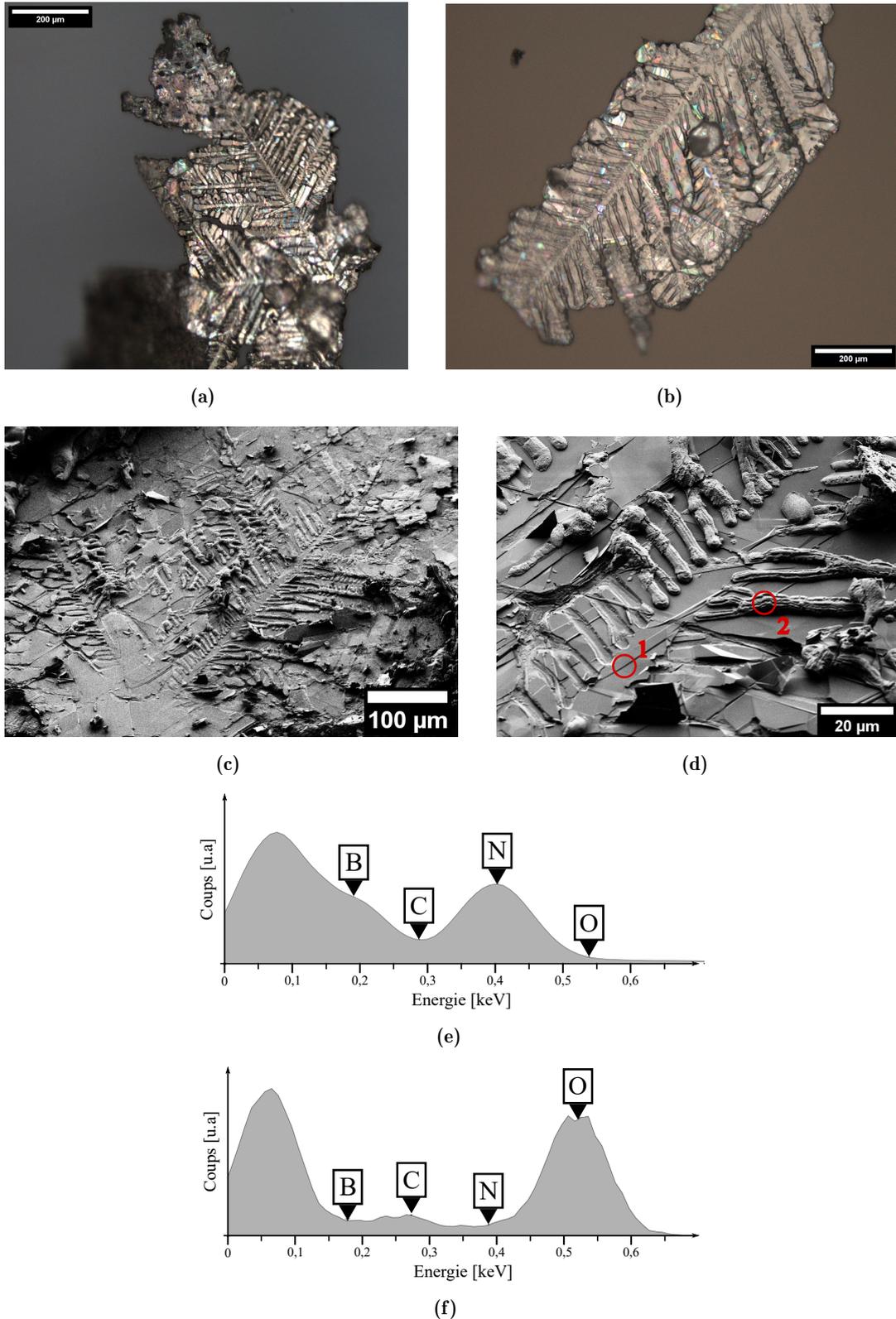
**Figure 4.4** – Images MEB de cristaux de hBN présentant des morphologies dendritiques : (a) Morphologie présentant des dendrites séparées; (b) Morphologie présentant des dendrites intégrées au volume du cristal. Le scotch carbone support est visible sur la partie droite des clichés.

Un second exemple de morphologie dendritique figure 4.4b présente des structures rappelant celles du premier, également terminées par un angle à 120°. Dans cet exemple, les 6 structures dendritiques se confondent. Cette cohésion suggère soit une croissance commune des structures dendritiques, soit une croissance longitudinale distincte (semblable à celle des dendrites figure 4.4) suivie d'un élargissement ayant fermé l'espace qui les séparait. La morphologie dendritique figure 4.4b indiquerait ainsi une croissance localement plus aboutie.

Tous les systèmes réactionnels étudiés chapitre 3 et traités à 1800 °C ont produit des cristaux comportant des morphologies dendritiques. Ces morphologies révéleraient le phénomène de croissance cristalline en solution. Cette catégorie de cristaux représente cependant une faible proportion de la population totale. Les dendrites seraient donc probablement causées par des déséquilibres très locaux entre la vitesse de croissance et les mécanismes de transport de matière et/ou de transfert thermique.

Des synthèses réalisées à plus basse température (voir partie 4.2) ont produit de plus grandes proportions de cristaux comportant des dendrites. Au sein de ces populations, la morphologie des dendrites est aussi remarquablement modifiée par la modification de la température de synthèse. Deux exemples de cristaux synthétisés à 1600 °C/50 MPa/2h apparaissent en microscopie optique figures 4.5a et 4.5b avec une forme entièrement dendritique.

Le cas particulier du cristal figure 4.5b est extrême. Une unique dendrite primaire de près d'un millimètre traverse l'intégralité du cristal dans le sens de sa longueur. De nombreuses dendrites secondaires formant invariablement un angle de 120° s'en écartent et forment la majorité du cristal. Une telle formation dendritique est un nouveau témoin d'une grande vitesse de croissance relativement aux mécanismes de transport de matière et/ou de transfert thermique.



**Figure 4.5** – (a,b) Microscopie optique après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  de deux cristaux produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à  $1600^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  présentant des dendrites; (c,d) Clichés MEB à deux grossissements d'un même cristal clivé dans le plan d'une dendrite de hBN (zone 1), apparaissant par endroit remplie d'un matériau différent (zone 2). (e,f) Spectres EDX mesurés sur les zones 1 et 2 de (d).

### Hypothèse concernant la croissance :

La croissance des cristaux de hBN est très rapide relativement aux mécanismes de transport de matière et/ou de transfert thermique.

Ces dendrites très visibles en microscopie optique ne sont cependant pas visibles par MEB à la surface des cristaux. Les dendrites figures 4.5a et 4.5b observées au MO se situent donc au coeur du cristal et sont recouvertes par une couche de hBN transparente.

À la différence des cristaux de hBN obtenus après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figures 4.5a et 4.5b, les clichés MEB figures 4.5c et 4.5d ont été réalisés sur un morceau brut de lingot clivé. La présence d'une dendrite de grande taille représente une faiblesse mécanique du cristal et devrait ainsi en favoriser le clivage à l'endroit de la dendrite. Ce clivage facilité a probablement permis de repérer une de ces dendrites par MEB. La dendrite est effectivement composée de BN (zone 1) d'après le spectre EDX figure 4.5e.

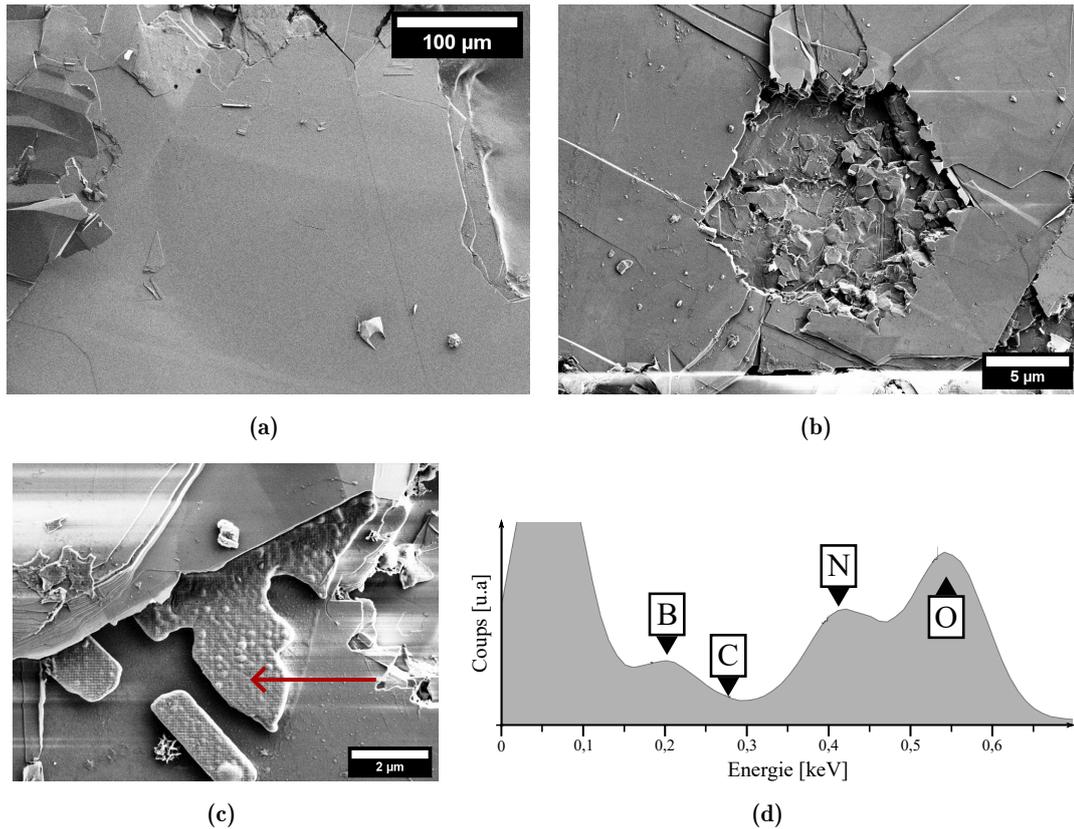
Les clichés révèlent la présence d'un matériau dans les espaces séparant les dendrites secondaires, indiqué par la zone 2 figure 4.5d. Le spectre EDX figure 4.5f révèle que ce matériau (zone 2) présente une signature chimique différente de BN, plus riche en O et dépourvue de B et de N. L'analyse EDX est insensible au lithium et ne permet donc pas de conclure seule. Néanmoins, la présence de solution de croissance piégée au sein d'un cristal a été détectée par DRX partie 3.1.2 et est régulièrement observée dans l'espace séparant des dendrites [144]. Ce matériau pourrait donc être une forme de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  oxydée lors de son exposition à l'air. L'étude des dendrites révélerait ainsi la présence potentielle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  en inclusion au coeur des cristaux produits à 1600 °C.

À l'instar de l'exfoliation par la méthode du ruban adhésif, un cristal de hBN peut donc aussi être clivé lors de la séparation de plusieurs morceaux issu d'un même lingot. Un cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/50 MPa/2h et après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a ainsi été clivé à l'aide de scotch carbone. Le fort caractère adhésif du scotch carbone permet la séparation du cristal en 2 sous-cristaux épais. Ces sous-cristaux présentent des surfaces planes à l'échelle du cristal figure 4.6a. Cette surface sans défaut apparent au coeur du cristal témoigne de la croissance homogène à 1800 °C.

Le clivage révèle l'existence de défauts de croissance au coeur des cristaux. Une zone de croissance incomplète au milieu d'une surface plane figure 4.6b révèle un apport de matière localement insuffisant lors de la croissance.

L'inclusion d'un matériau différent au coeur d'un cristal de hBN figure 4.6c pourrait être un nouveau témoin d'inclusion occasionnelle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Présente au coeur du cristal, cette inclusion n'a pas pu être dissoute lors du traitement de dissolution. L'inclusion de solvant est un défaut courant et très documenté du phénomène de croissance cristalline en solution [144].

Le spectre EDX figure 4.6d mesuré sur cette zone englobe le signal issu des deux matériaux. Ce spectre correspond à la superposition des précédents spectres figures 4.5e et 4.5f respectivement attribués à hBN et à un composé issu de l'oxydation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Cette analyse indiquerait donc que l'inclusion est composée du même matériau que celui identifié entre les dendrites secondaires. Des inclusions de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  pourraient donc se former lors d'une synthèse



**Figure 4.6** – Observations MEB d'un cristal clivé : (a) Surface de hBN plane et sans défaut à grande échelle; (b) Défaut de croissance incomplète; (c) Inclusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (indiqué par une flèche rouge) au sein d'un cristal de hBN clivé. (d) Spectre EDX mesuré sur la zone (c).

à 1800 °C. Ce résultat expliquerait la détection de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  résiduel par DRX sur des cristaux de hBN après sa dissolution (voir partie 3.1.2).

Grâce à la transparence de hBN, ces défauts de croissance au coeur des cristaux peuvent souvent être devinés dans les clichés de microscopie optique. Ces cristaux peuvent ainsi être sélectionnés ou rejetés selon l'application envisagée.

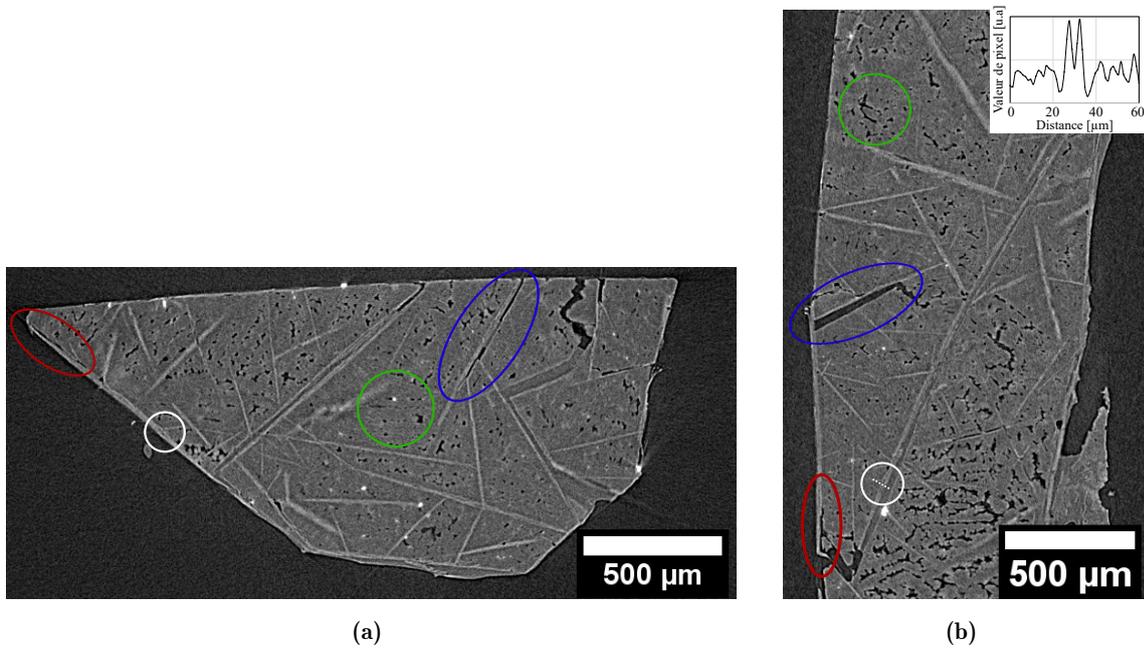
Les phénomènes d'inclusion de solvant et de formation de dendrites sont généralement des marqueurs d'une croissance trop rapide par rapport aux mécanismes de transfert thermique et/ou de transport de matière. L'apparition de défauts de croissance pourrait en particulier être favorisée par une trop forte densité de cristaux en croissance. La répartition spatiale des cristaux au sein d'un lingot est donc un facteur important de la croissance cristalline. Son étude pourrait permettre d'identifier des dynamiques de croissance.

#### 4.1.3 Microstructure d'un lingot

La tomographie aux rayons X permet d'imager la microstructure d'un lingot obtenu après traitement thermique (voir aussi partie 2.4) grâce au contraste d'absorption des rayons X entre les phases  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et hBN. Les volumes analysés représentent une grande quantité de données et sont très riches. Cette complexité ne peut cependant pas être représentée dans un manuscrit. Les coupes présentées dans cette partie ont donc été sélectionnées pour leur représentativité de l'ensemble du volume.

L'analyse d'images peut néanmoins renseigner sur des données à l'échelle du volume. En particulier, elle permet de mesurer les proportions volumiques de chaque phase à partir du contraste de tomographie (voir partie 2.4). Un morceau monolithique récupéré à partir d'un clivage du lingot produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à  $1800^\circ\text{C}/2\text{h}/50\text{ MPa}$  a notamment été analysé par tomographie X. La matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  représente environ 80% du volume. Les cristaux de hBN et la porosité occupent un volume équivalent, d'environ 10% chacun. Les proportions mesurées sont cohérentes avec les ordres de grandeurs envisagés dans le mélange 20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et confirment la formation de hBN au sein d'un grand volume de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide. La précision de la mesure n'est cependant pas suffisante pour discuter de la recristallisation partielle ou totale de hBN *i.e.* de la limite de solubilité.

Une des coupes horizontales et une des coupes verticales extraites de cette même analyse de tomographie X figures 4.7a et 4.7b permettent de distinguer les différentes phases au sein du lingot. Plus absorbant, hBN apparaît en gris plus clair que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le vide apparaît noir. Considérées simultanément, ces coupes permettent d'appréhender le volume global.



**Figure 4.7** – Coupes issues du volume de tomographie X d'un morceau du lingot produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à  $1800^\circ\text{C}/2\text{h}/50\text{ MPa}$ . (a) Coupe horizontale; (b) Coupe verticale, le profil des niveaux de gris le long de la petite ligne en pointillés blancs (entourée d'un cercle blanc) est tracé en insert. Les lignes en gris clair correspondent aux cristaux de hBN, la couleur grise foncée à la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et le noir indique le vide. Les zones entourées par des ovales de couleur sont discutées dans le texte.

L'orientation des cristaux de hBN (en gris clair) au sein de la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (en gris foncé) apparaît aléatoire sur les deux coupes perpendiculaires. Aucune direction de croissance ne semble privilégiée à l'échelle du lingot. L'absence de direction de croissance privilégiée indique que les gradients thermiques éventuels sont trop faibles pour influencer la direction de croissance.

Le croisement des lignes gris clair indique un enchevêtrement des cristaux au sein du lingot. Cet enchevêtrement indiquerait une compétition entre les cristaux lors de la croissance. Une

compétition lors de la croissance cristalline serait causée par une densité de cristaux trop importante et limiterait la taille des cristaux synthétisés. La tomographie X révèle donc un potentiel d'amélioration : limiter la densité de cristaux pourrait permettre de favoriser leur croissance.

### Hypothèse concernant la nucléation :

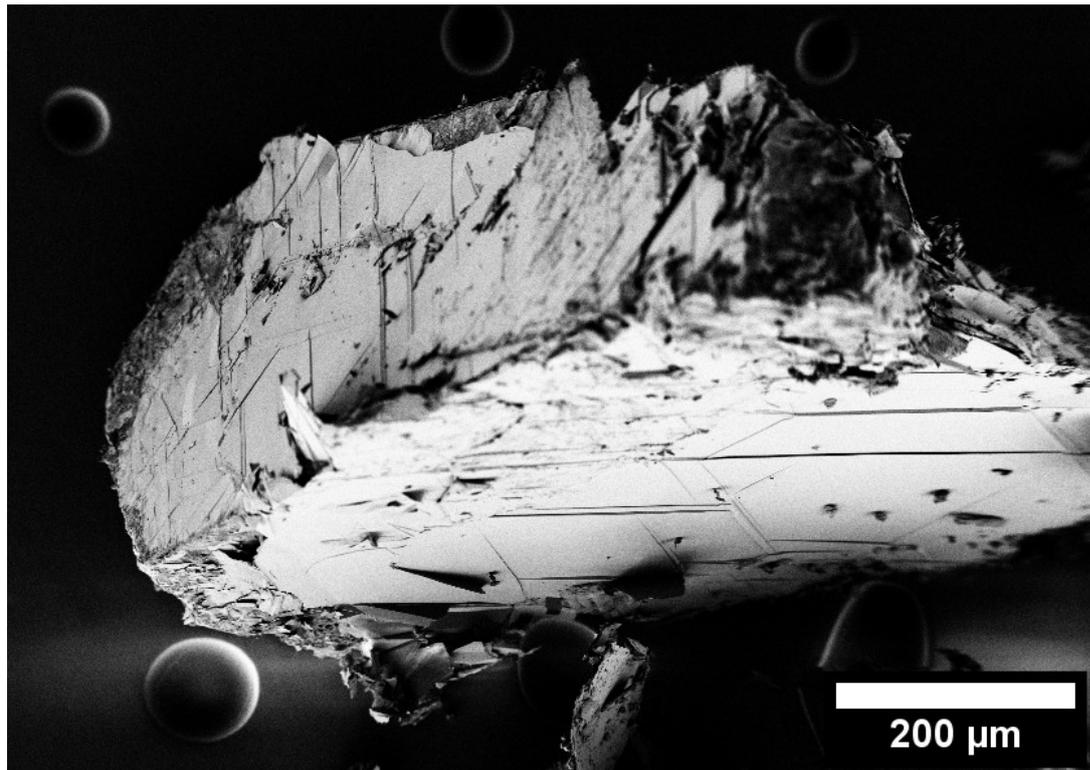
La taille des cristaux synthétisés à 1800 °C est limitée par un phénomène de compétition due à une densité de nucléation trop importante.

Les **cercles blancs** figures 4.7a et 4.7b indiquent de très petites zones allongées grises foncées ( $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ) entourées de gris clair (hBN). Le profil des niveaux de gris le long de la ligne en pointillés blancs figure 4.7b (en insert) montre deux maxima séparés d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de pixel élevées correspondent à la couleur blanche (255), les valeurs faibles à la couleur noire (0). Les deux maxima peuvent donc être attribués à la signature de hBN, le minimum de niveau de gris les séparant indiquerait la présence de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Les zones indiquées par des cercles blancs correspondent donc à une inclusion microscopique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  au sein d'une phase de hBN. Ces inclusions détectées en tomographie X pourraient donc correspondre aux inclusions de solvant identifiées partie 4.1.2 (notamment figure 4.6c).

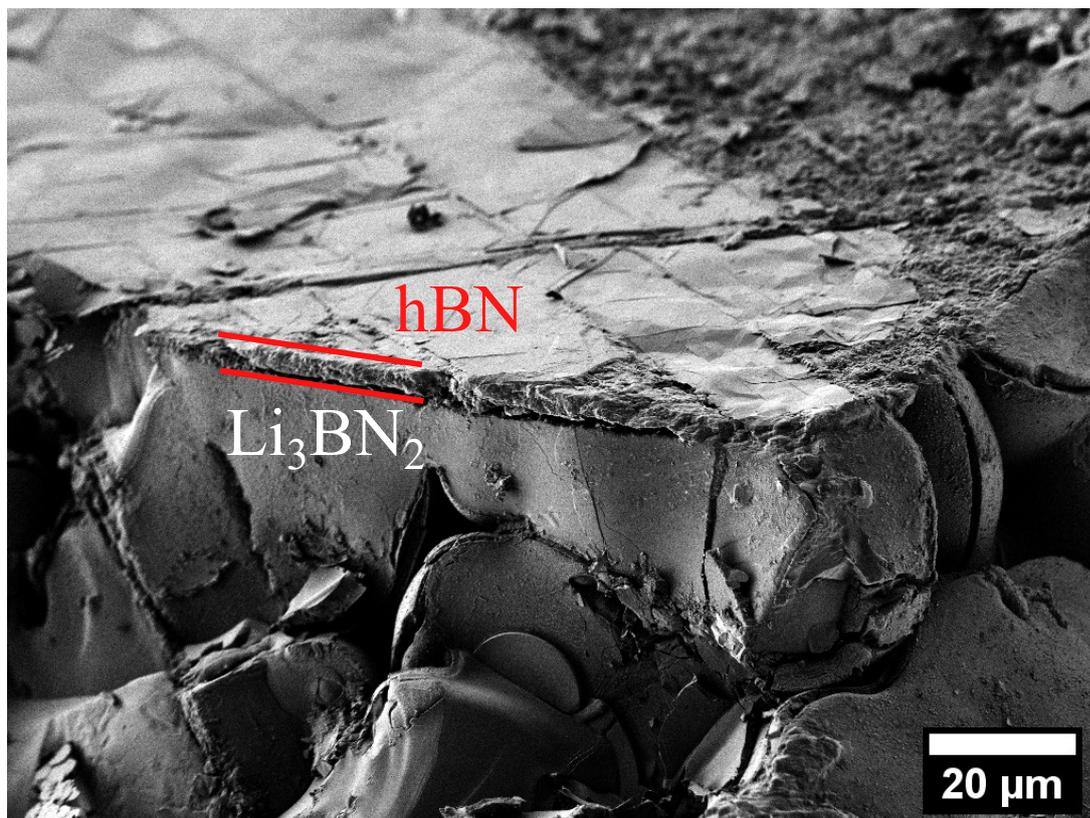
De nombreuses porosités sont visibles figures 4.7a et 4.7b (**cercles verts**). Le refroidissement et la solidification d'un bain fondu sont souvent source de porosité [144]. Cette porosité peut provenir d'hétérogénéités de dilatation thermique ou de zones localement inaccessibles au liquide, elle est favorisée par un refroidissement rapide. Les conditions de refroidissement rapide de l'échantillon étudié pourraient donc être propices à la formation de pores. La formation d'un bain liquide à haute température et la dissolution de la poudre de hBN ne semblent pas mettre en avant l'hypothèse de zones rendues localement inaccessibles. La porosité serait donc causée par le retrait de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de sa solidification. En effet, le retrait de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de sa solidification peut localement être empêché par l'entrecroisement des cristaux de hBN.

Les **ovales rouges** figures 4.7a et 4.7b indiquent des zones présentant une décohésion entre  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et hBN. Cependant, à l'échelle du volume,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et les cristaux de hBN sont en contact intime. L'interface entre  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et les cristaux de hBN apparaît donc forte. L'adhésion forte serait donc source de contrainte au sein de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de son refroidissement, et pourrait être la cause de décohésion et de création de porosité. Dans l'éventualité où l'interface hBN/ $\text{Li}_3\text{BN}_2$  ne cède pas aux contraintes thermiques lors du refroidissement, les contraintes peuvent être stockées sous forme d'énergie élastique, être source de défauts ou être libérées par une déformation. Or, la structure hexagonale de hBN présente une faible énergie de liaison inter-plan et le clivage d'un cristal de hBN selon ces plans est favorisé. Les **ovales bleus** figures 4.7a et 4.7b indiquent des zones où un cristal de hBN semble clivé parallèlement à sa surface. Ce clivage pourrait donc être le résultat des contraintes thermiques induites au refroidissement.

Le morceau de lingot analysé figure 4.7 est dense et dur. Il a pourtant été aisément séparé du lingot initial occupant un volume beaucoup plus grand. Ce lingot initial est d'ailleurs composé exclusivement de blocs denses et facettés semblables à celui analysé par tomographie X. Les contours gris clair du volume analysé indiquent que le morceau serait recouvert de hBN sur toutes ses faces. Un morceau différent mais présentant une morphologie semblable est observé par MEB figure 4.8.



(a)



(b)

**Figure 4.8** – Blocs facettés issus du lingot produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Moseri à 1800 °C/2h/50 MPa, observés par MEB. (a) Cliché à faible grossissement révélant deux surfaces constituées de hBN. (b) Faciès de rupture.

À faible grossissement figure 4.8a, le bloc facetté présente des surfaces entièrement plates comportant des lignes très géométriques. Ces surfaces très reconnaissables sont donc composées de hBN parcouru de *striae*. Le clivage préférentiel à l'origine de ces surfaces aurait aussi permis l'observation des dendrites figures 4.5c et 4.5d.

L'image du faciès de rupture d'un bloc facetté recouvert de hBN figure 4.8b montre qu'il est essentiellement composé de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (partie inférieure). La zone composée de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  présente des surfaces lisses sur lesquelles apparaissent des fissures. Ces surfaces lisses ne semblent pas issues d'une rupture mécanique lors du clivage mais elles sembleraient plutôt formées lors du refroidissement. Les fissures seraient alors le produit des contraintes thermiques induites par le retrait de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Les espaces visibles correspondraient alors à la porosité indiquée par des cercles verts figures 4.7a et 4.7b.

La morphologie très plane parcourue de *striae* d'un cristal de hBN apparaît à la surface du  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sur le faciès de rupture figure 4.8b. Cette surface recouverte de hBN est issue du clivage d'un cristal de hBN plus épais. Le cristal de hBN apparaît en surface d'une autre couche plus épaisse (délimitée par deux traits rouges) qui apparaît au-dessus d'un grain de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sous-jacent. Cette couche est également composée de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La formation d'une couche de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  solidaire d'un cristal de hBN au-dessus de la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  environnante indique que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est cohésif avec la couche de hBN et que le relâchement des contraintes thermiques favorise donc une rupture mécanique au sein de la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Les caractéristiques de la morphologie d'un bloc facetté concordent avec l'hypothèse d'une croissance cristalline au sein d'une solution à haute température suivie de sa solidification.

Pour résumer, la présente partie 4.1 a démontré la dissolution de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide à 1800 °C. Une croissance de cristaux de hBN loin de la source de BN initiale a été identifiée sans palier à cette température. Le transport de matière est donc rapide à 1800 °C. Dans le cas d'un mélange intime de poudres, le palier de 2h à 1800 °C semble donc suffisant pour permettre la dissolution de hBN. La présence de dendrites et d'autres défauts caractéristiques de la croissance en solution seraient des indices supplémentaires de ce mécanisme. Les structures dendritiques évoqueraient notamment une croissance rapide par rapport aux mécanismes de transport de matière et/ou de transfert thermique. L'étude de la morphologie d'un lingot après traitement thermique indiquerait une croissance sans direction privilégiée et limitée par un phénomène de compétition entre les trop nombreux cristaux. L'éventuel rôle des contraintes thermiques dues au refroidissement a aussi été mis en avant. Elles seraient à l'origine des blocs facettés, délimités par des cristaux de hBN, qui composent le lingot. Cette partie et les conclusions du chapitre 3 confirmeraient donc finalement l'hypothèse de la croissance cristalline à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN liquide à haute température.

## 4.2 Étude de la croissance en solution des cristaux de hBN

La croissance cristalline à partir d'une solution serait donc le mécanisme réactionnel à l'origine de la formation de cristaux de hBN de taille millimétrique. Le procédé de croissance en solution comporte deux étapes majeures (voir partie 2.1) : la nucléation et la croissance.

L'étape de nucléation est influencée par l'état du milieu réactionnel à son initiation et notamment par ses hétérogénéités physiques : la présence de soluté non dissout en suspension dans la solution est source de nucléation hétérogène. La densité de cristaux est alors déterminée par la densité de germes hétérogènes (soluté non dissout). Si le milieu réactionnel est une solution sans hétérogénéité physique, la nucléation peut avoir lieu de manière homogène. La densité de cristaux est alors déterminée par la densité de nucléation homogène qui dépend de la force motrice de cristallisation. Cette force motrice est déterminée par la température et/ou la concentration en BN. L'étape de nucléation est donc influencée par la dissolution de hBN et par la dispersion d'éventuelles cristallites non dissoutes. Les germes issus de l'étape de nucléation entrent ensuite dans une phase de croissance. Cette croissance est influencée par la conjugaison des trois paramètres concentration-température-vitesse de refroidissement.

Ces mécanismes s'appliquent à l'ensemble de la matière au sein d'un échantillon lors de son traitement thermique. Ils peuvent donc influencer la taille des cristaux millimétriques comme des plus petites cristallites. Il est donc nécessaire de considérer l'ensemble de la population des cristaux afin d'étudier ces mécanismes complexes. Une méthode de mesure de la distribution de tailles d'une population de cristaux de hBN a été développée partie 2.4.2 dans ce but. Les influences de la température (de 1400 °C à 1800 °C) d'une part et du temps de palier (de 10min à 8h) d'autre part sur la distribution de tailles des cristaux produits sont étudiées dans cette partie. Cette étude permet l'analyse des mécanismes réactionnels de nucléation et de croissance.

### 4.2.1 Influence de la température

L'influence de la température du traitement thermique sur la population des cristaux de hBN est étudiée entre 1400 °C et 1800 °C. Le temps de palier est fixé à 2h pour toutes les températures étudiées pour permettre l'homogénéisation de la solution. Les autres paramètres du traitement thermique tableau 4.1 sont fixés.

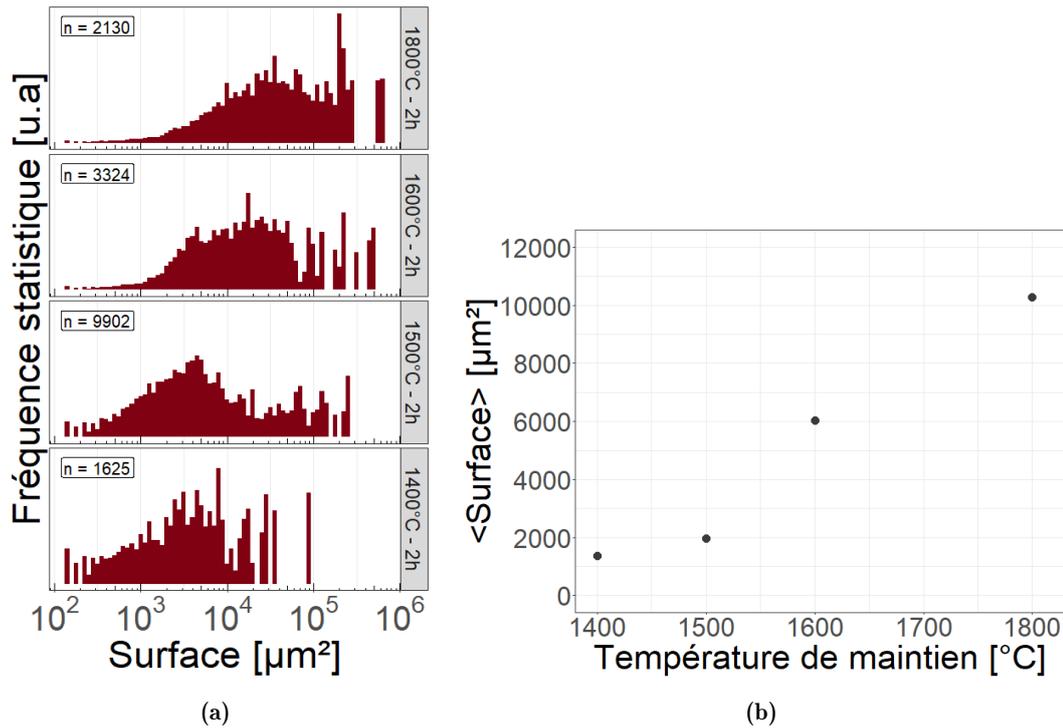
**Tableau 4.1** – Paramètres du traitement thermique appliqué au système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-serti pour l'étude des mécanismes de la croissance cristalline.

Vitesse de chauffage	Pression isostatique	Gaz	Durée de maintien	Refroidissement
100 °C/min	50 MPa	Ar	2h	Naturel ( $\approx -100$ °C/min)

Les surfaces des cristaux de hBN sont distribuées sur une large plage de valeur (environ 3 décades) quelque soit la température de synthèse figure 4.9a.

La fréquence d'observation des cristaux dont la surface est comprise entre  $10^2 \mu\text{m}^2$  et  $10^3 \mu\text{m}^2$  diminue progressivement et rapidement avec l'augmentation de la température de traitement. En proportion non négligeable après un traitement thermique à 1400 °C, ces petits cristaux sont détectés en très faible proportion après les traitements thermiques au-delà de 1600 °C. Cette population pourrait provenir soit d'agglomérats de cristallites de poudre commerciale de hBN qui n'auraient pas été dissouts, soit de petits cristaux formés lors du traitement thermique.

La distribution de population de l'échantillon produit par un traitement à 1400 °C comporte



**Figure 4.9** – Évolution des surfaces de populations de cristaux de hBN produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-serti en fonction de la température de traitement thermique. (a) Histogrammes pondérés des distributions de surfaces. La taille de l'échantillon statistique (en insert) dépend principalement de la préparation d'échantillon. (b) Évolution de la surface moyenne.

une population importante de cristaux présentant une surface  $> 10^3 \mu\text{m}^2$ . De tels cristaux sont nécessairement issus d'une réaction de recristallisation, identifiée dès 1400 °C.

La population des cristaux dont la surface est comprise entre  $10^5 \mu\text{m}^2$  et  $10^6 \mu\text{m}^2$  est inexistante après un traitement thermique à 1400 °C, mais elle apparaît conséquente après un traitement thermique à 1800 °C. La part de cette population dans la population totale augmente progressivement avec l'augmentation de la température de traitement. Cette population est donc favorisée par l'augmentation de la température. Ces grands cristaux ont nécessairement été formés par une réaction de cristallisation.

L'augmentation de la température de traitement thermique entraîne donc la formation de cristaux de hBN de plus grande taille. Cette évolution est représentée par l'évolution de la surface moyenne en fonction de la température de synthèse figure 4.9b. L'augmentation de la température ne modifie cependant pas significativement la dispersion des tailles au sein d'une population de cristaux. Lorsque la température de maintien augmente, les populations sont déplacées vers les grandes surfaces. Cela indiquerait que la phase de croissance n'influence pas la dispersion des tailles des cristaux de hBN après leur formation.

**Hypothèse retenue concernant la phase de croissance :**

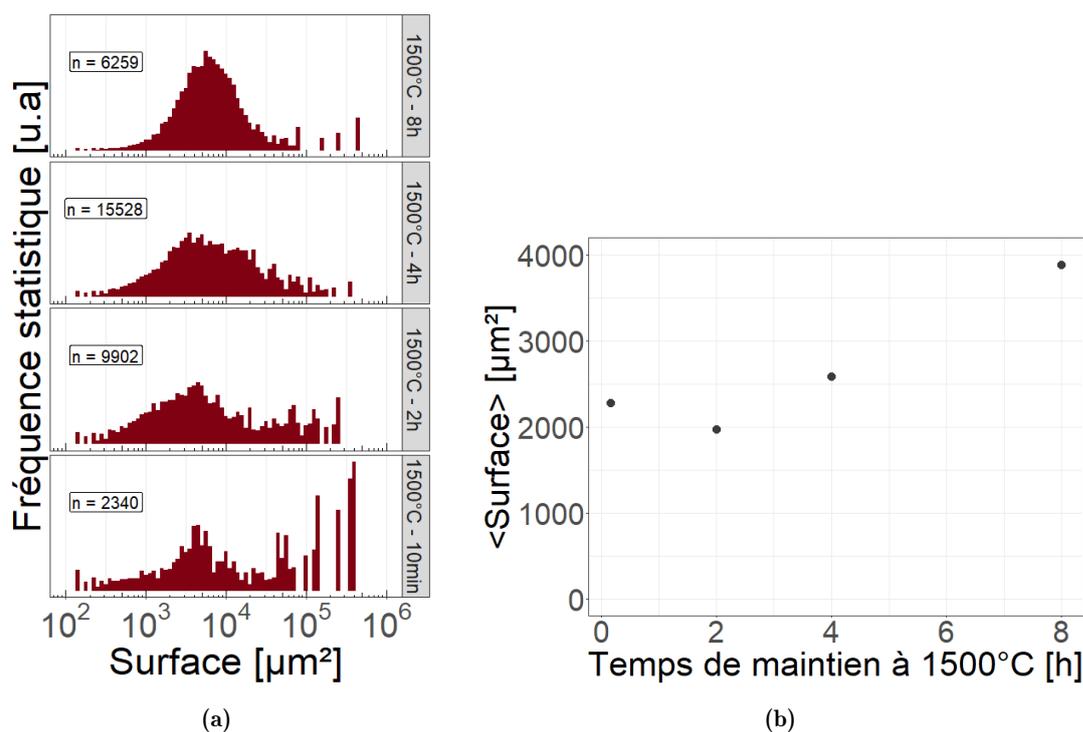
La phase de croissance n'influence pas la dispersion des tailles des cristaux de hBN après leur formation.

D'après cette hypothèse, la dispersion serait donc induite par la phase de nucléation. Or, la nucléation dépend de l'état du milieu réactionnel à son initiation. L'état du milieu réactionnel à haute température dépend de la réaction de dissolution de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , de l'homogénéisation de la concentration en B et N dans la solution ainsi formée, et de la dispersion d'éventuelles cristallites de hBN non dissoutes. Ces mécanismes de dissolution et de transport de matière sont thermiquement activés mais sont limités par des aspects cinétiques. L'état du milieu réactionnel à l'initiation de la croissance pourrait donc être modifié par le temps de maintien à haute température.

#### 4.2.2 Influence du temps de maintien à haute température

L'échantillon traité à  $1500^\circ\text{C}$  pendant 2h a produit la population de cristaux présentant la distribution de surfaces la plus étendue (figure 4.9a) avec une proportion marquée de cristallites d'environ  $10^2 \mu\text{m}^2$  et une proportion notable de cristaux dont la surface dépasse  $10^5 \mu\text{m}^2$ . Cette température de traitement thermique permet donc d'étudier les évolutions de ces deux populations en fonction du temps de maintien à haute température (de 10 min à 8 h).

Les distributions de surfaces des cristaux de hBN synthétisés à  $1500^\circ\text{C}$  montrent une évolution significative figure 4.10 en fonction du temps de maintien.



**Figure 4.10** – Évolution des surfaces des cristaux de hBN au sein d'un échantillon [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti traité à  $1500^\circ\text{C}$  pendant des durées variables. (a) Histogrammes pondérés des distributions de surfaces. La taille de l'échantillon statistique (en insert) dépend principalement de la préparation d'échantillon. (b) Évolution de la surface moyenne en fonction de la durée de traitement.

L'échantillon traité à  $1500^\circ\text{C}$  pendant un temps très court (10 min) a produit de grands

cristaux ( $> 10^5 \mu\text{m}^2$ ) mais présente également une population de petits cristaux (entre  $10^2 \mu\text{m}^2$  et  $10^3 \mu\text{m}^2$ ) marquée. Ce maintien court est à l'origine de la plus grande dispersion des surfaces. Après un temps de maintien de seulement 10 min, les mécanismes de transport de matière pourraient ne pas avoir eu le temps d'homogénéiser la concentration de la solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$ , ni la dispersion d'éventuelles cristallites de poudre de hBN. Le milieu réactionnel est donc potentiellement très hétérogène. Ces hétérogénéités pourraient être à l'origine de mécanismes de croissance très locaux, et par conséquent, de la formation des grands cristaux ( $> 10^5 \mu\text{m}^2$ ). L'existence de tels cristaux est cependant le signe d'une réaction de cristallisation efficace et d'une dissolution relativement rapide.

L'augmentation progressive de la durée de maintien à  $1500^\circ\text{C}$  induit la réduction progressive de la proportion des petits cristaux ( $10^2 \mu\text{m}^2$  à  $10^3 \mu\text{m}^2$ ). Une évolution similaire de la proportion des grands cristaux ( $> 10^5 \mu\text{m}^2$ ) est mesurée. Après un traitement thermique de 8 h à  $1500^\circ\text{C}$ , la quasi-totalité des cristaux produits présentent une surface comprise entre  $10^2 \mu\text{m}^2$  et  $10^5 \mu\text{m}^2$ . Ce resserrement de la distribution de surfaces n'est pas accompagné d'une modification significative de la surface moyenne figure 4.10b.

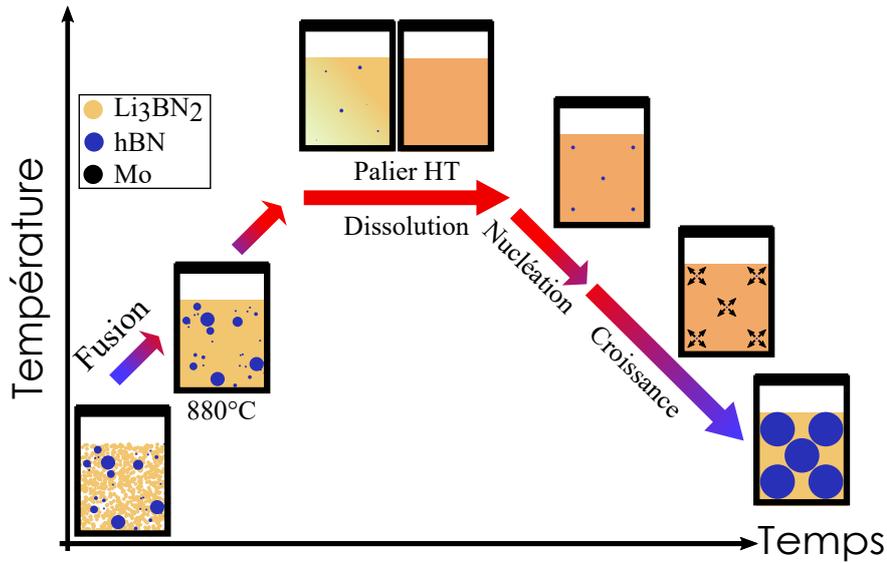
D'après l'hypothèse formulée partie 4.2.1, l'étape de croissance n'influencerait pas la dispersion des tailles des cristaux de hBN après leur formation. Le resserrement constaté de la distribution de surfaces des cristaux de hBN au sein d'un échantillon en fonction du temps de maintien à  $1500^\circ\text{C}$  serait donc induit par une évolution de l'étape de nucléation. Deux interprétations sont envisagées figure 4.11 selon le mode de nucléation.

**Hypothèse de nucléation homogène (figure 4.11a) :**

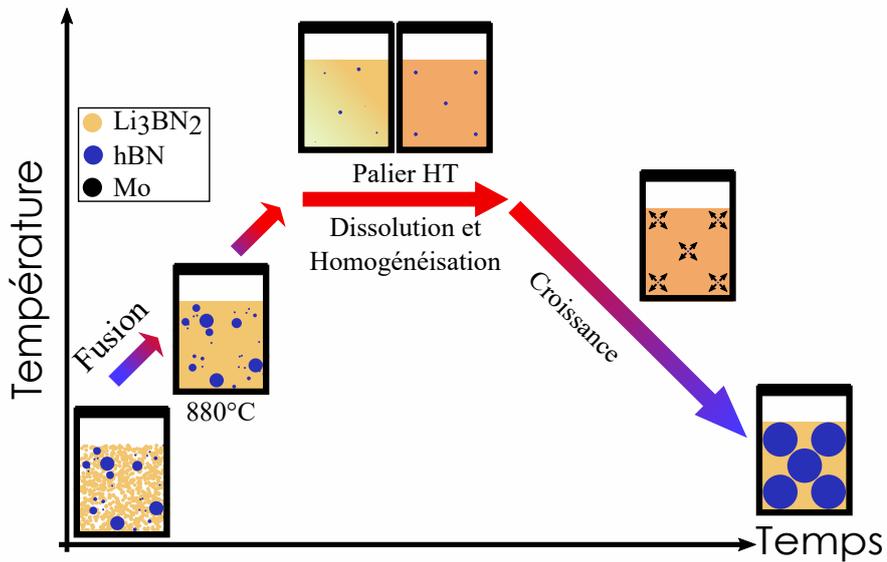
La dispersion initialement hétérogène des agglomérats de cristallites de la poudre commerciale de hBN (présentant également une taille dispersée) induit une concentration en BN dans la solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$  très hétérogène. Le maintien à haute température permet d'homogénéiser cette concentration. À partir d'une solution homogène (concentration en BN identique en tout point de la solution) et sans soluté résiduel, la nucléation homogène pendant le refroidissement sur une certaine plage de température serait à l'origine de la distribution resserrée après 8 h de maintien.

**Hypothèse de nucléation hétérogène (figure 4.11b) :**

Les cristaux de hBN croissent à partir de germes non dissouts de hBN. La solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$  est donc saturée en BN à haute température et s'homogénéise progressivement lors du maintien. Les germes non dissouts sont progressivement dispersés et leur taille, initialement hétérogène, s'harmonise progressivement par un phénomène de mûrissement d'Oswald (voir partie 2.1). Or, il est postulé que la phase de croissance n'influence pas la dispersion des tailles. L'harmonisation de la taille des germes hétérogènes par ce phénomène de mûrissement serait donc à l'origine de la distribution resserrée après 8 h de maintien.



(a)



(b)

**Figure 4.11** – Schéma des mécanismes réactionnels impliqués dans la croissance cristalline de hBN à partir du système  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$ , selon les hypothèses discutées dans le texte : (a) Hypothèse de la nucléation homogène; (b) Hypothèse de la nucléation hétérogène.

Les deux modes de nucléation pourraient coexister et ainsi expliquer la dispersion des populations de cristaux de hBN lors des traitements thermiques courts. Un seul mode semble cependant impliqué dans la distribution de population issue d'un traitement thermique à  $1500\text{ °C}/8\text{h}$ . Or, la barrière de nucléation hétérogène serait souvent la plus faible [144]. En présence de germes hétérogènes, la nucléation hétérogène serait donc souvent favorisée. Malheureusement, les cristallites de hBN commercial sont trop petites (quelques  $\mu\text{m}^2$ ) pour être détectées par l'analyse d'images et sont exclues des distributions de surfaces. L'éventuelle dissolution totale de hBN ne peut donc pas être vérifiée de cette façon. L'étude des distributions de surfaces ne permet donc pas de définitivement déterminer le mode de nucléation.

Dans le cas hypothétique d'une croissance de hBN à partir d'un mécanisme de nucléation homogène, une réduction de la vitesse de refroidissement augmenterait l'éventuelle densité de nucléation homogène. Cette augmentation de la densité de nucléation augmenterait alors la compétition entre les cristaux pendant leur croissance, et favoriserait donc la formation de cristaux de plus petite taille.

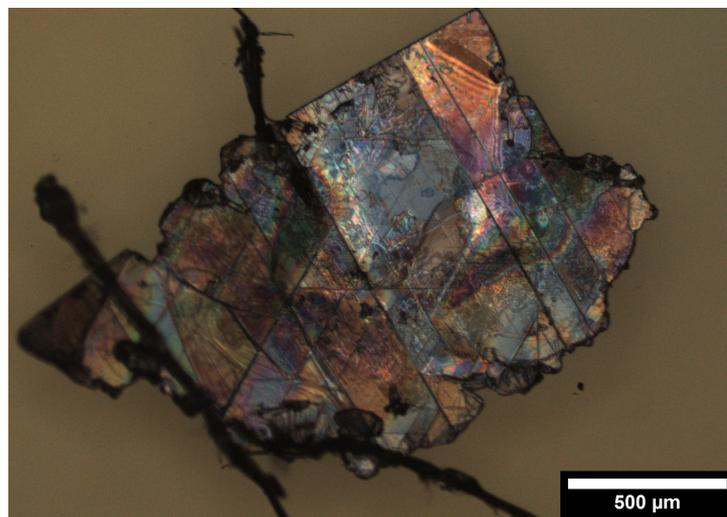
Dans le cas hypothétique d'une croissance de hBN à partir d'un mécanisme de nucléation hétérogène, la densité de nucléation ne dépend pas de la vitesse de refroidissement. La taille des cristaux synthétisés, limitée par le phénomène de compétition, dépendrait uniquement de la quantité initiale de hBN.

### 4.2.3 Vers un contrôle de la densité de nucléation

Afin de déterminer le mode de nucléation, les influences de la vitesse de refroidissement et de la concentration initiale en hBN sur la densité de nucléation sont étudiées.

Un échantillon [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité à 1800 °C/50 MPa/2h a été refroidi à une vitesse de -3 °C/min. Le lingot issu de ce traitement thermique est très semblable à celui produit par le même système réactionnel traité dans les mêmes conditions mais soumis au refroidissement deux ordres de grandeur plus rapide usuel (entre -100 °C/min et -200 °C/min). Ce lingot est dense et composé de blocs facettés recouverts de cristaux de hBN qui présentent une morphologie identique à celle du bloc facetté figure 4.8. Le lingot semble homogène de haut en bas.

Les cristaux au sein de ce lingot atteignent une taille latérale millimétrique figure 4.12.



**Figure 4.12** – Microscopie optique d'un cristal issu de l'échantillon [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité à 1800 °C/2h et refroidi lentement (-3 °C/min).

La méthode de mesure des distributions de surfaces par analyse d'images appliquée à des cristaux de taille millimétrique induit des erreurs (voir partie 2.4.2). Cette méthode ne permet donc malheureusement pas de comparer quantitativement les populations de cristaux produits à 1800 °C en fonction de la vitesse de refroidissement. Aucune différence significative n'est identifiée visuellement entre deux échantillons [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traités à

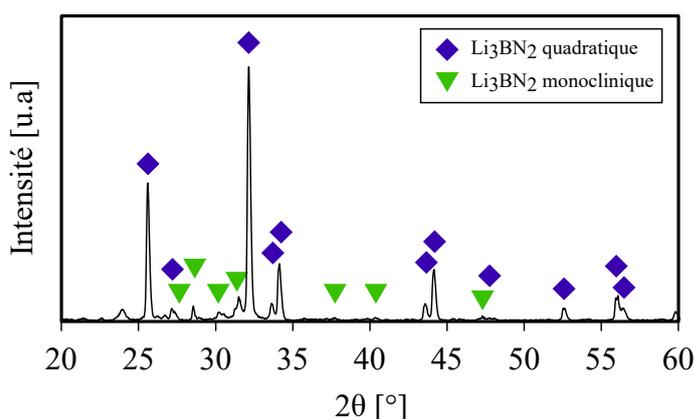
1800 °C/50 MPa/2h et refroidis respectivement à -100 °C/min et à -3 °C/min. La réduction de la vitesse de refroidissement n'a donc pas produit de cristal de hBN de taille significativement inférieure. Ce résultat indiquerait donc que la croissance cristalline de hBN au sein de la solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN mettrait en jeu un mécanisme de nucléation hétérogène.

**Hypothèse retenue concernant le mode de nucléation :**

La nucléation est hétérogène. Elle a lieu à partir de cristallites non dissoutes de hBN.

La densité de nucléation (qui détermine la taille des cristaux) dépendrait donc de la quantité initiale de hBN. Un nouveau système moins concentré en hBN, [11 wt% hBN + 89 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité à 1800 °C/50 MPa/2h et soumis à un refroidissement lent (-3 °C/min) a produit un lingot dépourvu de cristal de hBN.

La mesure de DRX effectuée sur ce lingot figure 4.13 présente uniquement des pics associés aux phases tétragonale et monoclinique (JCDPS : 01-074-1358) de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Aucun pic associé à hBN n'apparaît.



**Figure 4.13** – Diffractogramme mesuré par DRX sur le lingot produit par le système [11 wt% hBN + 89 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité à 1800 °C/50 MPa/2h et soumis à un refroidissement lent (-3 °C/min).

Cette absence indique que l'intégralité de la poudre commerciale de hBN a été dissoute et que la formation de hBN n'a pas eu lieu lors du refroidissement. La dissolution totale de hBN aurait entraîné la disparition de tous les germes hétérogènes impliqués dans la croissance de hBN. L'absence de cristallisation au sein de cet échantillon confirmerait donc que la nucléation serait effectivement hétérogène. Cette absence indiquerait également que la limite de solubilité de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à 1800 °C se situerait entre 11 wt% et 20 wt%.

**Hypothèse retenue concernant la nucléation hétérogène :**

La limite de solubilité de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à 1800 °C se situerait entre 11 wt% et 20 wt%.

#### 4.2.4 Conclusion sur la croissance de hBN en solution

Cette partie 4.2.4 propose une théorie de la croissance cristalline de hBN dans le système  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN à l'aune des conclusions du chapitre 3 et du présent chapitre. Les deux premiers paragraphes reviennent sur la formation de hBN dans différentes conditions.

##### Formation de hBN à partir de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ seul, à pression atmosphérique et sous flux de gaz.

Une évaporation d'espèces de type  $\text{LiX}$  a été identifiée dès  $1000^\circ\text{C}$  par analyse thermique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'analyse *post mortem* de résidus de recuits a montré que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  formait hBN dès  $1200^\circ\text{C}$ . La dissolution de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a cependant été démontrée partie 4.1.1. Le BN produit par la réaction de décomposition  $\text{Li}_3\text{BN}_2 \longrightarrow \text{LiX}_{\text{gaz}} + \text{BN}$  pourrait donc être re-dissout dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide. La pression atmosphérique et l'évacuation permanente des espèces volatiles favorisant l'évaporation, ces conditions favoriseraient indirectement l'augmentation de la concentration en B et N de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide. La concentration en B et N dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  augmenterait donc progressivement lors de ce traitement thermique. Au-delà d'une certaine concentration la précipitation de hBN aurait alors lieu. La formation de hBN à pression atmosphérique à partir de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  seul serait ainsi expliquée par un mécanisme réactionnel de croissance en solution activé par évaporation de solvant (et, plus tard, par refroidissement).

##### Formation de hBN à partir du précurseur précéramique lors du suivi réactionnel thermomécanique (480 MPa).

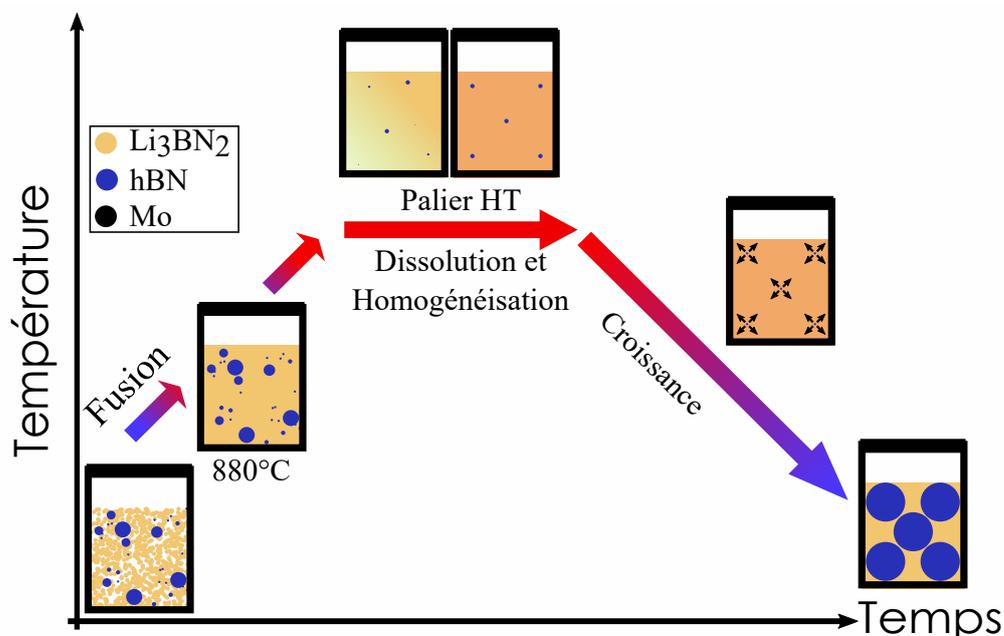
La formation de hBN lors de la montée en température a été identifiée partie 3.1.4 par suivi réactionnel thermomécanique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à 480 MPa, dès  $1200^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, hBN ne serait pas formé par un mécanisme réactionnel de croissance en solution. L'hypothèse mise en avant par les travaux de thèse de Y. Li [116] d'une réorganisation thermiquement activée de PBN en hBN et catalysée par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à l'échelle locale resterait valable. Cette hypothèse est confrontée à celle d'une décomposition péritectique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  [106], également valable.

##### Croissance cristalline de hBN à haute température et sous pression isostatique.

$\text{Li}_3\text{BN}_2$  devient liquide au-delà de  $870^\circ\text{C}$  et agit comme solvant de BN. L'analyse de la morphologie du lingot produit le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti montre que la croissance des cristaux de hBN serait limitée par un phénomène de compétition. Ces cristaux présentent d'ailleurs des tailles très dispersées (de  $10^3 \mu\text{m}^2$  à  $10^6 \mu\text{m}^2$ ). Cette dispersion n'est pas influencée par la température de maintien. L'augmentation de la température de maintien favorise néanmoins un déplacement des populations de cristaux de hBN vers les grandes surfaces. En particulier, des cristaux de hBN quasi-millimétriques peuvent être obtenus en proportion marquée dès  $1600^\circ\text{C}$  et en forte proportion à  $1800^\circ\text{C}$ .

L'augmentation du temps de maintien à haute température entraîne le resserrement des populations de cristaux autour de leur valeur moyenne. Le maintien prolongé à haute température permettrait donc l'homogénéisation du milieu réactionnel (solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN, dispersion de soluté et mûrissement d'Oswald). La dispersion des tailles de cristaux est donc attribuée au mécanisme de nucléation.

La forte réduction de la vitesse de refroidissement ne modifiant pas la taille des cristaux synthétisés, le mécanisme de nucléation est finalement attribué à la nucléation hétérogène. Le mécanisme de croissance des cristaux de hBN figure 4.14 mettrait donc en jeu une dissolution incomplète de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à haute température qui permet la nucléation hétérogène à partir des germes non dissouts.



**Figure 4.14** – Schéma du mécanisme réactionnel à l'origine de la croissance de hBN à partir du système  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN lors d'un traitement thermique en conditions HIP.

D'après les hypothèses associées à ce mécanisme réactionnel, la limite de solubilité de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à  $1800^\circ\text{C}$  se situerait entre 20 wt% hBN et 11 wt% hBN. Approcher la limite de solubilité permettrait de limiter la quantité de germes hétérogènes, de limiter le phénomène de compétition et donc d'augmenter la taille des cristaux de hBN.

De plus, une vitesse de refroidissement plus faible pourrait permettre de limiter la vitesse de croissance de hBN sans modifier la densité de nucléation. Une telle réduction permettrait de limiter la formation de dendrites et l'apparition de contraintes thermiques. Une réduction de la vitesse de croissance de hBN pourrait également limiter la génération de défauts ponctuels supposés à l'origine de propriétés de luminescence particulières.

### 4.3 Influence des conditions de synthèse de hBN sur ses propriétés de luminescence

Les cristaux de hBN produits à  $1800^\circ\text{C}/2\text{h}/50\text{ MPa}$  présentent une luminescence intrinsèque intense (à 215 nm) qui témoigne de leur qualité cristalline (voir chapitre 3). Une émission de luminescence de hBN structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm est généralement détectée, elle est attribuée à la présence de contamination carbone [77] de façon controversée [124]. Un comportement inédit de ce triplet sous l'effet d'une irradiation par des électrons a notamment

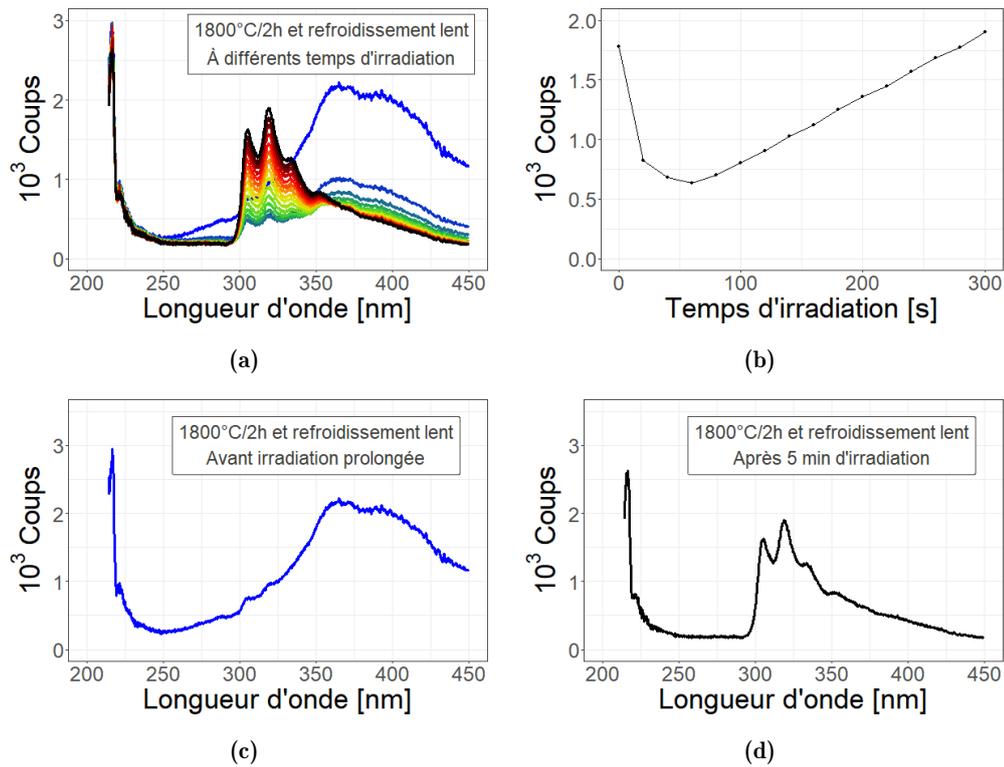
été identifié (voir partie 1.3). La modification du système réactionnel supposée empêcher la contamination environnementale des cristaux de hBN par des atomes de carbone a plutôt contribué à renforcer le signal de ce triplet vers 300 nm et serait également à l'origine d'une large émission structurée entre 300 nm et 450 nm et inédite.

Faisant suite à la partie 3.4, cette dernière partie étudie les propriétés de luminescence des cristaux de hBN synthétisés dans les différentes conditions explorées chapitre 4.

### 4.3.1 Influence de la vitesse de refroidissement

Les propriétés de luminescence d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti à 1800 °C/50 MPa/2h avec un refroidissement naturel (-100 °C/min) sont étudiées partie 3.4. Les spectres de CL présentent un large signal entre 300 nm et 450 nm avant irradiation prolongée par des électrons. L'irradiation prolongée entraîne une extinction rapide de cette émission et une augmentation linéaire de l'intensité de l'émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm.

Les propriétés de CL d'un cristal synthétisé dans les mêmes conditions, mais avec une vitesse de refroidissement plus faible (voir partie 4.2.3) sont totalement similaires figure 4.15. L'effet d'une irradiation par des électrons est également similaire.



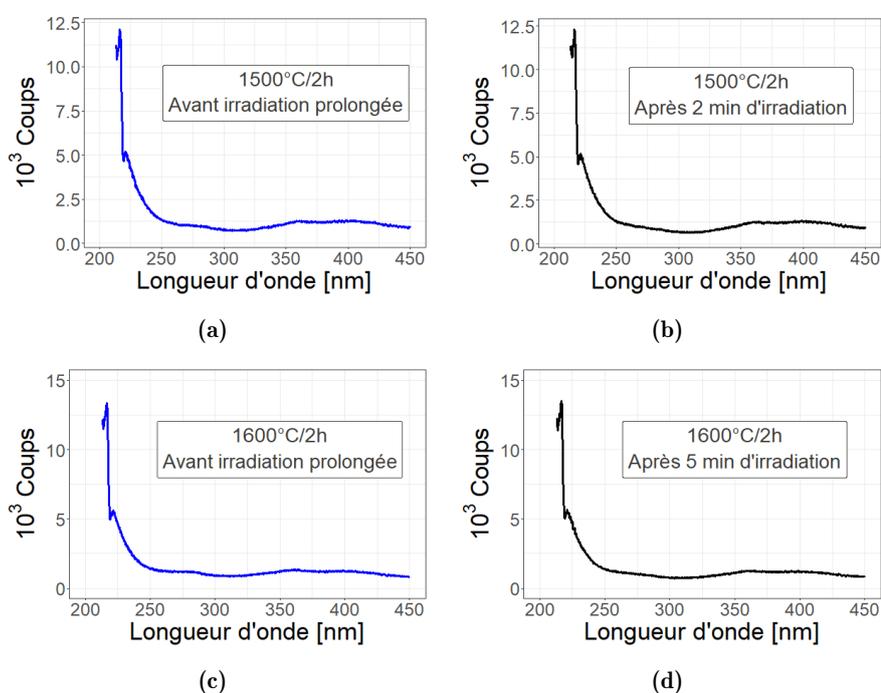
**Figure 4.15** – Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% PBN + 80 wt%  $\text{Li}_3(\text{P})\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/180 MPa/2h et refroidi lentement (-3 °C/min) : (a) Superposition des spectres enregistrés à 20 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 360 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'irradiation. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).

La vitesse de refroidissement ne semble donc pas influencer les propriétés de CL d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-Serti à 1800 °C/50 MPa/2h. La réduction de la vitesse de refroidissement n'aurait donc pas permis d'empêcher la formation de défauts ponctuels au sein des cristaux de hBN lors de leur synthèse.

La formation de ces défauts pourrait être modifiée par la température. Les propriétés de luminescence des cristaux de hBN produits à plus basse température sont donc étudiées.

### 4.3.2 Origine thermique des défauts impliqués dans la luminescence de hBN

Le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-Serti traité à des températures inférieures à 1800 °C a produit des cristaux de hBN de tailles très diverses (voir partie 4.2). Les cristaux produits à 1400 °C sont trop petits pour pouvoir être analysés (voir partie 2.4.6). Seuls les cristaux produits à 1500 °C et 1600 °C sont donc analysés par CL figure 4.16.

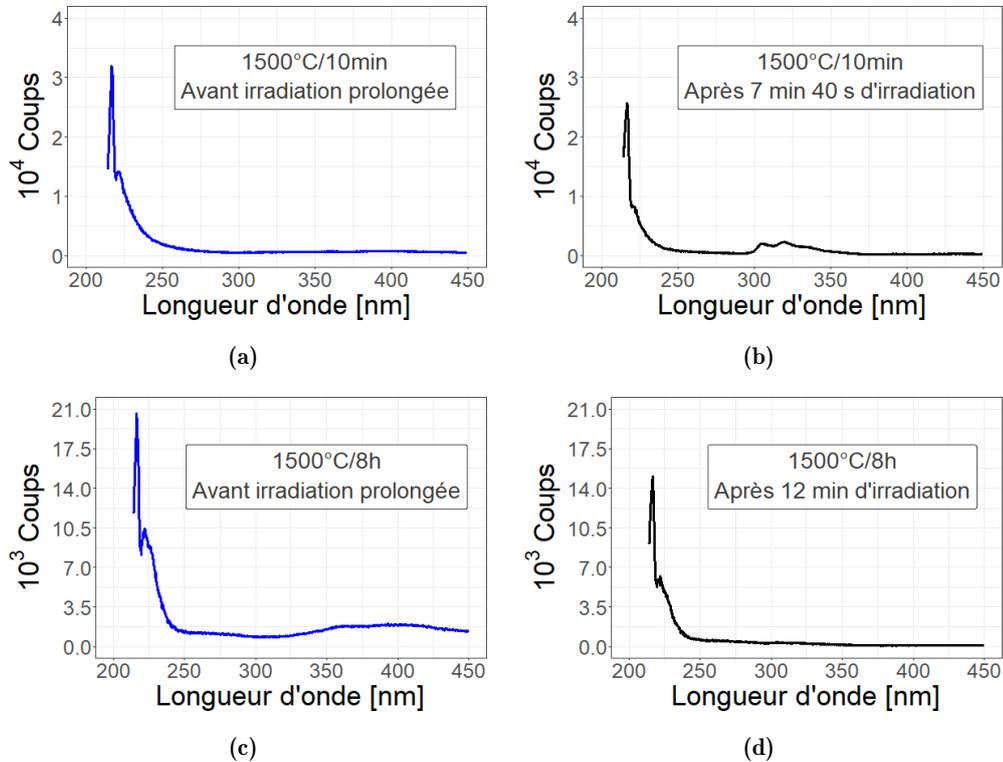


**Figure 4.16** – Spectres de cathodoluminescence de cristaux de hBN produits à partir du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-Serti à différentes température et influence de l'exposition au faisceau d'électrons : cristal synthétisé à 1500 °C (a) avant irradiation prolongée et (b) après 2 min d'irradiation; cristal synthétisé à 1600 °C (c) avant irradiation prolongée et (d) après 5 min d'irradiation.

Les spectres de CL des cristaux de hBN synthétisés à respectivement 1500 °C et 1600 °C sont largement dominés par l'émission intrinsèque (série S) à 215 nm et aucun autre signal significatif n'est détecté. Ces caractéristiques sont identiques après une irradiation prolongée par des électrons.

L'intensité de l'émission de cathodoluminescence intrinsèque des cristaux de hBN produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-Serti à 1500 °C et 1600 °C atteste de leur excellente qualité. L'absence d'émission à plus basse énergie pourrait être un signe de l'absence des défauts et/ou des contaminants associés.

Le procédé de synthèse à 1500 °C a été décliné avec différents temps de maintien à haute température (voir partie 4.2.2). Les cristaux issus des traitements à 1500 °C avec un temps de maintien à haute température de 10 min à 8h, présentent des propriétés de CL figure 4.17 très similaires, avant et après irradiation prolongée par des électrons.



**Figure 4.17** – Propriétés de cathodoluminescence de cristaux de hBN produits à partir du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-Serti à 1500 °C avec un temps de palier variable et influence de l'exposition au faisceau d'électrons : cristal synthétisé avec un maintien de 10 min à 1500 °C (a) avant irradiation prolongée et (b) après 7 min 40s d'irradiation; cristal synthétisé avec un maintien de 8h à 1500 °C (c) avant irradiation prolongée et (d) après 12 min d'irradiation.

Dans le cas du cristal de hBN issu du traitement thermique rapide (10 min), l'irradiation prolongée par des électrons a entraîné l'apparition d'une émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm figure 4.17b. L'évolution temporelle de l'intensité de ce triplet sous l'effet du faisceau d'électrons ainsi que son intensité finale sont cependant très faibles.

Quelque soit la durée de maintien à haute température, les cristaux produits à 1500 °C et 1600 °C présentent donc des spectres de CL uniformément dominés par l'émission intrinsèque de hBN. L'émission à 227 nm attribuée à la série D apparaît aussi. Aucun autre signal n'est détecté y compris après irradiation prolongée par des électrons. Seul les cristaux produits avec un maintien court du système à 1500 °C émettent un triplet entre 300 nm et 350 nm, mais avec une intensité très faible.

L'émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm et le signal élargi structuré entre 300 nm et 450 nm n'apparaissent donc de manière significative qu'au sein de cristaux synthétisés à 1800 °C. Les deux vitesses de refroidissement étudiées à partir de 1800 °C n'ont, elles, pas eu d'effet significatif. Les cristaux de hBN produits par le système réactionnel [20 wt% hBN +

80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti présentent donc des réponses en CL très différentes en fonction de leur température de synthèse.

L'apparition des défauts à l'origine de ces émissions semblerait donc être activée par une température élevée et/ou par une mauvaise homogénéisation de la solution de croissance. Ces corrélations ne permettent cependant pas d'exclure le rôle d'une contamination résiduelle au carbone.

L'intense émission intrinsèque des cristaux de hBN produits par ces différents traitements thermiques attestent de leur qualité cristalline.

## Conclusion

Les différentes étapes de la croissance cristalline de hBN au sein du système fermé [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti (développé chapitre 3) ont été étudiées au cours de ce chapitre. La dissolution à haute température de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide a été démontrée. Cette dissolution met en évidence la formation d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN, point de départ de la croissance cristalline. Les structures dendritiques et les défauts de croissance indiquent une croissance trop rapide par rapport aux mécanismes de transport de matière et de transfert thermique. La microstructure analysée par tomographie aux rayons X à l'échelle du lingot a montré l'enchevêtrement des cristaux de hBN au sein d'un grand volume de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Cet enchevêtrement témoigne d'une limitation de la croissance de hBN par un phénomène de compétition. Il met également en avant l'absence de direction de croissance privilégiée.

Les différents mécanismes réactionnels régissant la croissance cristalline en solution ont été étudiés à partir de mesures de la distribution statistique de surfaces au sein de différentes populations de cristaux de hBN. Ces populations produites à différentes températures et pendant des durées variables ont montré des évolutions significatives. Leur analyse a révélé que l'augmentation de la température de synthèse favorise la formation de cristaux de grande taille. La dispersion statistique des populations n'est néanmoins pas influencée par la température. La phase de nucléation serait alors déterminante dans la distribution des tailles des cristaux. Or, la nucléation dépend essentiellement de l'état du milieu réactionnel avant le refroidissement. Un maintien à haute température est nécessaire car il permet l'homogénéisation du milieu réactionnel. Cette homogénéisation comprend l'homogénéisation de la solution liquide  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN, la dispersion d'éventuels germes non dissouts ainsi que leur mûrissement d'Oswald. L'étude d'un échantillon produit par refroidissement lent ( $-3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) permet finalement de confirmer que le mode de nucléation est hétérogène. La nucléation hétérogène implique que la densité de nucléation est déterminée par la quantité de hBN initiale. Cette quantité pourrait donc être réduite afin de limiter le phénomène de compétition et ainsi de maximiser la taille des cristaux. Cette quantité doit cependant rester supérieure à la limite de solubilité de BN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , encadrée entre 20 wt% et 11 wt% à  $1800^\circ\text{C}$ . Parmi toutes les conditions envisagées, le traitement thermique à  $1800^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  du système réactionnel fermé [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti favorise la croissance cristalline la plus grande.

Finalement, l'étude des propriétés de luminescence de ces cristaux de hBN a mis au jour une corrélation entre les conditions de synthèse et l'apparition d'émissions particulières. Les synthèses réalisées à  $1800^\circ\text{C}$  produisent invariablement des cristaux de hBN présentant une

émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm et dont l'intensité peut augmenter lors d'une irradiation par des électrons. Les cristaux de hBN synthétisés à plus basse température n'émettent aucun signal à ces longueurs d'ondes. Ces résultats indiqueraient donc une génération thermiquement activée de défauts lors de la synthèse de hBN. Une observation équivalente a été faite pour le signal élargi entre 300 nm et 450 nm. Les connaissances actuelles ne permettent malheureusement pas d'identifier les types de défauts à l'origine de ces émissions. Les corrélations établies participent néanmoins à l'étude de la nature de ces défauts. L'intensité de l'émission intrinsèque à 215 nm des cristaux de hBN attesterait finalement de leur grande qualité cristalline, quelles que soient les conditions de synthèse.



# 5

## Applications de hBN pour l'électronique et l'optoélectronique

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Dispositifs électroniques préparés à partir de hBN</b> . . . . .	<b>142</b>
5.1.1	Propriétés diélectriques de BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP . . . . .	143
5.1.2	Transistor à haute mobilité au graphène encapsulé par hBN issu du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo . . . . .	148
<b>5.2</b>	<b>Article : From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures</b> . . . . .	<b>152</b>
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>163</b>

---

*L'association de matériaux 2D dans des empilements verticaux, dits hétérostructures de van der Waals, permet la conception de dispositifs aux propriétés inédites (voir partie 1.1.2). Parmi les nombreuses applications des hétérostructures de van der Waals, celles dédiées à l'électronique et à l'optoélectroniques sont particulièrement étudiées. Les matériaux 2D sont extrêmement sensibles à leur environnement diélectrique au sein de ces hétérostructures [25, 29, 58]. À la faveur de leur surface atomiquement plane, les nano-feuillets de hBN exfolié (dénommés BNNS pour Boron Nitride Nano Sheet en anglais) sont des substrats de premier choix pour ces technologies. Ces BNNS sont caractérisés par une épaisseur nanométrique et une taille latérale de plusieurs dizaines de microns. De nombreux dispositifs précurseurs ont déjà été produits à partir de BNNS issus de cristaux de hBN produits par le procédé HPHT et ont démontré des propriétés remarquables.*

*Ce cinquième chapitre explore le potentiel applicatif de différents cristaux de hBN, dans le cadre de collaborations externes. Dans une première partie, les propriétés diélectriques des BNNS sont étudiées. Les cristaux issus de la synthèse duale PDC-HIP [74] réalisée par Y. Li démontrent des propriétés propices à un usage en tant que matériau diélectrique. Les cristaux de la génération suivante, produits par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo dans le cadre de cette thèse (voir partie 3.3.3), sont ensuite utilisés pour l'étude de transistors au graphène (G-FET pour Graphene Field Effect Transistor) dans un régime de fortes tensions. Cette étude permet d'envisager l'applicabilité de ces BNNS à des transistors de puissance. Les dispositifs électroniques présentés dans cette partie ont été préparés et étudiés au laboratoire LPENS (ENS Paris). La seconde partie de ce chapitre a été publiée en tant qu'article du journal 2D Materials en 2022, sous le titre "From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures" [163]. Cet article est le fruit de collaborations avec les laboratoires LEM (ONERA), GEMaC (UVSQ) et LPCNO (INSA Toulouse), il est repris en anglais dans le cadre de ce manuscrit. Cet article décrit la synthèse des cristaux de hBN, leur exfoliation en BNNS et l'utilisation de ces BNNS comme matériau d'encapsulation pour différents dichalcogénures de métaux de transition (TMD pour Transition Metal Dichalcogenide en anglais) au sein de deux dispositifs optiques. Les propriétés optiques de ces dispositifs permettent de caractériser les BNNS utilisés.*

### 5.1 Dispositifs électroniques préparés à partir de hBN

Les cristaux de hBN produits par la synthèse duale PDC-HIP [74] et par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo (voir partie 3.3.3) ont été utilisés pour préparer des dispositifs électroniques dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'École Nationale Supérieure de Paris (LPENS) au sein du *Graphene Flagship*. Les propriétés diélectriques de plusieurs BNNS sont d'abord étudiées afin d'évaluer leur potentiel en tant que matériau isolant. Les performances de transistors à effet de champ au graphène (notés G-FET pour *Graphene Field Effect Transistor* en anglais) impliquant ces BNNS comme diélectrique et encapsulant sont ensuite analysées.

### 5.1.1 Propriétés diélectriques de BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP

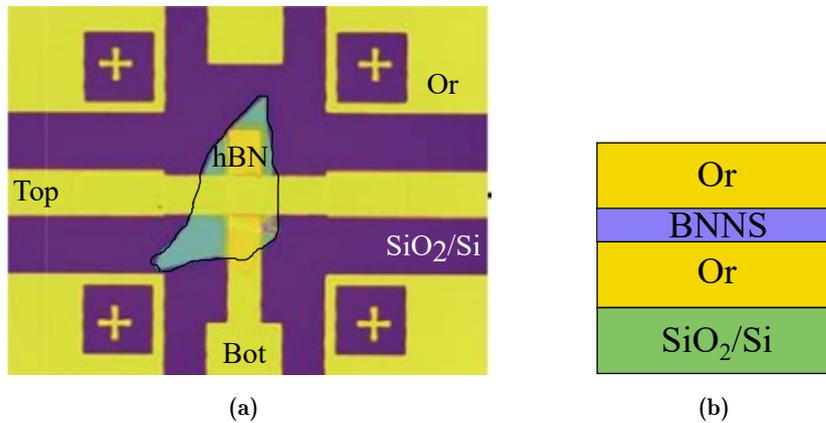
La constante diélectrique est intrinsèque à un matériau mais varie selon ses directions cristallographiques éventuelles. Elle a été calculée numériquement pour hBN par Ohba *et al.* [164] et sa composante selon l'axe  $c$  est généralement considérée entre 3 et 4 (sans unité) [12].

L'étude présentée dans cette partie 5.1.1 a été initiée à la fin de la thèse de Y. Li avec pour but d'évaluer le potentiel applicatif des cristaux de hBN produits par la synthèse duale PDC-HIP (réalisée par Y. Li [74]). Bien que ces résultats aient été obtenus à partir de cristaux produits antérieurement à cette thèse, ils permettent néanmoins de caractériser les cristaux de hBN produits par la synthèse PDC-HIP. Ce faisant, ils ont mérité une place dans ce manuscrit. Ces résultats précurseurs ont également permis la suite de la collaboration avec le LPENS et l'étude des G-FET partie 5.1.2.

Les résultats de cette étude ont été publiés en 2022 par A. Pierret *et al.* [12]. Ils ont permis de préciser la valeur de la constante diélectrique intrinsèque de hBN à partir de la mesure de capacité de condensateurs plans Au-hBN-Au. Le caractère intrinsèque de la constante diélectrique est étudié en utilisant deux sources de hBN distinctes :

- des cristaux de hBN issus de la synthèse duale PDC-HIP réalisée par Y. Li [74],
- des cristaux de hBN issus du procédé HPHT [76].

Les condensateurs Au-hBN-Au figure 5.1 ont été préparés sur un substrat de silicium recouvert de  $\text{SiO}_2$ .

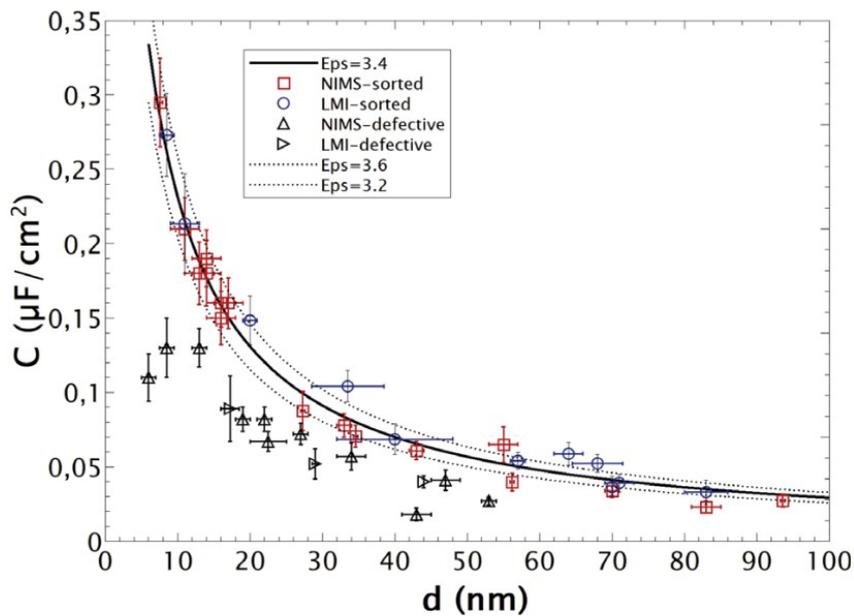


**Figure 5.1** – Condensateur Au-hBN-Au : (a) Microphotographie d'un dispositif; (b) Schéma de l'empilement vertical. Reproduit à partir de [12].

Des électrodes en or ont été préparées par dépôt d'or et gravure de manière à faire coïncider les surfaces de  $\text{SiO}_2$  et de l'électrode. Le substrat ainsi préparé présente un contact électrique en or noté *Bot* (pour *Bottom electrode* en anglais) figure 5.1a. Un feuillet de hBN exfolié mécaniquement par la méthode du ruban adhésif (voir partie 1.1.2) est visible au-dessus de ce contact. Une seconde étape de dépôt d'or suivie d'une gravure permet de créer un contact électrique au-dessus de ce BNNS, noté *Top* (pour *Top electrode* en anglais) figure 5.1a. Le BNNS sépare donc les deux électrodes en or. Les plans hexagonaux des BNNS sont parallèles au substrat et perpendiculaires au champ électrique appliqué entre les deux électrodes. L'axe cristallographique  $c$  de hBN est donc orienté parallèlement au champ électrique.

L'empilement des matériaux selon l'arrangement conducteur/isolant/conducteur figure 5.1b forme un condensateur diélectrique. La capacité  $C$  de stockage de charges du condensateur plan est donnée par la formule  $C = \epsilon_{\parallel} \epsilon_0 LW / (d + \epsilon_{\parallel} \delta)$ .  $\epsilon_0$  désigne la constante diélectrique du vide,  $\epsilon_{\parallel}$  désigne la constante diélectrique de hBN parallèlement à son axe cristallographique  $c$  et  $\delta \approx 1 \text{ nm}$  (mesuré en AFM) correspond à la contribution de la rugosité de l'électrode en or  $2\delta$ .  $L$ ,  $W$  et  $d$  sont les caractéristiques géométriques du condensateur, liées à sa fabrication. Les valeurs  $L = 10 \text{ }\mu\text{m}$  et  $W = 10 \text{ }\mu\text{m}$  désignent les tailles latérales des électrodes. La variable  $d$  désigne l'espace séparant les électrodes, donc l'épaisseur de BNNS ici. Le procédé d'exfoliation utilisé produit des BNNS dont l'épaisseur n'est pas contrôlée. L'épaisseur de BNNS  $d$  est donc mesurée par AFM, elle varie entre 6 nm (environ 20 couches atomiques) et 98 nm (environ 300 couches atomiques) selon les dispositifs préparés. La mesure de la capacité  $C$  d'un condensateur Au-hBN-Au permet ainsi d'estimer la constante diélectrique  $\epsilon_{\parallel}$  de hBN.

La capacité des condensateurs Au-hBN-Au figure 5.2 a systématiquement été mesurée à la fois en régime stationnaire et en régime fréquentiel afin de vérifier son indépendance vis à vis de la fréquence. Les deux sources de hBN sont respectivement identifiées par un **carré rouge** (procédé HPHT du laboratoire NIMS noté *NIMS-sorted*) et un **cercle bleu** (synthèse duale PDC-HIP du laboratoire LMI notée *LMI-sorted*).



**Figure 5.2** – Mesure de la constante diélectrique de hBN  $\epsilon_{\parallel}$  à partir d'une série de 41 condensateurs de capacité  $C$ , d'épaisseur variant de 6 nm à 98 nm et de dimensions latérales  $L \times W = 10 \text{ }\mu\text{m} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ . Les dispositifs répertoriés par des symboles noirs sont considérés défectueux à cause de défauts à l'interface électrode/hBN générés lors de la fabrication (trop grande rugosité, présence de poussière ou de bulle...). Un échantillon de 27 dispositifs (17 HPHT (**carré rouge**) et 10 PDC-HIP (**cercle bleu**)) suit la formule du condensateur plan  $C = \epsilon_{\parallel} \epsilon_0 LW / (d + \epsilon_{\parallel} \delta)$ , où  $\delta \approx 1 \text{ nm}$  correspond à la contribution de la rugosité de l'électrode en or  $2\delta$  (mesuré en AFM). La valeur de la constante diélectrique estimée à partir de cet échantillon est  $\epsilon_{\parallel} = 3,4 \pm 0,2$ . Reproduit à partir de [12].

Le large échantillon de dispositifs retenus (27) présente des valeurs de constante diélectrique qui s'approchent d'une valeur commune et indépendante de la source de hBN. Le caractère

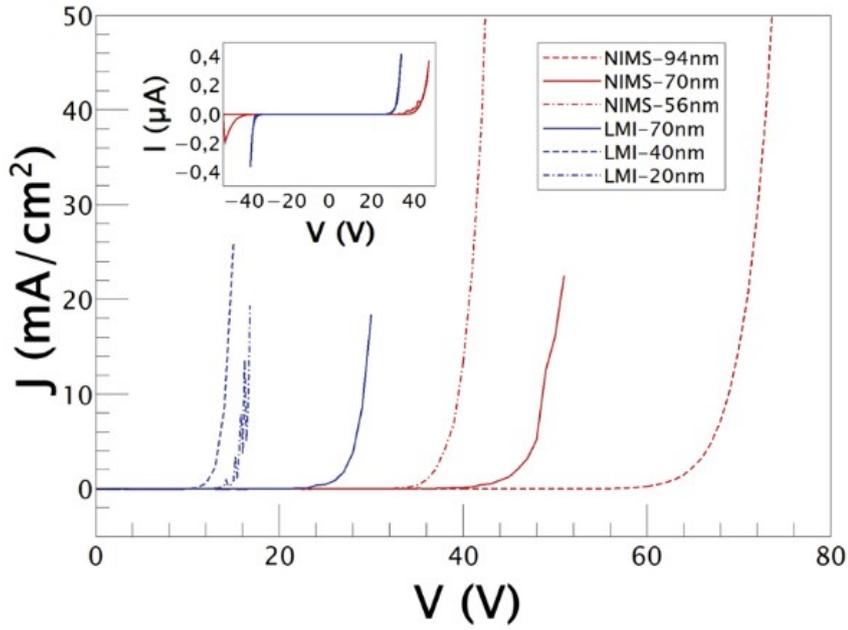
universel de cette valeur est en accord avec le caractère intrinsèque de la constante diélectrique. La valeur de la constante diélectrique de hBN mesurée selon l'axe  $c$ ,  $\epsilon_{\parallel} = 3,4 \pm 0,2$ , coïncide avec la valeur théorique [164] et conforterait les résultats expérimentaux précédents. Les cristaux issus de la synthèse duale PDC-HIP ont donc produit des BNNS présentant une constante diélectrique identique à celle de BNNS issus de cristaux de hBN HPHT.

Une forte augmentation de la tension appliquée à un BNNS au delà d'une valeur seuil peut entraîner sa dégradation et permettre le passage de courant. Cette tension seuil  $V_{BD}$  (ou  $E_{BD}$  pour le champ électrique) correspond à la tension de claquage et le phénomène de dégradation est appelé rupture diélectrique. Les transistors de puissance impliquent régulièrement l'application d'un champ électrique intense. Une étude de la rupture diélectrique des BNNS préalablement à la fabrication de tels dispositifs est donc nécessaire.

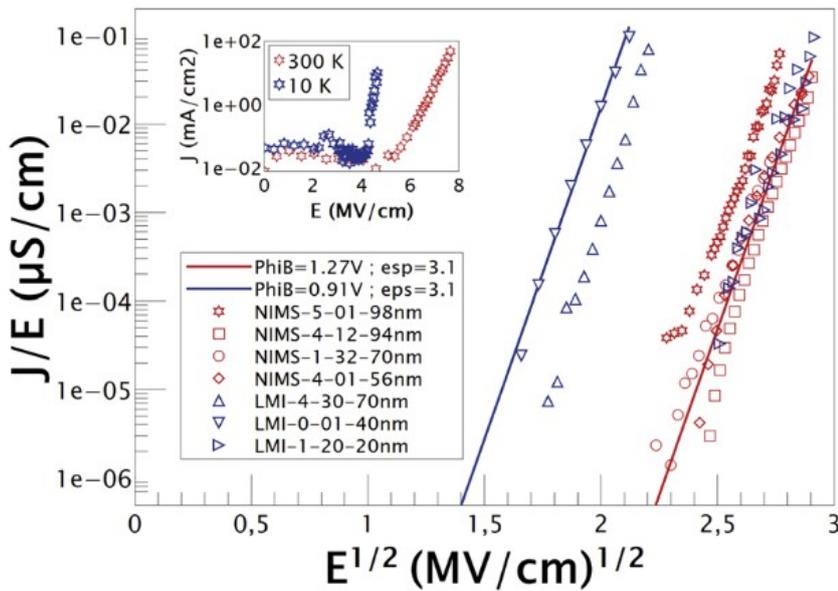
Le phénomène de rupture diélectrique peut être causé par de nombreux mécanismes mais il met souvent en jeu des défauts cristallins dans le volume du matériau diélectrique [165] et notamment dans le cas de hBN épais (défauts de Poole-Frenkel) [60]. Le mécanisme de rupture diélectrique d'un film mince de hBN (BNNS) est plus débattu et les valeurs de  $E_{BD}$  publiées vont de 4 MV/cm à 10 MV/cm [166, 167]. La présente étude a ainsi également eu pour but d'étudier le mécanisme de rupture diélectrique et de préciser la valeur de champ électrique de claquage d'un BNNS. Les dispositifs non défectueux figure 5.2 ont été retenus pour cette étude figure 5.3.

La densité de courant de pré-rupture diélectrique en fonction de la tension appliquée à  $V \leq V_{BD}$  apparaît symétrique en insert figure 5.3a. Ce comportement indique que le régime d'augmentation du courant proche de la rupture diélectrique est reproductible et indépendant du sens du champ électrique. Dans ce régime, le BNNS n'est pas dégradé. La rupture diélectrique a été mesurée sur 7 dispositifs, dont 4 fabriqués à partir de hBN issu du procédé HPHT (noté NIMS, courbes rouges) et 3 fabriqués à partir de hBN issu de la synthèse duale PDC-HIP (noté LMI, courbes bleues). La variation de la densité de courant mesurée  $J$  en fonction de la tension appliquée  $V$  figure 5.3a montre que la tension de claquage de ces dispositifs dépend fortement de l'épaisseur des BNNS (indiquée en légende). Cette dépendance indique que la rupture diélectrique serait causée par des phénomènes volumiques.

L'augmentation de la conductivité  $J/E$  à travers le volume d'un matériau lorsque la tension appliquée approche sa tension de claquage peut, en particulier, être décrite par une libération d'électrons piégés au sein de défauts dans le volume de ce matériau. S'il est thermiquement activé, ce processus volumique peut être décrit par le modèle de Poole-Frenkel [168]. La forte influence de la température en insert figure 5.3b sur le courant de pré-rupture diélectrique, ainsi que l'origine volumique de la rupture diélectrique, confirmeraient donc que l'effet de Poole-Frenkel serait à l'origine de la rupture diélectrique.



(a)



(b)

**Figure 5.3** – Mesures du courant à travers des condensateurs (taille latérale  $10 \times 10 \mu m$ ) préparés à partir de BNNS issus de cristaux de hBN produits par le procédé HPHT (lignes/symboles rouges) et par la synthèse duale PDC-HIP (lignes/symboles bleus), en fonction de la tension appliquée, dans un régime proche de la rupture diélectrique. L'épaisseur des BNNS est indiquée en insert. (a) Croissance exponentielle du courant de fuite à forte tension (et à température ambiante). La caractéristique bipolaire sur une plus large gamme de densité de courant est tracée en insert. (b) Tracé de Poole-Frenkel  $J/E = f(\sqrt{E})$  à fort champ électrique. L'insert montre la dépendance en température du courant de rupture, attestant de l'effet de Poole-Frenkel. Les BNNS présentent une résistance à la rupture diélectrique maximale partagée par 4 BNNS HPHT et 1 BNNS PDC-HIP. 2 BNNS PDC-HIP (triangles bleus pointant vers le haut et le bas) présentent une résistance à la rupture diélectrique plus faible. Reproduit à partir de [12].

L'effet Poole-Frenkel décrit la conduction électrique volumique d'un matériau due à la libération thermiquement activée d'électrons piégés sur des défauts dans son volume. Sans contribution extérieure, l'énergie nécessaire à la libération des électrons (potentiel de piégeage des électrons)  $e\Phi$  est très supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$ , *i.e.*  $e\Phi \gg k_B T$ . Néanmoins, l'application d'un champ électrique  $E$  abaisse la barrière énergétique  $\Phi$  selon la formule  $\sqrt{eE/\pi\epsilon_{BD}\epsilon_0}$ . Lorsque  $\Phi - \sqrt{eE/\pi\epsilon_{BD}\epsilon_0} \leq k_B T$ , la libération des électrons piégés au sein des défauts dans le volume du matériau est favorisée et la conductivité dans le matériau augmente drastiquement : la rupture diélectrique a lieu. La valeur de champ électrique vérifiant cette inégalité correspond au champ électrique de claquage noté  $E_{BD}$ . Lorsque  $E_{BD}$  est atteint, les défauts dans le volume du matériau sont totalement ionisés. Dans le régime de conduction à fort champ, proche de la rupture diélectrique, la conductivité de Poole-Frenkel est définie par l'équation :

$$\frac{J}{E} = \sigma_{BD} \times \exp \left[ -e \frac{\Phi - \sqrt{eE/\pi\epsilon_{BD}\epsilon_0}}{k_B T} \right]. \quad (5.1)$$

La conductivité de claquage  $\sigma_{BD} = J_{BD}/E_{BD} \approx N_T e \mu$  correspond à la conduction électrique (mobilité  $\mu$ ) induite par des défauts totalement ionisés (de concentration  $N_T$ ).

Pour chacun des dispositifs considérés, une relation de proportionnalité entre  $\ln(J/E)$  et  $\sqrt{E}$  apparaît figure 5.3b en accord avec le modèle de Poole-Frenkel. Le coefficient de proportionnalité est indépendant du dispositif. Cependant, les caractéristiques de quatre dispositifs produits à partir de hBN HPHT et d'un dispositif produit à partir de hBN PDC-HIP s'alignent sur une même droite (en rouge); alors que les caractéristiques de deux dispositifs produits à partir de hBN duale PDC-HIP s'alignent sur une droite distincte (bleue). Ces deux droites correspondent à l'ajustement numérique des données par le modèle de Poole-Frenkel équation 5.1. L'adéquation des données avec le modèle démontre que l'effet de Poole-Frenkel est effectivement à l'origine de la rupture diélectrique dans les films minces de hBN. Les deux droites distinctes attestent de différences entre les deux populations de dispositifs.

Proche du régime de rupture diélectrique, une légère baisse de la constante diélectrique de hBN dans la direction de son axe cristallographique  $c$  est constatée :  $\epsilon_{BD} = 3,1 \leq \epsilon_{\parallel} \approx 3,4$ . Cette baisse est commune aux deux populations de dispositifs (voir légende figure 5.3b). À l'inverse, le facteur pré-exponentiel  $\sigma_{BD} \exp\left(-\frac{e\Phi_B}{k_B T}\right)$  des deux populations de dispositifs diffère. Cette différence n'a pas pu être ajustée par la seule variable de conductivité  $\epsilon_{BD}$ . Or,  $\sigma_{BD} \approx N_T e \mu$ , donc la densité de défauts  $N_T$  et la mobilité des porteurs de charges dans le volume  $\mu$  ne suffisent pas à expliquer la variation identifiée. L'algorithme d'ajustement indique que le potentiel de piégeage  $\Phi$  est plus faible au sein des dispositifs alignés sur la droite bleue ( $\Phi = 0,91V$ ) qu'au sein des dispositifs alignés sur la droite rouge ( $\Phi = 1,27 \pm 0,03V$ ). La valeur de potentiel de piégeage est pourtant supposée propre à un type de défauts [168]. Cette différence de potentiel de piégeage serait donc le signe de la présence de différents types de défauts au sein des BNNS produits par la synthèse PDC-HIP.

La correspondance des valeurs de  $J/E = f(\sqrt{E})$  d'une population de condensateurs issus de hBN HPHT et PDC-HIP (droite rouge figure 5.3b) révèle une résistance à la rupture diélectrique maximale commune. Cette résistance à la rupture diélectrique serait donc quasi-intrinsèque à hBN. Cette résistance à la rupture diélectrique peut être décrite dans le modèle de Poole-Frenkel par le potentiel de piégeage des défauts  $\Phi$ , ici  $\Phi_{hBN} \approx 1,27 \pm 0,03 eV$ . Ce potentiel de

piégeage permet d'estimer un champ électrique de claquage quasi-intrinsèque  $E_{BD} \approx 5 \text{ MV/cm}$ , et donc de préciser sa valeur expérimentale encore débattue [166, 167]. La résistance à la rupture diélectrique de hBN décrite par le potentiel de piégeage est finalement équivalente à celle des matériaux diélectriques classiquement utilisés dans le domaine de la microélectronique :  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\Phi \approx 1,3 \pm 0,2 \text{ eV}$ ) [169] et  $\text{SiO}_2$  ( $\Phi \approx 1 \text{ eV}$ ) [170].

L'étude de Pierret *et al.* montre donc que la résistance à la rupture diélectrique de BNNS dépendrait de défauts volumiques décrits par le modèle de Poole-Frenkel. Une valeur de champ électrique de claquage quasi-intrinsèque de hBN est notamment identifiée. Certains BNNS issus de hBN produit par synthèse duale PDC-HIP présentent une résistance à la rupture diélectrique inférieure, qui serait attribuée à la présence de défauts de nature différente. Cette résistance à la rupture diélectrique relativement plus faible est par ailleurs suffisante pour les applications visées.

Le potentiel de piégeage quasi-intrinsèque des défauts de hBN est semblable à celui des matériaux diélectriques usuels dans le domaine de la micro-électronique. hBN serait donc un matériau diélectrique convaincant. D'après ces résultats, les BNNS pourraient donc être utilisés pour la préparation de transistors de puissance au graphène.

### 5.1.2 Transistor à haute mobilité au graphène encapsulé par hBN issu du système [20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo

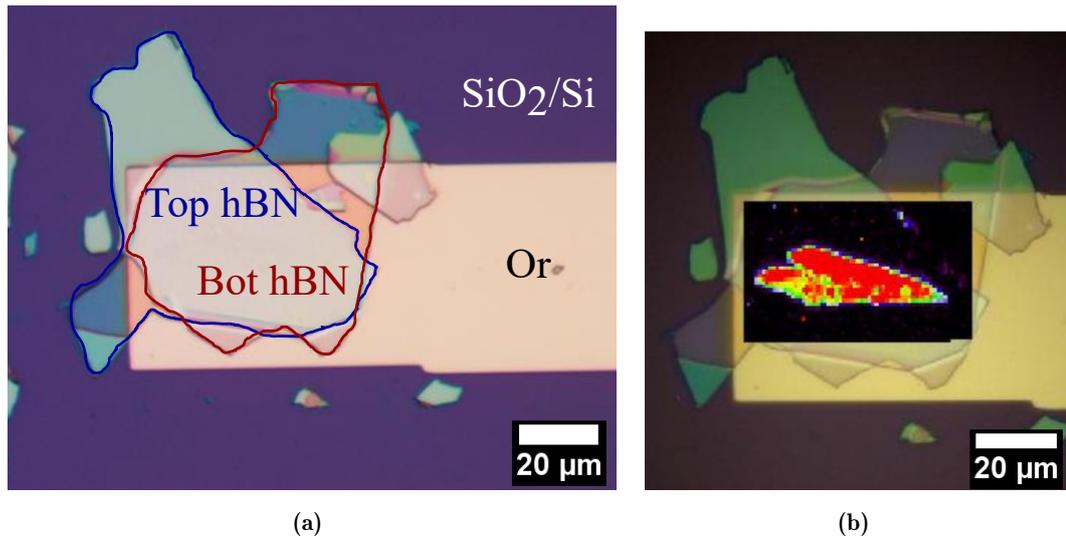
La surface dépourvue de liaison pendante de hBN est à l'origine d'une augmentation d'un ordre de grandeur de la mobilité des porteurs de charge d'un feuillet de graphène par rapport à celle d'un feuillet de graphène déposé sur  $\text{SiO}_2$ . La mobilité électronique d'un monofeuillet de graphène mesurée par effet Hall déposé sur  $\text{SiO}_2$  atteint  $25\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [26] à température cryogénique (4 K) alors qu'elle est de  $200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  au sein d'un monofeuillet de graphène suspendu (sans substrat) [171, 172] et qu'elle atteint  $275\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  lorsqu'il est encapsulé par hBN [173]. Les mêmes tendances sont identifiées à température ambiante, notamment avec une plus grande diminution de la mobilité des porteurs de charge dans un feuillet de graphène suspendu qui n'atteint plus que  $120\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  à 240 K [174]. Les mobilités électroniques dans un feuillet de graphène suspendu et encapsulé par hBN sont équivalentes à température ambiante. Cette mobilité dépend néanmoins de la qualité (cristallinité, densité de défauts, impuretés) des BNNS utilisés [25].

Une haute valeur de mobilité des porteurs de charge de graphène à température ambiante est notamment cruciale pour de nombreux dispositifs électroniques. La valeur de  $10\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  est généralement considérée comme le critère seuil de mobilité minimale d'un G-FET à température ambiante [175–177]. Le feuillet de graphène doit être encapsulé par un BNNS de grande qualité (cristallinité, densité de défauts, impuretés) afin d'atteindre ce seuil de mobilité. Cette valeur de mobilité désigne la valeur extrapolée à partir de la mesure de la caractéristique d'un G-FET à température ambiante. Elle est donc naturellement très inférieure à sa valeur intrinsèque de  $275\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [173] mesurée par effet Hall à température cryogénique.

Deux G-FET encapsulés par des BNNS issus de hBN produit par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo (voir partie 3.3.3) traité en HIP à  $1800 \text{ }^\circ\text{C}/50 \text{ MPa}/2\text{h}$  ont notamment été étudiés dans le cadre d'un article publié très récemment par A. Schmitt *et al.* [178]. Schmitt *et al.* ont produit les dispositifs, les données expérimentales et leur analyse, qui

sont présentés dans cette sous-partie. La présentation partielle des caractéristiques électroniques permet d'étudier l'applicabilité des BNNS issus de cristaux de hBN produits par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo aux G-FET de puissance et à haute mobilité.

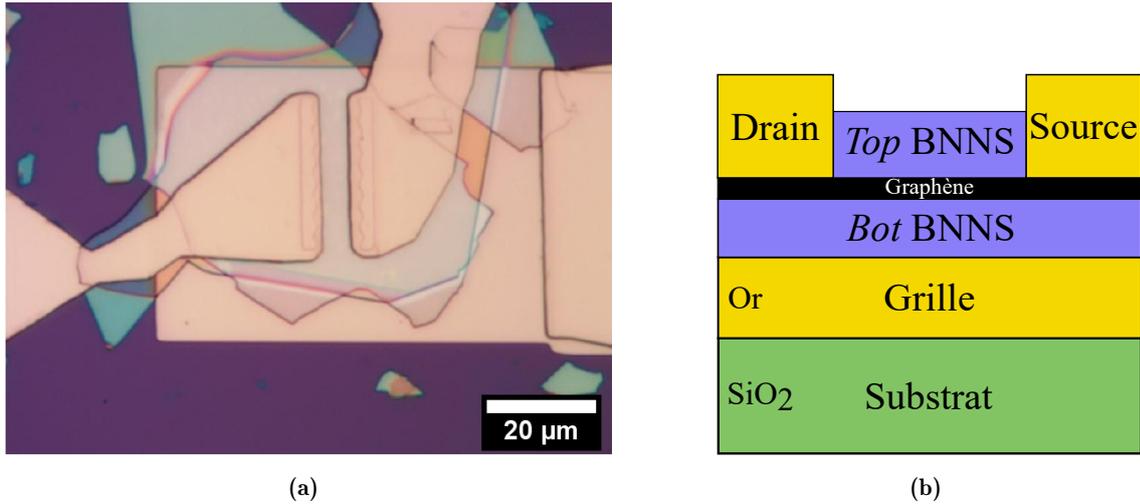
La préparation de ces dispositifs nécessite le dépôt et la gravure préalables d'une électrode en or sur un wafer Si/ $\text{SiO}_2$  qui servira de grille au futur transistor figure 5.4.



**Figure 5.4** – Hétérostructure de graphène encapsulé entre deux BNNS sur une électrode en or déposée sur  $\text{SiO}_2$  : (a) cliché de microscopie optique de l'empilement; (b) cartographie de l'intensité Raman du pic 2D du graphène, superposée à l'image de microscopie optique.

La fabrication d'un G-FET encapsulé par hBN requiert l'exfoliation et l'empilement de 2 BNNS et d'un feuillet de graphène. L'empilement BNNS/graphène/BNNS est ensuite déposé sur l'électrode de grille. Le contraste optique figure 5.4a permet d'identifier les 2 BNNS dont les tailles latérales atteignent plusieurs dizaines de microns. L'épaisseur du *Top* BNNS mesurée par AFM atteint 49 nm et celle du *Bot* hBN, 142 nm. Le monofeuillet de graphène est invisible au microscope optique. La cartographie Raman centrée sur la position du pic 2D de graphène figure 5.4b révèle la position de ce feuillet.

Une fois l'empilement BNNS/graphène/BNNS déposé sur l'électrode de grille, le *Top* BNNS est partiellement gravé afin d'exposer le feuillet de graphène et de permettre d'établir des contacts électriques. Les deux contacts électriques au dessus de l'empilement figure 5.5a sont préparés par un dépôt d'or suivi d'une gravure. Ces électrodes jouent le rôle de drain et de source au sein du G-FET figure 5.5b. La zone qui sépare le drain de la source est appelée canal (parfois noté *ch* pour *channel* en anglais).



**Figure 5.5** – Transistor au graphène encapsulé dans hBN : (a) Microphotographie du transistor (dimensions du canal :  $L \times W = 9 \mu m \times 9 \mu m$ ). La ligne ondulée visible à l'extrémité des électrodes est destinée à réduire leur résistance de contact. (b) Schéma de l'empilement du G-FET.

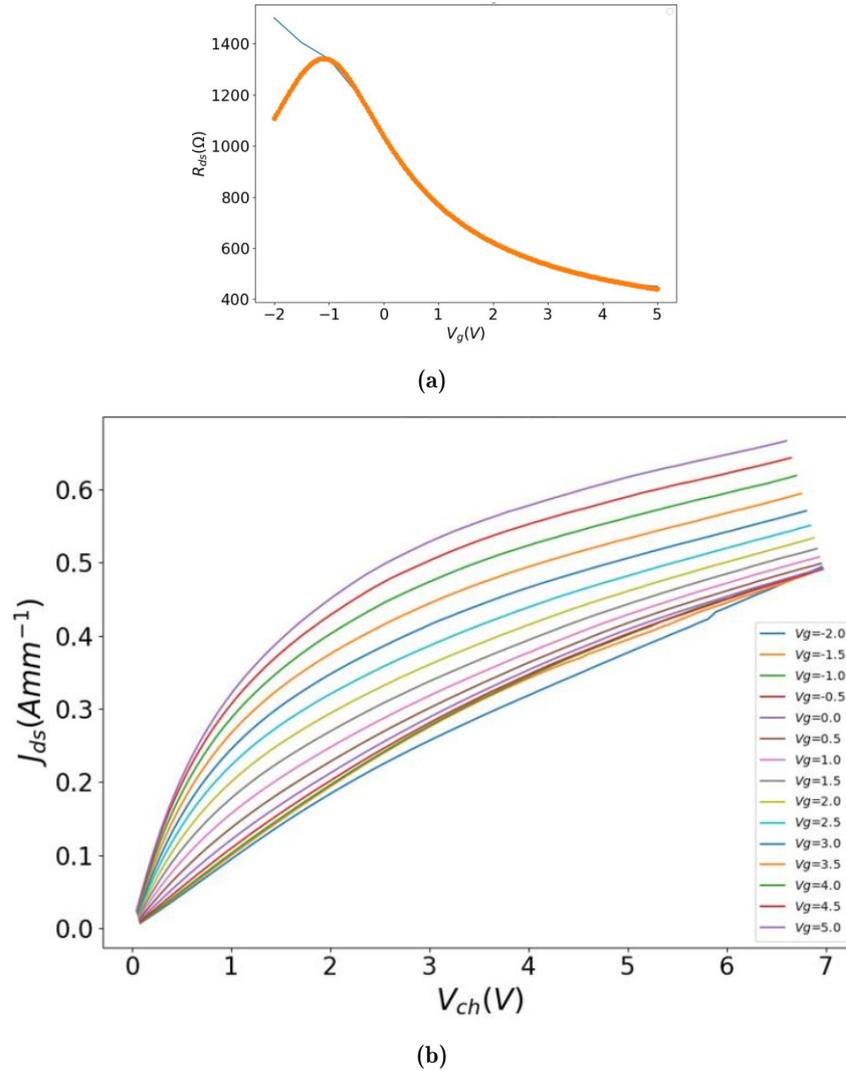
La résistance d'un transistor  $R_{ds} = V_{ds}/I_{ds}$  correspond à la somme des résistances de contact  $R_{contact}$  et de la résistance de canal  $R_{canal}$ . La résistance de contact  $R_{contact}$  entre une électrode (côté drain et côté source) et le feuillet de graphène dépend de la qualité de leur surface respective et de l'interface créée. La valeur de la résistance de contact est donc supposée fixe, elle atteint généralement entre  $100 \Omega$  et  $1000 \Omega$ . La résistance de canal  $R_{canal}$  correspond à la résistance du feuillet de graphène, c'est la grandeur d'intérêt. Une des propriétés majeures du feuillet de graphène est que sa densité de porteurs de charge évolue en fonction de la tension de grille appliquée. Or, la densité de porteurs de charge d'un matériau détermine sa résistivité. La résistance drain-source  $R_{ds}$  d'un G-FET dépend donc de la tension de grille appliquée  $V_g$ , selon l'équation 5.2 :

$$R_{canal} = R_{contact} + \frac{\frac{L}{eW}}{\mu^* \sqrt{n_s^2 + \frac{1}{e^2} [C_g(V_g - V_{PCN})]^2}}. \quad (5.2)$$

La capacité de la grille  $C_g$  est calculée à partir de la constante diélectrique de hBN déterminée partie 5.1.1.  $V_{PCN}$  désigne la valeur de  $V_g$  à laquelle est atteint le point de charge neutre de graphène. Au point de charge neutre, la densité de porteurs de charge dans le feuillet de graphène devrait être nulle. En pratique, des inhomogénéités persistent et une densité de porteurs de charge résiduels  $n_s$  est néanmoins mesurée.

La variation de la résistance drain-source en fonction de la tension de grille figure 5.6a témoigne de la variation de la densité de porteurs de charge dans le feuillet de graphène. Cette évolution démontre le bon fonctionnement de ce transistor. La valeur de mobilité des porteurs de charge à température ambiante (ajustée à partir de l'équation 5.2) atteint  $42\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (avec  $R_{contact} = 230 \Omega$ ). Plusieurs G-FET similaires présentent tous une haute mobilité, supérieure à la valeur seuil de  $10\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (la plus haute mobilité mesurée atteignant  $70\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) [178].

Le G-FET présente, à  $V_{ch}$  fixée, une densité de courant  $J_{ds}$  modulable par un facteur 3



**Figure 5.6** – Caractéristique électrique d'un G-FET mesurée en régime continu. (a) Résistance entre les électrodes de drain et de source  $R_{ds} = V_{ds}/I_{ds}$  en fonction de la tension de grille appliquée  $V_g$ . Les valeurs mesurées sont représentées en orange, celles de leur ajustement par l'équation 5.2 sont représentées par la courbe bleue. (b) Densité de courant drain-source en fonction de la tension du canal  $J_{ds} = f(V_{ch})$  et de la tension de grille  $V_g$ . Une correction destinée à soustraire la contribution des résistances de contact a été appliquée. L'augmentation linéaire de  $J_{ds}$  initiale indique le régime de conduction ohmique du feuillet de graphène dépendant de  $V_g$ . Le régime de conduction indépendant de  $V_g$  à forte tension indique un régime de conduction par effet tunnel Zener-Klein [178].

en fonction de  $V_g$  figure 5.6b. Cette modulation du courant est contrôlée par la tension de grille entre -2 V et +5 V. La tension du canal est balayée de 0 V à 7 V. Ce G-FET peut donc atteindre un régime de fonctionnement stable à haute tension. Ce régime de haute tension permet notamment d'observer des mécanismes non classiques au sein d'un feuillet de graphène soumis à un fort champ électrique [177, 178]. Sur ces larges plages de tension, le G-FET présente un comportement très similaire au comportement d'un G-FET fabriqué à partir de BNNS issus de hBN HPHT [178]. Les dispositifs préparés à partir de BNNS issus de hBN produit par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité en HIP à 1800 °C/50 MPa/2h attesteraient donc du potentiel de ces BNNS pour la fabrication de G-FET à haute mobilité et

en particulier pour des applications aux transistors de puissance.

Les dispositifs électroniques préparés à partir de BNNS issus des cristaux de hBN produits par la synthèse duale PDC-HIP et par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo présentent d'excellentes propriétés pour des applications dans le domaine de l'électronique. L'opto-électronique est un autre domaine d'application majeur des BNNS dans le cadre des hétérostructures de van der Waals. Des dispositifs optiques fabriqués à partir de BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP font donc l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

### 5.2 Article : From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures

La dernière partie de ce chapitre est constituée par un article publié en 2022 dans le journal *2D Materials* et intitulé *From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures* [163]. Cet article étudie les propriétés optiques d'hétérostructures de van der Waals composées de dichalcogénures de métaux de transition (TMD pour *Transition Metal Dichalcogenide*) encapsulés dans des BNNS issus de cristaux de hBN produits par la synthèse duale PDC-HIP. Les TMD ont des propriétés optiques particulièrement intéressantes pour des applications optoélectroniques mais sont très dépendants de leur environnement diélectrique et leur encapsulation est donc cruciale [28, 29]. L'étude a été réalisée en collaboration avec les laboratoires LPCNO (INSA Toulouse), GEMAC (UVSQ) et LEM (ONERA).



## PAPER

## OPEN ACCESS

## RECEIVED

19 January 2022

## REVISED

28 April 2022

## ACCEPTED FOR PUBLICATION

3 May 2022

## PUBLISHED

18 May 2022

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



# From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures

Camille Maestre<sup>1,2</sup> , Yangdi Li<sup>1,2</sup> , Vincent Garnier<sup>2</sup> , Philippe Steyer<sup>2</sup> , Sébastien Roux<sup>3,4</sup> , Alexandre Plaud<sup>3,4</sup> , Annick Loiseau<sup>3</sup> , Julien Barjon<sup>4</sup> , Lei Ren<sup>5</sup> , Cedric Robert<sup>5</sup> , Bo Han<sup>5</sup> , Xavier Marie<sup>5</sup> , Catherine Journet<sup>1,\*</sup> and Berangere Toury<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI), UMR CNRS 5615, University Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France

<sup>2</sup> UCBL, CNRS, MATEIS, UMR 5510, Université de Lyon, INSA Lyon, 7 Avenue Jean Capelle, Villeurbanne 69621 CEDEX, France

<sup>3</sup> Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA-CNRS, Université Paris-Saclay, BP 72, F-92322 Châtillon Cedex, France

<sup>4</sup> Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, GEMaC, F-78000 Versailles, France

<sup>5</sup> Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), UMR CNRS 5215, Institut National des Sciences Appliquées, 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 4, France

\* Authors to whom correspondence should be addressed.

E-mail: [catherine.journet@univ-lyon1.fr](mailto:catherine.journet@univ-lyon1.fr) and [berangere.toury@univ-lyon1.fr](mailto:berangere.toury@univ-lyon1.fr)

**Keywords:** synthesis, hBN, crystals, nanosheets

## Abstract

In the wide world of 2D materials, hexagonal boron nitride (hBN) holds a special place due to its excellent characteristics. In addition to its thermal, chemical and mechanical stability, hBN demonstrates high thermal conductivity, low compressibility, and wide band gap around 6 eV, making it a promising candidate for many groundbreaking applications and more specifically in van der Waals heterostructures. Millimeters scale hBN crystals are obtained through a disruptive dual method (polymer derived ceramics (PDC)/pressure-controlled sintering (PCS)) consisting in a complementary coupling of the PDC route and a PCS process. In addition to their excellent chemical and crystalline quality, these crystals exhibit a free exciton lifetime of 0.43 ns, as determined by time-resolved cathodoluminescence measurements, confirming their interesting optical properties. To go further in applicative fields, hBN crystals are then exfoliated, and resulting boron nitride nanosheets (BNNSs) are used to encapsulate transition metal dichalcogenides (TMDs). Such van der Waals heterostructures are tested by optical spectroscopy. BNNSs do not luminesce in the emission spectral range of TMDs and the photoluminescence width of the exciton at 4 K is in the range 2–3 meV. All these results demonstrate that these BNNSs are of high quality and relevant for future opto-electronic applications.

## 1. Introduction

The continuous miniaturization of mobile devices combined with their performance and speed improvements require the development of elemental components that can meet these needs. These past years, a lot of efforts have been focused on the design of two-dimensional (2D) materials, that present specific properties related to their size reduction: electronic confinement, modifying both optical and electronic properties, high surface to volume ratio that affects the mechanical and chemical properties, reduced thickness allowing interesting flexibility, and low weight. In the wide world of 2D materials, beyond graphene, transition metal dichalcogenides

(TMDs) and hexagonal boron nitride (hBN) hold a special place due to their excellent characteristics, especially for optoelectronic devices [1–3]. However, it is now well established that the optical, electronic and transport properties of TMD monolayers (MLs) are strongly improved if the dielectric environment of the 2D layer is well controlled [4–8]. The best results have been obtained through encapsulation of the MLs in high quality hBN [9]. In that sense, chemical purity and crystallinity of hBN are of prime importance. Besides, a lateral size up to hundreds of microns coupled with a thickness at the nanoscale has to be taken into account for integration into these devices. To date, most of the research groups working on the physics of 2D materials based on TMDs are using

high quality hBN exfoliated from the famous crystals from NIMS laboratory in Japan [9, 10]. Those crystals are generally referred to as high pressure high temperature (HP/HT). Their exceptional quality is now well established and still unmatched. As such, the properties of NIMS crystals are often used as an ultimate reference for hBN. The high quality is preserved after mechanical exfoliation [11]. A serious bottleneck lies in their fabrication technique, which is based on severe conditions of pressure, temperature and duration, which are not easily compatible with industrial perspectives [11, 12]. Besides, the use of a non-standard and heavy equipment (i.e. a massive hydraulic press) is required, which strongly limits any upscaling or industrial production. It is worth noticing that more recently, samples demonstrating almost similar quality were achieved by an atmospheric pressure HT (AP/HT) method [12–15]. This process requires a very slow cooling at HT (a few days long) limiting once more its upscaling.

Following pioneering studies [16–18], we have recently proposed an alternative synthesis approach conducted under quite soft conditions, involving a polymer derived ceramics (PDC) route and a post-sintering process performed into a pressure-controlled furnace (PDC/pressure-controlled sintering (PCS)) [19]. With this original coupling, large and transparent hBN single crystals up to millimeter size have been obtained through softer conditions and have led to boron nitride nanosheets (BNNSs) presenting a lateral size up to few hundreds microns after exfoliation. This two-step method, which allows a BNNSs production on a larger scale and at lower cost, may represent a credible alternative to the current HP/HT source of hBN.

In this paper, we demonstrate that, whatever the considered scale, the morphology, lattice structure and chemical composition corroborate the high crystal quality and low contamination level of hBN. In search for more precise characterization technique, cathodoluminescence (CL) measurements are presented. They show that residual carbon contamination persists in PDC/PCS crystals, higher than in HP/HT ones. Yet, we show that the encapsulation of TMD MLs with BNNSs obtained by the polymer route yields excellent optoelectronic properties, very comparable to the ones achieved with the HP/HT boron nitride crystals. These results on TMD encapsulation tend to show that, application-wise, small difference is observed between both sources.

## 2. Methods

### 2.1. Samples preparation

Pure borazine is obtained from a reaction between ammonium sulfate  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ , 99% purity, Aldrich and sodium borohydride  $(\text{NaBH}_4)$ , 98% purity, Aldrich in tetraglyme heated to 120 °C according to

a procedure described elsewhere [20] and purified twice by distillation. The liquid state polymeric precursor is then obtained by polycondensation of borazine at 50 °C inside a pressure-sealed system under argon for 5 d, generating colorless polyborazylene (PBN) with a chemical formula  $(\text{B}_{3.0}\text{N}_{3.8}\text{H}_{4.0})_n$  as given by elemental analysis. A mixture of liquid PBN and 35 wt% lithium nitride  $(\text{Li}_3\text{N})$  is preceramized at 650 °C for 1 h under an inert atmosphere of  $\text{N}_2$ . The preceramic powder is then introduced under nitrogen into a BN crucible and thereafter transferred into a pressure-controlled furnace. The chamber is purged with three cycles ( $\text{N}_2$  filling followed by pumping) to remove oxygen and moisture. The temperature and the pressure are both increased in 30 min up to 1800 °C and up to 180 MPa with  $\text{N}_2$ . The dwelling time is 8 h, before cooling down to room temperature and pressure release.

hBN fragments (assembly of few single-crystalline flakes) are extracted from as-grown bulk samples by sliding with tweezers.

BNNSs are obtained by exfoliation using a polydimethylsiloxane (PDMS) dry transfer and deposited onto an oxidized silicon substrate (285 nm thick  $\text{SiO}_2$ ).

### 2.2. Optical devices preparation

The TMD based van der Waals heterostructures are fabricated by mechanical exfoliation of bulk TMD (from 2D semiconductors) and BNNS crystals using a dry-stamping technique [21]. A first layer of BNNS (bottom hBN) is mechanically exfoliated onto a freshly cleaved  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  substrate. The deposition of the subsequent TMD ML and the second BNNS capping layer (top hBN) is obtained by repeating this procedure.

### 2.3. Characterization techniques

The synthesized BN materials are characterized by optical microscopy using a Zeiss Axiophot Photomicroscope as well as by scanning electron microscope (SEM) using a FEG-SUPRA Zeiss 55VP microscope operating at 800 V acceleration voltage. X-ray diffraction (XRD) is carried out with a Bruker D8 Advance diffractometer, using  $\text{Cu K}(\alpha)$  radiation source,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ , and the Raman spectra are recorded using a Labram HR800 spectrometer (HORIBA Jobin-Yvon) with 532 nm laser excitation wavelength. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) is performed, using a PHI Quantera SXM spectrometer with  $\text{Al K}(\alpha)$  monochromatized radiation. Sample is kept on the holder using carbon paste. The raw XPS data are corrected using the binding energy of the C–C bond at 284.5 eV and fitted with Gaussian–Lorentzian curves. Atomic force microscopy (AFM) images are acquired by using a CSI Nano-Observer apparatus in intermittent contact mode. The deep ultra-violet (UV) spectroscopy spectra were recorded at room temperature in a

JEOL7001F field-emission-gun SEM coupled to a Horiba Jobin-Yvon CL detection system as described in [22, 23]. Photoluminescence (PL) and reflectance measurements were performed in a home build micro-spectroscopy set-up built around a closed-cycle, low vibration attoDry cryostat with a temperature controller ( $T = 4\text{ K}–300\text{ K}$ ). For PL, a HeNe laser (633 nm) was used for excitation (typical excitation power of  $5\ \mu\text{W}$ ). The white light source for reflectivity measurements is a halogen lamp with a stabilized power supply. The emitted and/or reflected light was dispersed in a spectrometer and detected by a Si-CCD (charge-coupled device) camera. The excitation/detection spot diameter is  $\sim 1\ \mu\text{m}$ .

### 3. Results and discussion

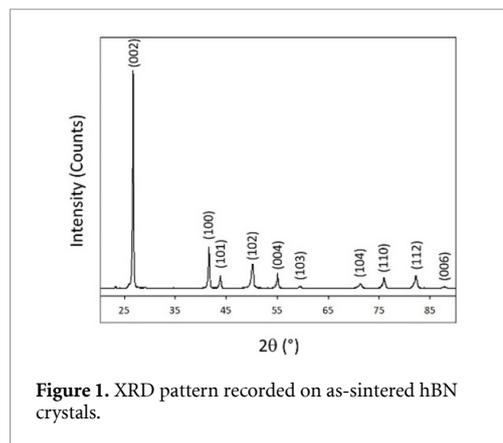
#### 3.1. Synthesis and characterization

A mix of preceramized polyborazilene with a large amount of  $\text{Li}_3\text{N}$  (35 w%) is introduced in a BN crucible and placed into the pressure-controlled furnace. With standard conditions applied (1800 °C, 180 MPa, 8 h), hBN single crystals are formed. Actually, the use of the Li–B–N ternary system promotes the crystallization of large hBN crystals in a liquid phase [19]. XRD performed on the as-obtained samples (figure 1) evidences that the crystalline structure is in perfect agreement with the expected pattern for hBN (JCPDS 73-2095). The extreme thinness of the peaks (full width at half maximum (FWHM) =  $3.6 \times 10^{-3}\ \text{rad}^{-1}$ ), sign of high crystal quality, does not allow interpretation by the Debye–Scherrer method as it does not apply for crystallite sizes over 200 nm [24].

These as-obtained crystals can be easily separated into independent flakes by simply using a tweezer. Their lateral size can reach the millimeter, as proven by optical (figure 2(a)) and scanning electron (figure 2(b)) images.

The uniform crystal orientation of these flakes is demonstrated by means of XRD (figure 3) that only shows hBN (002) and (004) reflections, suggesting a perfect in-plane arrangement of the hBN layers along the (002) direction.

Furthermore, Raman spectroscopy measurements displayed in figure 4 evidence a two-phonon mode as expected for hBN crystals: an intense mode at high-frequency ( $1366.1\ \text{cm}^{-1}$ ) (figure 4(b)) which corresponds to the in-plane  $E_{2g}$  optical phonon peak, and a second one in the low frequency region, at  $52.6\ \text{cm}^{-1}$  (figure 4(a)) attributed to the rigid shearing oscillation between adjacent layers, which is consistent with previously reported [25–27]. Corresponding FWHM values of, respectively 7.6 and  $1.3\ \text{cm}^{-1}$  are among the smallest reported in the literature for non mono-isotopic hBN [28, 29] indicating, again, a hBN source of high quality.



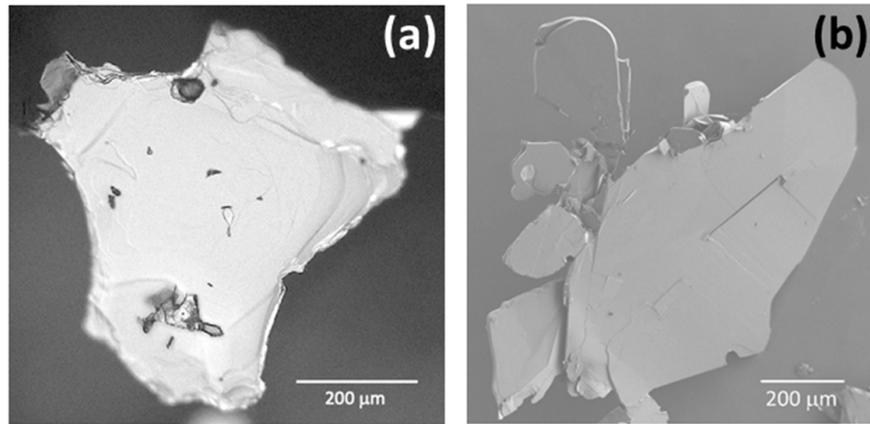
**Figure 1.** XRD pattern recorded on as-sintered hBN crystals.

XPS general survey recorded on a typical hBN flake is presented in figure 5. The chemical composition determined with an x-ray beam of about  $100\ \mu\text{m}$  before and after a  $2\ \mu\text{m}$   $\text{Ar}^+$  etching (inset figure 5) indicates that surface contamination with oxygen (O1s, 532 eV) and carbon (C1s, 283 eV) is reduced down to XPS detection limit after etching, and that only expected boron (B1s, 189 eV) and nitrogen (N1s, 397 eV) species are remaining.

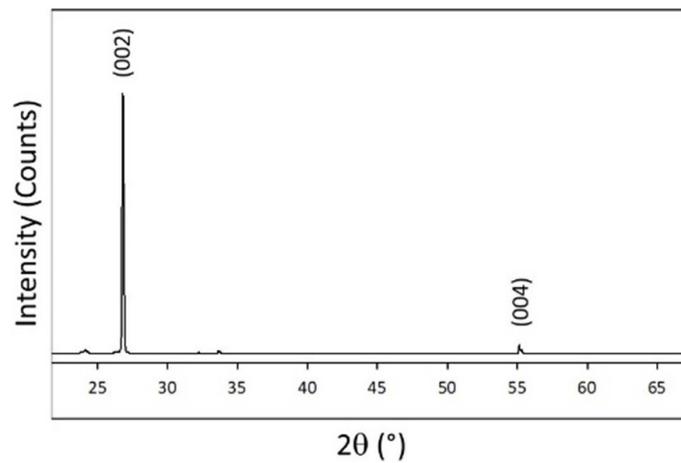
Furthermore, the B/N ratio of 0.99 measured on the raw surface indicates that the BN stoichiometry is as close to 1:1 as XPS can accurately measure. It is to be noted that XPS is a large-scale measurement ( $100\ \mu\text{m}$ ) and is not able to provide insight on crystal defects or local stoichiometry mismatch. As a reminder, since a preferential sputtering of nitrogen atoms occurs during the  $\text{Ar}^+$  sputtering process, the B/N ratio cannot be used for quantitative composition analysis after etching. Moreover, the presence of  $\pi$  plasmon loss peaks at  $\sim 9\ \text{eV}$  away from the B1s and N1s peaks is consistent with the  $sp^2$  character of the chemical bonding within the layers [30, 31].

Since XRD and Raman spectroscopy have proven their limitations for comparing high quality hBN single crystals [32], CL experiments were performed in a dedicated scanning electron microscope. A spectral calibration of the detection system was performed to correct the CL spectra from the low sensitivity in the UV range [22].

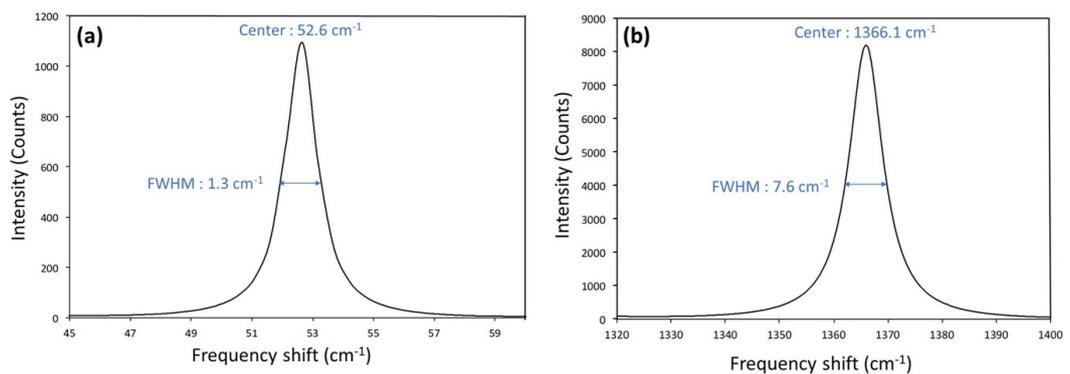
Figure 6(a) shows the CL spectrum at room temperature taken from a part of a hBN crystal. The spectrum is dominated by the intrinsic radiative recombination of hBN, i.e. free exciton recombination with a maximum near 215 nm. A weak defect band related to carbon impurities is also detected with zero phonon line at 302 nm. Taniguchi *et al* tried to correlate this signal to the impurity concentration in hBN crystals by voluntarily degrading them [9]. Hence, contamination is here expected to be close to the detection limit of secondary ion mass spectrometry but no precise quantification can be provided. The measurement of the free exciton lifetime by time



**Figure 2.** (a) Optical and (b) scanning electron microscopy images showing hBN flakes with lateral sizes up to millimeter.



**Figure 3.** XRD pattern recorded on the h-BN flakes on the silicon holder.

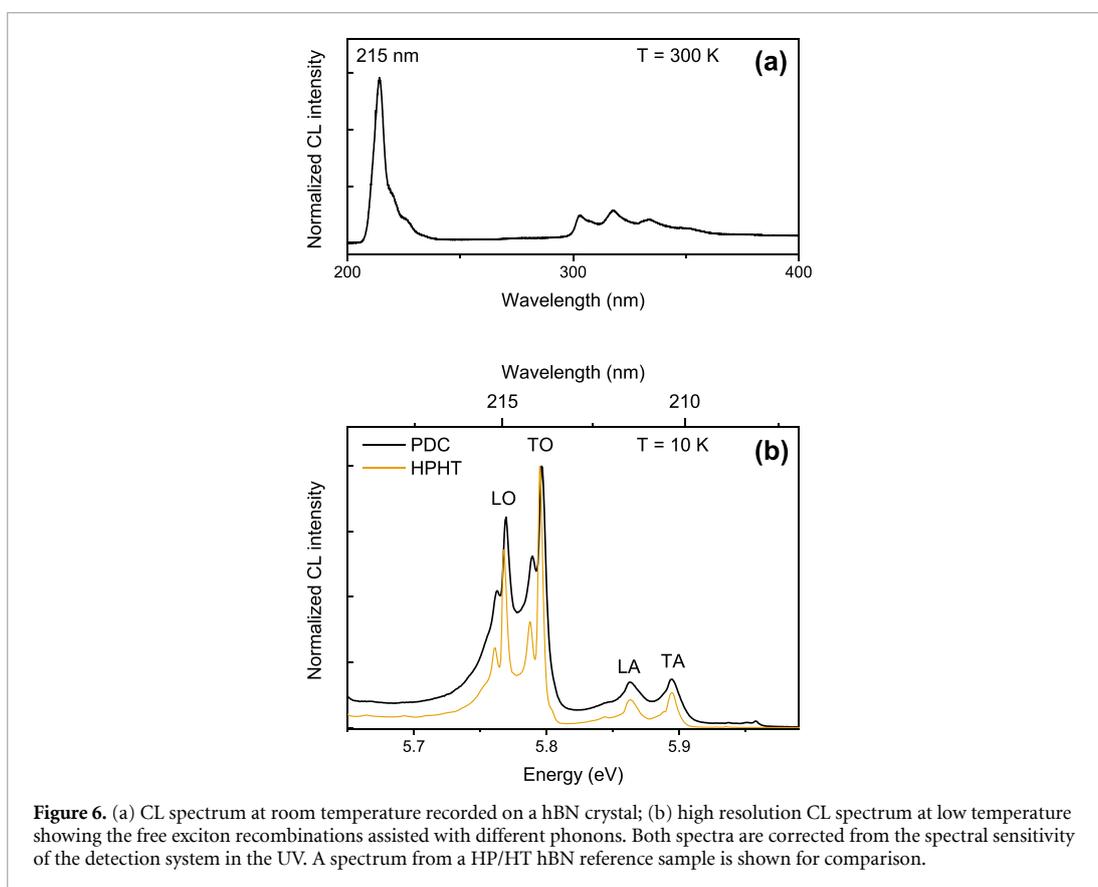
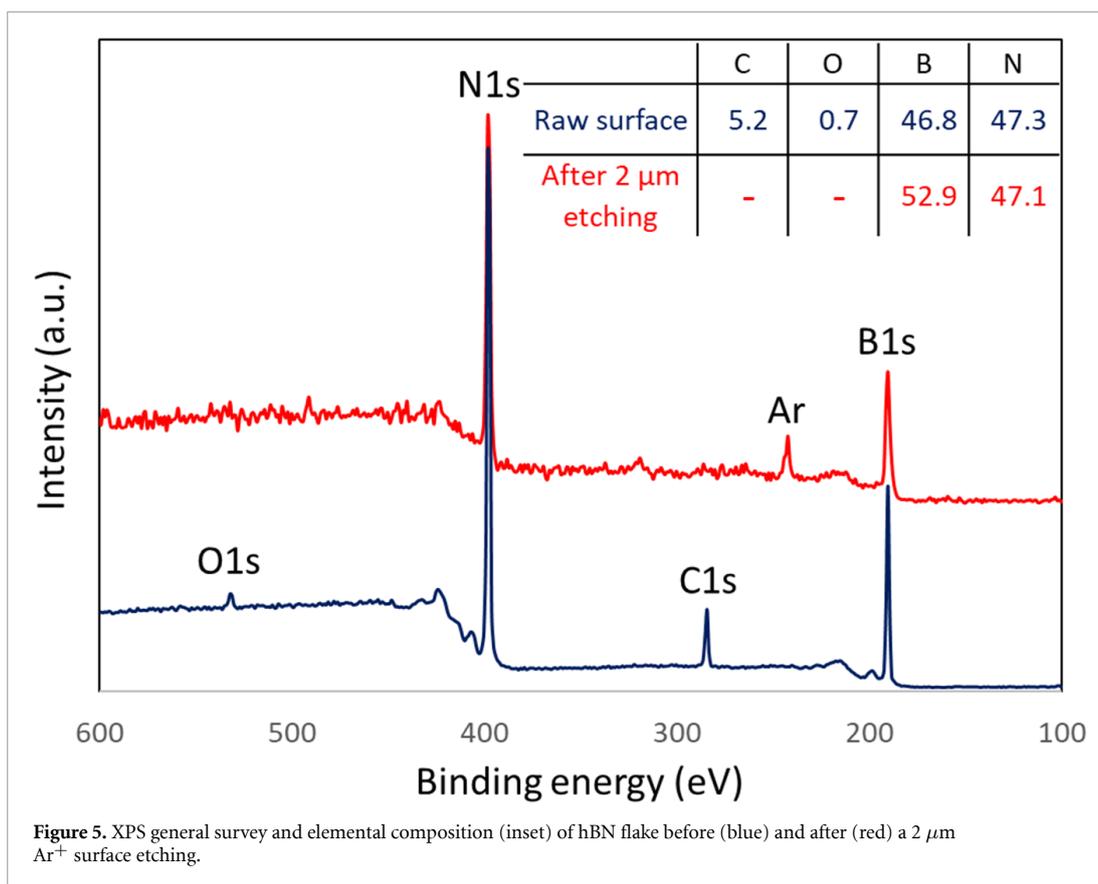


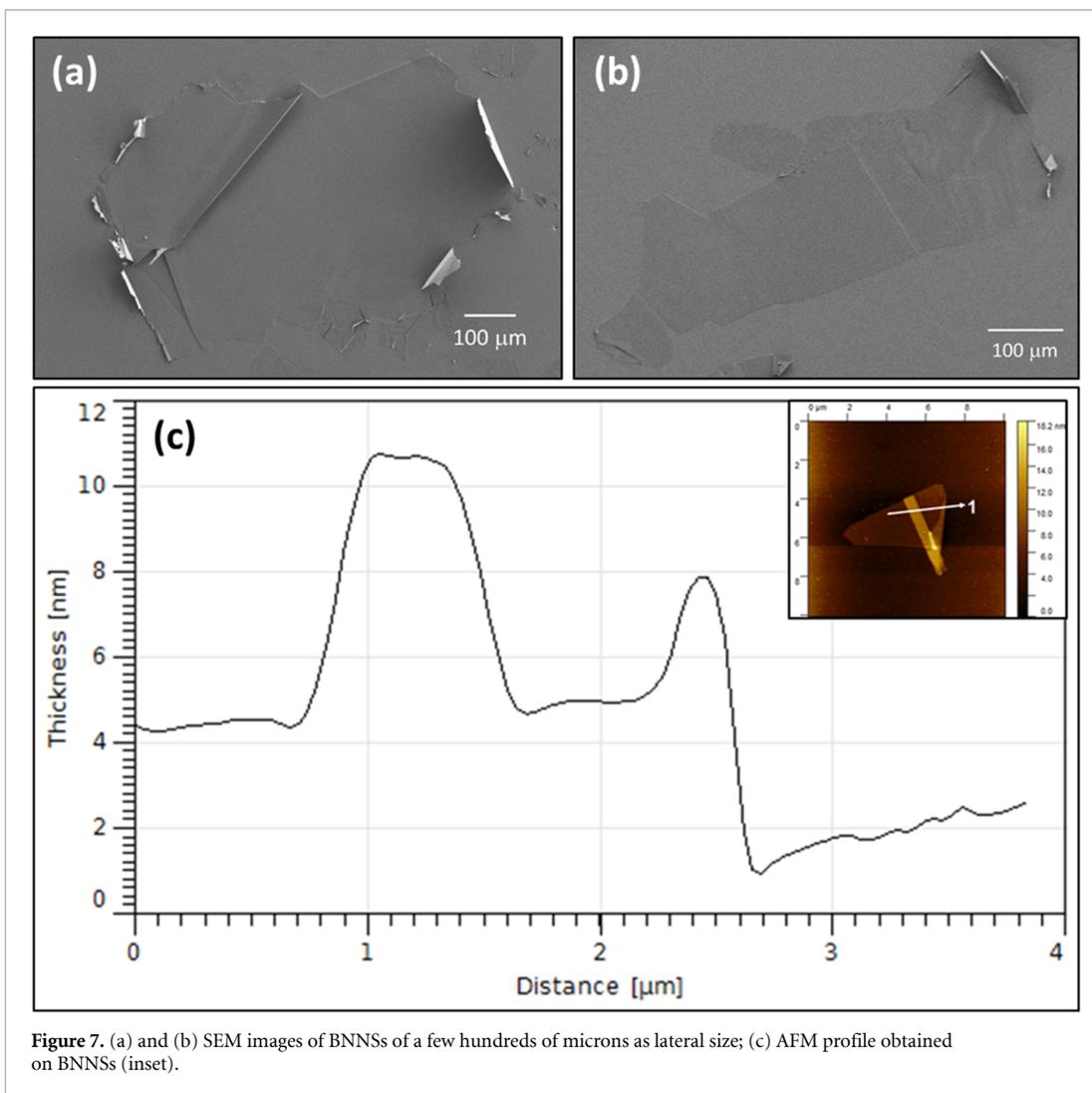
**Figure 4.** Raman spectra recorded on the hBN fragments at low (a) and high (b) frequencies.

resolved CL [33] provides a meaningful benchmarking basis of the samples with HP/HT [10] and AP/HT [34, 35] crystals. The free exciton lifetime was found at 0.43 ns, which indicates that the quality is lower in terms of purity or crystalline defects than in HP/HT

crystals (4.2 ns) but remains comparable to AP/HT ones (0.1–1.1 ns). Again, no quantification is accessible using this measurement yet.

Figure 6(b) shows a high-resolution spectrum acquired at 10 K in the UV region of exciton





**Figure 7.** (a) and (b) SEM images of BNNs of a few hundreds of microns as lateral size; (c) AFM profile obtained on BNNs (inset).

recombinations. The phonon-assisted recombinations of the indirect exciton of hBN are clearly resolved and identified as TO, LO, TA and LA phonons. The peak linewidths are comparable to the reference hBN HP/HT crystals, plotted for comparison. These results indicate a fair quality of the hBN crystals given the soft chemical method used here.

In summary, XRD, Raman, and XPS characterization techniques lead to the same conclusion: both the crystallinity and purity of the flakes extracted from crystals grown by PDC/PCS are identical to the HP/HT reference crystals. Here, we reach the resolution limit of each characterization technique applied to hBN. CL is becoming the reference characterization technique for high quality hBN and indeed it shows residual defects attributed to carbon contamination higher than for HP/HT crystals, inducing lower exciton lifetime. The strong intrinsic radiative recombination is however very close to the HP/HT results.

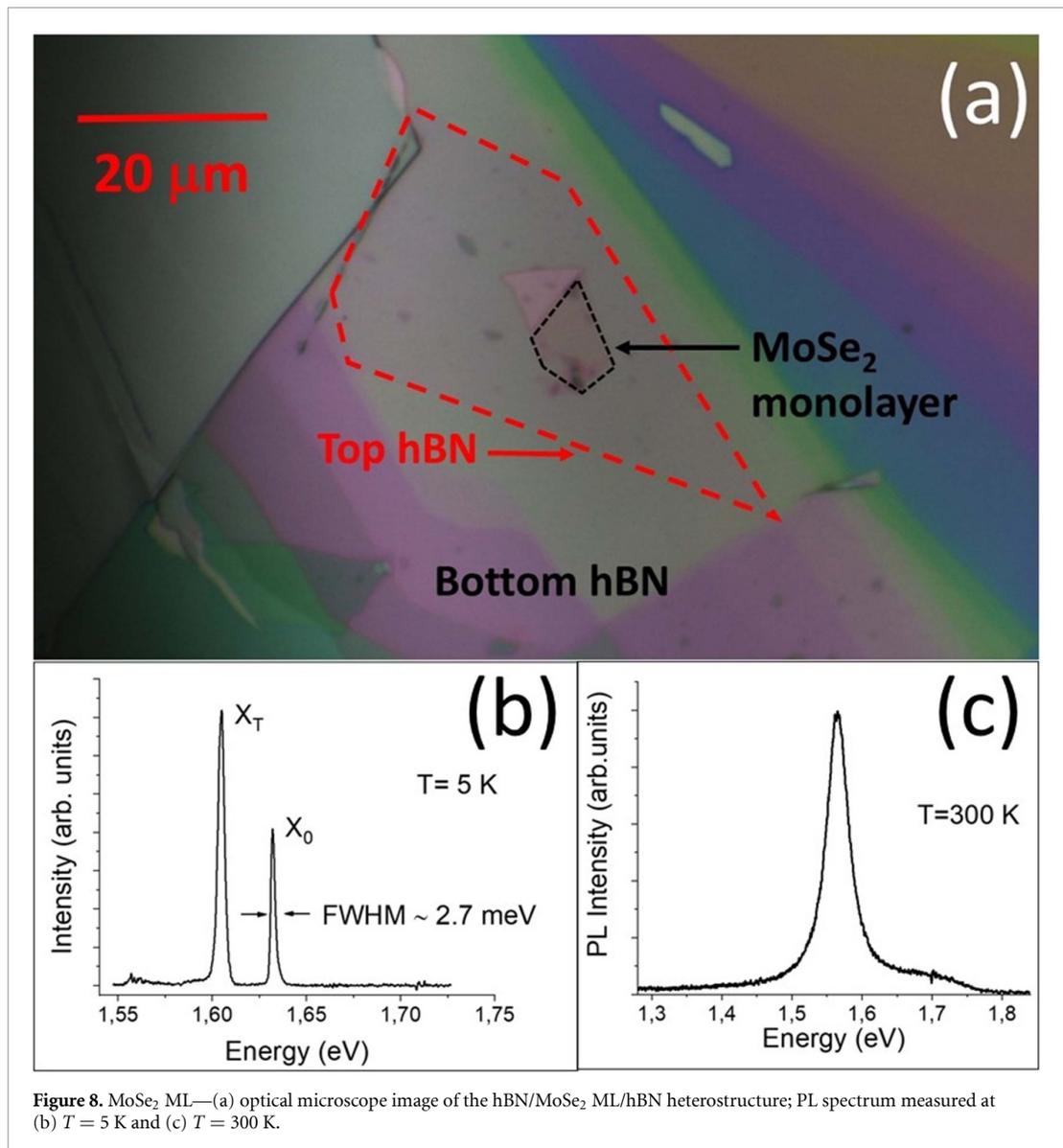
In order to give an insight on PDC/PCS hBN quality and purity, and to prove that this material shows comparable properties to HP/HT crystals,

optical devices were fabricated. Here we consider the encapsulation of two different TMDs with BNNs exfoliated from PDC/PCS hBN.

The hBN flakes have been exfoliated into BNNs using a PDMS dry transfer and deposited onto an oxidized silicon substrate (285 nm thick SiO<sub>2</sub>). SEM observations show the exfoliation efficiency since the BNNs keep lateral dimensions of more than hundreds of microns (figures 7(a) and (b)) while their thickness is reduced to 2.5–4 nm, which corresponds to 7–12 stacked layers as proven by AFM (figure 7(c)).

### 3.2. van der Waals heterostructures

Seven devices of MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> MLs encapsulated into BNNs have been fabricated by mechanical exfoliation and stamping. The bottom (top) hBN thicknesses in the hBN/TMD ML/hBN van der Waals heterostructures are typically in the range 100–200 nm (10–20 nm) respectively. These values can be roughly determined using the color observed in optical microscopy experiments. As shown in a

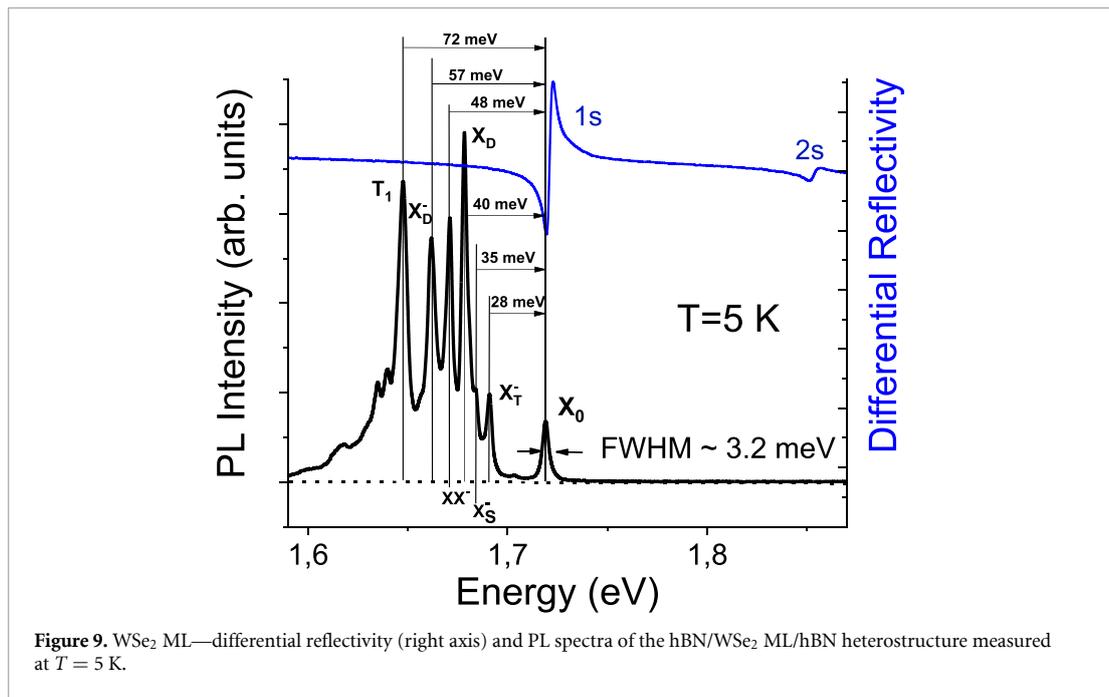


previous work, this method gives similar results to AFM measurements [36].

Their properties have been investigated by optical spectroscopy and they exhibit similar properties. We show the results on two of them, one based on MoSe<sub>2</sub> and the other one on WSe<sub>2</sub>, in figures 8 and 9 respectively. Figure 8(a) shows an optical microscopy image of the fabricated van der Waals heterostructure hBN/MoSe<sub>2</sub>/hBN. Figure 8(b) presents the PL spectrum for a hBN/MoSe<sub>2</sub> ML/hBN structure at  $T = 5$  K. It evidences clearly two narrow peaks corresponding respectively to the recombination of neutral exciton ( $X_0$ ) and charged exciton ( $X_T$ ), in agreement with previous reports [4, 5]. Remarkably the PL linewidth of both lines is very narrow. The FWHM of the neutral exciton line is  $\sim 2.7$  meV, demonstrating the very high quality of the structure using BNNSs as encapsulation layers. Comparable linewidths are obtained with HP/HT hBN encapsulation [4, 5, 37, 38]. It is

worth mentioning that non-encapsulated TMD MLs are usually characterized by PL linewidths of a few tens of meV due to the dielectric disorder around the TMD ML [8, 39]. One can notice in figure 8(b) a rather large intensity of the charged exciton PL (larger than the one usually obtained with HP/HT crystals), indicating a possible doping effect of the TMD ML induced by the BNNS material. Figure 8(c) displays the PL spectrum measured at room temperature with a linewidth of about 39 meV, indicating a small inhomogeneous contribution as a consequence again of the high quality of encapsulation of the TMD ML with BNNSs.

In order to test the BNNSs encapsulation with another TMD material, we have investigated the properties of hBN/WSe<sub>2</sub> ML/hBN structures. Figure 9 presents the differential reflectivity spectrum measured at low temperature ( $T = 5$  K). It exhibits two narrow resonances at 1.721 and 1.854 eV,



**Figure 9.** WSe<sub>2</sub> ML—differential reflectivity (right axis) and PL spectra of the hBN/WSe<sub>2</sub> ML/hBN heterostructure measured at  $T = 5$  K.

corresponding to the neutral exciton  $X_0$  ground state (1 s) and excited state (2 s) respectively. The observation of the exciton excited state attests to the high quality of the structure. Figure 9 also displays the measured PL spectrum. At high energy, we observe the neutral exciton line  $X_0$ , characterized by a line width of 3.2 meV (FWHM). This narrow linewidth is comparable with that measured on the best samples made with HP/HT hBN encapsulation [40]. At lower energy, several narrow peaks are also clearly visible in figure 9. We emphasize that these PL lines are not due to recombination involving defects but correspond to the radiative recombination of different exciton complexes as already identified in WSe<sub>2</sub> MLs encapsulated with HP/HT hBN [41–43]. The peaks lying 28 and 35 meV below  $X_0$  correspond to the recombination of the triplet ( $X_T$ ) and singlet ( $X_S$ ) charged excitons respectively [44]. The dark neutral exciton ( $X_D$ ) lies 40 meV below  $X_0$  [40] whereas the charged biexciton  $XX^-$  and the dark charged excitons  $X_D^-$  recombine with an energy 48 and 57 meV below  $X_0$  respectively [45]. Finally the  $T_1$  peak, lying 72 meV below  $X_0$ , has not yet been identified but it is also observed in WSe<sub>2</sub> MLs encapsulated with HP/HT boron nitride [41]. The clear observation of all these exciton complexes in PL spectroscopy is again a proof of the excellent quality of the samples obtained with BNNs encapsulations. Similar to the results for MoSe<sub>2</sub> MLs, the detection of charged exciton complexes demonstrates that the ML is slightly doped. The observation of the two trions proves that this doping is of N type (because of the specific band structure of the TMDs, only one type of charged exciton can be observed in the case of a P type doping). In comparison with the PL spectra measured in charge adjustable WSe<sub>2</sub> MLs

[41], we can infer that the doping density is typically of the order of  $10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. Finally, we have carefully checked that the laser excitation of the BNNs only (without any TMDs) does not yield any luminescence due to defect recombination in the visible region of the spectrum. This is an additional proof of the high quality of the BNNs obtained with the polymer route, which confirms other positive results recently obtained on metal–hBN–metal capacitor devices [46].

#### 4. Conclusion

In this work, it has been demonstrated that the reported disruptive polymer derived ceramics route coupled with a pressure-controlled sintering has been efficiently employed for the synthesis of millimeter-scale hBN crystals. The current process requires softer conditions, is considerably faster, less energy consuming and scalable. The high crystalline and chemical quality of these crystals is attested by different complementary conventional characterization techniques including XRD, Raman spectroscopy and XPS. All these methods lead to the same conclusion, namely that the quality of resulting crystals is comparable to that obtained by the HP/HT or AP/HT growth processes. CL was able to distinguish between HP/HT and PDC/PCS samples. It shows defects attributed to low level carbon contamination. Importantly, the good characteristics of these crystals are preserved after exfoliation, opening the way to the use of the extracted BNNs for fabricating diverse devices. In this work we have used the optical properties of the TMD ML as a complementary probe of the quality of the BNNs. As a proof of concept, we showed a

first successful application in van der Waals heterostructures made of MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> MLs encapsulated into PDC/PCS BNNs. The PL of TMDC layers evidences exciton complexes proving the excellent quality of the encapsulated material very comparable to HP/HT hBN.

### Data availability statement

All data that support the findings of this study are included within the article (and any supplementary files).

### Acknowledgments

The authors thank the CLYM, for providing access to the SEM facilities, CECOMO for access to Raman spectroscopy and Science et Surface (Ecully, France) for XPS analyses.

This work has been partially financially supported by the European Union Horizon 2020 Program under the Graphene Flagship (Graphene Core 3, Grant No. 881603), the iMUST LABEX program MUSCAT-2D and the National Research Agency, France (project ELuSeM n° ANR-21-CE24-0025). Y Li acknowledges the China Scholarship Council (CSC) for the PhD Grant support.

### ORCID iDs

Camille Maestre  <https://orcid.org/0000-0002-7911-3758>

Yangdi Li  <https://orcid.org/0000-0002-8515-7802>

Vincent Garnier  <https://orcid.org/0000-0003-0607-4409>

Philippe Steyer  <https://orcid.org/0000-0003-0835-9862>

Sébastien Roux  <https://orcid.org/0000-0001-6493-744X>

Annick Loiseau  <https://orcid.org/0000-0002-1042-5876>

Julien Barjon  <https://orcid.org/0000-0003-1749-2980>

Cedric Robert  <https://orcid.org/0000-0002-3722-3705>

Xavier Marie  <https://orcid.org/0000-0002-7772-2517>

Catherine Journet  <https://orcid.org/0000-0002-3328-317X>

Berangere Toury  <https://orcid.org/0000-0001-5889-0796>

### References

- [1] Vuong T Q P *et al* 2017 Deep ultraviolet emission in hexagonal boron nitride grown by high-temperature molecular beam epitaxy *2D Mater.* **4** 021023
- [2] Jiang H X and Lin J Y 2014 Hexagonal boron nitride for deep ultraviolet photonic devices *Semicond. Sci. Technol.* **29** 084003
- [3] Rigosi A F, Levy A L, Snure M R and Glavin N R 2021 Turn of the decade: versatility of 2D hexagonal boron nitride *J. Phys. Mater.* **4** 032003
- [4] Cadiz F *et al* 2017 Excitonic linewidth approaching the homogeneous limit in MoS<sub>2</sub>-based van der Waals heterostructures *Phys. Rev. X* **7** 021026
- [5] Ajayi O A *et al* 2017 Approaching the intrinsic photoluminescence linewidth in transition metal dichalcogenide monolayers *2D Mater.* **4** 031011
- [6] Movva H C P, Fallahazad B, Kim K, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, Banerjee S K and Tutuc E 2017 Density-dependent quantum hall states and Zeeman splitting in monolayer and bilayer WSe<sub>2</sub> *Phys. Rev. Lett.* **118** 247701
- [7] Pisoni R *et al* 2018 Interactions and magnetotransport through spin-valley coupled landau levels in monolayer MoS<sub>2</sub> *Phys. Rev. Lett.* **121** 247701
- [8] Raja A *et al* 2019 Dielectric disorder in two-dimensional materials *Nat. Nanotechnol.* **14** 832–7
- [9] Taniguchi T and Watanabe K 2007 Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent *J. Cryst. Growth* **303** 525–9
- [10] Watanabe K, Taniguchi T and Kanda H 2004 Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal *Nat. Mater.* **3** 404–9
- [11] Zastrow M 2019 Meet the crystal growers who sparked a revolution in graphene electronics *Nature* **572** 429–32
- [12] Maestre C, Toury B, Steyer P, Garnier V and Journet C 2021 Hexagonal boron nitride: a review on selfstanding crystals synthesis towards 2D nanosheets *J. Phys. Mater.* **4** 044018
- [13] Li J *et al* 2020 Single crystal growth of monoisotopic hexagonal boron nitride from a Fe–Cr flux *J. Mater. Chem. C* **8** 9931–5
- [14] Hoffman T B, Clubine B, Zhang Y, Snow K and Edgar J H 2014 Optimization of Ni–Cr flux growth for hexagonal boron nitride single crystals *J. Cryst. Growth* **393** 114–8
- [15] Liu S, He R, Ye Z, Du X, Lin J, Jiang H, Liu B and Edgar J H 2017 Large-scale growth of high-quality hexagonal boron nitride crystals at atmospheric pressure from an Fe–Cr flux *Cryst. Growth Des.* **17** 4932–5
- [16] Yuan S, Linas S, Journet C, Steyer P, Garnier V, Bonnefont G, Brioude A and Toury B 2016 Pure & crystallized 2D boron nitride sheets synthesized via a novel process coupling both PDCs and SPS methods *Sci. Rep.* **6** 20388
- [17] Li Y, Garnier V, Journet C, Barjon J, Loiseau A, Stenger I, Plaud A, Toury B and Steyer P 2019 Advanced synthesis of highly crystallized hexagonal boron nitride by coupling polymer-derived ceramics and spark plasma sintering processes-influence of the crystallization promoter and sintering temperature *Nanotechnology* **30** 3
- [18] Matsoso B, Hao W, Li Y, Vuillet-a-Ciles V, Garnier V, Steyer P, Toury B, Marichy C and Journet C 2020 Synthesis of hexagonal boron nitride 2D layers using polymer derived ceramics route and derivatives *J. Phys. Mater.* **3** 034002
- [19] Li Y, Garnier V, Steyer P, Journet C and Toury B 2020 Millimeter-scale hexagonal boron nitride single crystals for nanosheet generation *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 1508–15
- [20] Yuan S, Toury B, Journet C and Brioude A 2014 Synthesis of hexagonal boron nitride graphene-like few layers *Nanoscale* **6** 7838–41
- [21] Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, Singh V, Janssen L, van der Zant H S J and Steele G A 2014 Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping *2D Mater.* **1** 011002
- [22] Schué L, Sponza L, Plaud A, Bensalah H, Watanabe K, Taniguchi T, Ducastelle F, Loiseau A and Barjon J 2019 Bright luminescence from indirect and strongly bound excitons in H-BN *Phys. Rev. Lett.* **122** 067401
- [23] Schué L, Berini B, Betz A C, Plaçais B, Ducastelle F, Barjon J and Loiseau A 2016 Dimensionality effects on the luminescence properties of HBN *Nanoscale* **8** 6986–93

- [24] Cullity B D and Stock S R 2001 *Elements of X-ray Diffraction* 3rd edn (Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall)
- [25] Kuzuba T, Era K, Ishii T, Sato T and 1978 A low frequency Raman-active vibration of hexagonal boron nitride *Solid State Commun.* **25** 863–5
- [26] Pakdel A, Bando Y and Golberg D 2014 Nano boron nitride flatland *Chem. Soc. Rev.* **43** 934–59
- [27] Stenger I, Schué L, Boukhicha M, Berini B, Plaçais B, Loiseau A and Barjon J 2017 Low frequency Raman spectroscopy of few-atomic-layer thick HBN crystals *2D Mater.* **4** 031003
- [28] Gorbachev R V et al 2011 Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures *Small* **7** 465–8
- [29] Nemanich R J, Solin S A and Martin R M 1981 Light scattering study of boron nitride microcrystals *Phys. Rev. B* **23** 6348–56
- [30] Berns D H and Cappelli M A 1996 Cubic boron nitride synthesis in low-density supersonic plasma flows *Appl. Phys. Lett.* **68** 2711–3
- [31] Trehan R, Lifshitz Y and Rabalais J W 1998 Auger and x-ray electron spectroscopy studies of HBN, CBN, and  $N^{+2}$  ion irradiation of boron and boron nitride *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** 4026
- [32] Schué L, Stenger I, Fossard F, Loiseau A and Barjon J 2017 Characterization methods dedicated to nanometer-thick HBN layers *2D Mater.* **4** 015028
- [33] Roux S et al 2021 Radiative lifetime of free excitons in hexagonal boron nitride *Phys. Rev. B* **104** L161203
- [34] Liu S, He R, Xue L, Li J, Liu B and Edgar J H 2018 Single crystal growth of millimeter-sized monoisotopic hexagonal boron nitride *Chem. Mater.* **30** 6222–5
- [35] Kubota Y, Watanabe K, Tsuda O and Taniguchi T 2007 Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure *Science* **317** 932–4
- [36] Fang H H et al 2019 Control of the exciton radiative lifetime in van der Waals heterostructures *Phys. Rev. Lett.* **123** 067401
- [37] Rogers C, Gray D, Bogdanowicz N, Taniguchi T, Watanabe K and Mabuchi H 2020 Coherent feedback control of two-dimensional excitons *Phys. Rev. Res.* **2** 012029
- [38] Zhou Y et al 2020 Controlling excitons in an atomically thin membrane with a mirror *Phys. Rev. Lett.* **124** 027401
- [39] Wang G, Gerber I C, Bouet L, Lagarde D, Balocchi A, Vidal M, Amand T, Marie X and Urbaszek B 2015 Exciton states in monolayer  $MoSe_2$ : impact on interband transitions *2D Mater.* **2** 045005
- [40] Wang G et al 2017 In-plane propagation of light in transition metal dichalcogenide monolayers: optical selection rules *Phys. Rev. Lett.* **119** 047401
- [41] He M et al 2020 Exciton complexes in a monolayer semiconductor *Nat. Commun.* **11** 618
- [42] Robert C et al 2021 Measurement of conduction and valence bands g-factors in a transition metal dichalcogenide monolayer *Phys. Rev. Lett.* **126** 067403
- [43] Liu E, van Baren J, Liang C-T, Taniguchi T, Watanabe K, Gabor N M, Chang Y-C and Lui C H 2020 Multipath optical recombination of intervalley dark excitons and trions in monolayer  $WSe_2$  *Phys. Rev. Lett.* **124** 196802
- [44] Jones A M, Yu H, Schaibley J R, Yan J, Mandrus D G, Taniguchi T, Watanabe K, Dery H, Yao W and Xu X 2016 Excitonic luminescence upconversion in a two-dimensional semiconductor *Nat. Phys.* **12** 323–7
- [45] Liu E, van Baren J, Lu Z, Altaiaiy M M, Taniguchi T, Watanabe K, Smirnov D and Lui C H 2019 Gate tunable dark trions in monolayer  $WSe_2$  *Phys. Rev. Lett.* **123** 027401
- [46] Pierret A et al 2022 Dielectric permittivity, conductivity and breakdown field of hexagonal boron nitride *Mater. Res. Express* (<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac4fe1>)

---

## Conclusion

Ce chapitre a considéré l'intérêt des cristaux de hBN préparés par la synthèse duale PDC-HIP et par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo pour la préparation de dispositifs électroniques et optiques. Les BNNS issus de ces cristaux ont notamment permis de préciser la valeur de la constante diélectrique de hBN selon l'axe *c*, qui serait ainsi équivalente à celle des matériaux diélectriques usuels. Ces feuillets de hBN présentent également une bonne résistance à la rupture diélectrique, ce qui les rend particulièrement adaptés pour une application à des transistors de puissance. Les BNNS ont donc été utilisés pour encapsuler des feuillets de graphène au sein de transistors (G-FET) qui présentent une haute mobilité (jusqu'à 70 000 cm<sup>2</sup>/Vs) et qui atteignent un régime de haute puissance. La mobilité électronique de ces G-FET est largement supérieure au critère seuil admis dans la littérature (10 000 cm<sup>2</sup>/Vs). Ces résultats démontrent donc la qualité des BNNS et leur potentiel pour les applications électroniques.

La grande résolution spectrale de l'émission de luminescence de MoSe<sub>2</sub> (FWHM = 2,7 meV) et de WSe<sub>2</sub> (FWHM = 3,2 meV) témoigne finalement des faibles perturbations électrostatiques induites par les BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP. L'absence de ces perturbations est un indicateur de la qualité de ces BNNS. Bien que de légères différences puissent évoquer une densité de défauts supérieure, les différents dispositifs présentent un comportement très similaire à celui présenté par les dispositifs préparés à partir de BNNS issus de cristaux de hBN HPHT. Les résultats présentés dans ce dernier chapitre démontrent donc le potentiel des BNNS pour les applications opto-électroniques.

# Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été consacrés à l'étude de la croissance de cristaux de hBN. Ils complètent les résultats de thèse de Y.Li qui avaient abouti à la synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique par le couplage de deux procédés : un procédé chimique de mise en oeuvre de céramiques, la pyrolyse de polymères précéramiques (PDC pour *Polymer Derived Ceramics*), et un procédé de traitement thermique, le pressage isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Pressing*). Les nano-feuillets issus de tels cristaux peuvent être combinés à d'autres matériaux 2D au sein d'hétérostructures présentant des propriétés électroniques et opto-électroniques inédites. Ces hétérostructures 2D sont l'objet d'étude d'un large consortium initié par l'Union Européenne, le *Graphene Flagship*, financeur de cette thèse. Les travaux se sont concentrés sur l'analyse des mécanismes réactionnels de la synthèse duale PDC-HIP dans le but de comprendre leur influence sur la croissance de cristaux de hBN dénué de défaut.

Les analyses thermique et thermomécanique chapitre 3 du précurseur précéramique utilisé par le procédé de synthèse dual PDC-HIP ont permis d'identifier l'influence majeure du composé  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'analyse thermique de ce composé a permis de décrire trois mécanismes hypothétiques pouvant être impliqués dans la formation de cristaux de hBN lors de la synthèse duale PDC-HIP. L'étude du système  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN à haute température a finalement permis d'identifier le mécanisme réactionnel dominant : les cristaux de hBN sont formés lors du refroidissement par une réaction de précipitation à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN liquide à haute température. Un nouveau système réactionnel simplifié et maîtrisé a été développé à partir de ces conclusions. La synthèse de cristaux de hBN de taille latérale millimétrique a finalement été reproduite par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo. Une variante de ce système optimisé a également permis la synthèse de hBN millimétrique à partir d'un système fermé, hermétique à l'environnement du réacteur HIP et à sa potentielle contamination.

Une étude morphologique des cristaux et des lingots produits par traitement thermique permet de démontrer la dissolution de hBN à haute température chapitre 4. L'enchevêtrement des cristaux témoigne d'un phénomène de compétition lors de leur croissance, et indique donc que leur taille est limitée par une densité de nucléation trop élevée. L'étude statistique des populations de cristaux en fonction de leurs conditions de synthèse a permis d'identifier le mode de nucléation : la nucléation est hétérogène et implique des cristallites de hBN non dissoutes. L'hétérogénéité des populations de cristaux serait déterminée par une hétérogénéité du milieu réactionnel et des tailles de ces cristallites non dissoutes. La maîtrise de cette nucléation permettrait de favoriser la croissance des cristaux de hBN en limitant leur compétition. La limite de solubilité de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à 1800 °C a été étudiée dans ce but : elle est encadrée entre 11 wt% et 20 wt%.

L'analyse des propriétés de cathodoluminescence de hBN selon les conditions de sa synthèse a mis en évidence que l'émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm serait due à des défauts formés entre 1600 °C et 1800 °C. Une évolution inédite de cette émission sous une irradiation électronique indique une interaction entre ces défauts et les électrons. L'intense émission intrinsèque (215 nm) de ces cristaux de hBN atteste de leur qualité.

Des nanofeuillets de hBN issus de ces cristaux ont finalement été utilisés pour fabriquer

---

des dispositifs électroniques et optiques chapitre 5. Les transistors de puissance au graphène produits à partir de ces nanofeuillets ont atteint des régimes de forte puissance avec une mobilité à température ambiante allant jusqu'à  $70\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Cette mobilité est largement supérieure à la valeur cible de  $10\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , fixée dans le cadre du *Graphene Flagship* notamment. La photoluminescence de TMDs encapsulés par ces feuillets a révélé leur structure excitonique avec une résolution spectrale rarement atteinte :  $2,7\text{ meV}$  pour  $\text{MoSe}_2$  et  $3,2\text{ meV}$  pour  $\text{WSe}_2$ . Ces dispositifs présentent donc d'excellentes performances qui témoignent de la qualité des feuillets issus de ces cristaux de hBN.

Les perspectives ouvertes par ces travaux de thèse concernent le procédé de croissance des cristaux de hBN d'une part et la caractérisation de hBN d'autre part.

Bien que des cristaux de hBN présentant des tailles latérales millimétriques aient été synthétisés avec une grande reproductibilité, le procédé peut sans doute encore être optimisé. Un phénomène de compétition limite la taille maximale des cristaux lors de leur croissance. Ce phénomène est induit par une trop grande densité de nucléation hétérogène, il pourrait donc être limité en optimisant la proportion de hBN dans le mélange initial. Cette proportion optimale a été encadrée et les expériences permettant de la déterminer précisément sont accessibles à court terme.

Une fois ce système réactionnel optimisé, la littérature dédiée aux techniques de croissance cristalline regorge de pistes pour contrôler la croissance de quelques cristaux voire même d'un unique cristal de grande taille. Ces techniques de tirage ne sont cependant pas adaptables aux conditions particulières du réacteur HIP. Le développement d'un système réactionnel fermé permet d'envisager l'utilisation d'un procédé de traitement thermique plus souple, à pression atmosphérique notamment. Dans ces conditions, la géométrie du creuset serti pourrait être adaptée afin d'établir un gradient thermique contrôlé entre une source de BN et un unique germe (procédé *Top Seeded Solution Growth*).

L'étude des propriétés optiques des cristaux de hBN a mis en évidence une corrélation entre les conditions du procédé de synthèse et leur émission structurée en triplet entre  $300\text{ nm}$  et  $350\text{ nm}$ . Les mesures de luminescence étant des méthodes de caractérisation non destructives et rapides, elles pourraient s'avérer cruciales pour l'intégration industrielle de hBN. Cette corrélation participe aux discussions de la communauté scientifique à propos de cette émission et plus largement, à propos de la caractérisation des défauts de hBN. Des mesures de CL plus précises, notamment résolues spatialement, pourront néanmoins permettre de les analyser plus en détail.

Afin de compléter le panel de ces caractérisations, une recherche des défauts de hBN par TEM/EELS devrait être menée en parallèle. Cette étude pourrait permettre en outre d'identifier une contamination chimique ou de décrire les éventuels défauts structuraux, comme les *striae* notamment.

# Références bibliographiques

- [1] C. Maestre, B. Toury, P. Steyer, V. Garnier & C. Journet, “Hexagonal boron nitride: a review on selfstanding crystals synthesis towards 2D nanosheets”, [Journal of Physics: Materials](#) **4** (2021), 044018 (*cf.* pp. 14, 22, 35)
- [2] S. Ogawa, S. Fukushima & M. Shimatani, “Hexagonal Boron Nitride for Photonic Device Applications: A Review”, [Materials](#) **16** (2023), 2005 (*cf.* pp. 14, 18)
- [3] S. Yuan, “Elaboration de revêtements de Nitrures (h-BN et Si3N4) par pyrolyse de polymères précéramiques. Caractérisations chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques”, PhD thesis, 2013, ISBN: 9780857240897 (*cf.* pp. 15, 27–30, 77).
- [4] H. Koga, Y. Nakamura, M. Watanabe & T. Yoshida, “Molecular dynamics study of deposition mechanism of cubic boron nitride”, [Science and Technology of Advanced Materials](#) **2** (2001), 349–356 (*cf.* p. 15)
- [5] S.-I. Hirano, T. Yogo, S. Asada & S. Naka, “Synthesis of Amorphous Boron Nitride by Pressure Pyrolysis of Borazine”, [Journal of the American Ceramic Society](#) **72** (1989), 66–70 (*cf.* p. 15)
- [6] O. Madel, “Semiconductors; group IV elements and III-V compounds”, [Materials Research Bulletin](#) **26** (1991), 837 (*cf.* p. 16)
- [7] G. Cassabois, P. Valvin & B. Gil, “Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor”, [Nature Photonics](#) **10** (2016), 262–266 (*cf.* pp. 16, 18, 40, 102)
- [8] R. Chrenko, “Ultraviolet and infrared spectra of cubic boron nitride”, [Solid State Communications](#) **14** (1974), 511–515 (*cf.* p. 16)
- [9] R. Zedlitz, M. Heintze & M. Schubert, “Properties of amorphous boron nitride thin films”, [Journal of Non-Crystalline Solids](#) **198-200** (1996), 403–406 (*cf.* p. 16)
- [10] N. R. Glavin, C. Muratore, M. L. Jespersen, J. Hu, P. T. Hagerty, A. M. Hilton, et al., “Amorphous Boron Nitride: A Universal, Ultrathin Dielectric For 2D Nanoelectronics”, [Advanced Functional Materials](#) **26** (2016), 2640–2647 (*cf.* p. 16)
- [11] C. L. Arnold, C. E. Iheomamere, M. Dockins, S. Gellerup, N. R. Glavin, C. Muratore, N. D. Shepherd & A. A. Voevodin, “Composition, dielectric breakdown, and bandgap of ultra-thin amorphous boron oxynitride produced by magnetron sputtering”, [Vacuum](#) **188** (2021), 110211 (*cf.* p. 16)
- [12] A. Pierret, D. Mele, H. Graef, J. Palomo, T. Taniguchi, K. Watanabe, et al., “Dielectric permittivity, conductivity and breakdown field of hexagonal boron nitride”, [Materials Research Express](#) (2022) (*cf.* pp. 16, 143, 144, 146)
- [13] X. Zhang & J. Meng, “Recent progress of boron nitrides”, in: *Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Materials*, Elsevier, 2019, pp. 347–419 (*cf.* p. 16).
- [14] S. Hong, C.-S. Lee, M.-H. Lee, Y. Lee, K. Y. Ma, G. Kim, et al., “Ultralow-dielectric-constant amorphous boron nitride”, [Nature](#) **582** (2020), 511–514 (*cf.* p. 16)

- 
- [15] V. L. Solozhenko & V. Z. Turkevich, “Thermoanalytical study of the polymorphic transformation of cubic into graphite-like boron nitride”, *Journal of Thermal Analysis* **38** (1992), 1181–1188 (*cf.* p. 16)
- [16] K. Watanabe, T. Taniguchi & H. Kanda, “Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal”, *Nature Materials* **3** (2004), 404–409 (*cf.* pp. 16, 22–24, 35, 40)
- [17] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, *Science* **306** (2004), 666–669 (*cf.* p. 17)
- [18] K. S. Novoselov & A. H. Castro Neto, “Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties”, *Physica Scripta* **T146** (2012), 014006 (*cf.* p. 17)
- [19] D. Pacil, J. C. Meyer, Ç. Girit & A. Zettl, “The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes”, *Applied Physics Letters* **92** (2008), 1–4 (*cf.* p. 17)
- [20] A. K. Geim & I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures”, *Nature* **499** (2013), 419–425 (*cf.* p. 18)
- [21] L. H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi & Y. Chen, “Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets”, *ACS Nano* **8** (2014), 1457–1462 (*cf.* p. 18)
- [22] Q. Cai, D. Scullion, W. Gan, A. Falin, S. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen, E. J. G. Santos & L. H. Li, “High thermal conductivity of high-quality monolayer boron nitride and its thermal expansion”, *Science Advances* **5** (2019) (*cf.* p. 18)
- [23] A. J. Cho & J. Y. Kwon, “Hexagonal Boron Nitride for Surface Passivation of Two-Dimensional van der Waals Heterojunction Solar Cells”, *ACS Applied Materials and Interfaces* **11** (2019), 39765–39771 (*cf.* p. 18)
- [24] K. J. Tielrooij, N. C. Hesp, A. Principi, M. B. Lundeberg, E. A. Pogna, L. Banszerus, et al., “Out-of-plane heat transfer in van der Waals stacks through electron-hyperbolic phonon coupling”, *Nature Nanotechnology* **13** (2018), 41–46 (*cf.* p. 18)
- [25] D. G. Purdie, N. M. Pugno, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. C. Ferrari & A. Lombardo, “Cleaning Interfaces in Layered Materials Heterostructures”, *Nature Communications* **9** (2018), 1–12 (*cf.* pp. 18, 20, 142, 148)
- [26] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, et al., “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics”, *Nature Nanotechnology* **5** (2010), 722–726 (*cf.* pp. 18, 148)
- [27] X. Chen, Y. Wu, Z. Wu, Y. Han, S. Xu, L. Wang, et al., “High-quality sandwiched black phosphorus heterostructure and its quantum oscillations”, *Nature Communications* **6** (2015), 7315 (*cf.* p. 18)
- [28] F. Cadiz, C. Robert, G. Wang, W. Kong, X. Fan, M. Blei, et al., “Ultra-low power threshold for laser induced changes in optical properties of 2D molybdenum dichalcogenides”, *2D Materials* **3** (2016), 045008 (*cf.* pp. 18, 152)

- 
- [29] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, et al., “Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS<sub>2</sub>-Based van der Waals Heterostructures”, *Physical Review X* **7** (2017), 021026 (*cf.* pp. 18, 142, 152)
- [30] N. Fang, K. Otsuka, A. Ishii, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Nagashio & Y. K. Kato, “Hexagonal Boron Nitride As an Ideal Substrate for Carbon Nanotube Photonics”, *ACS Photonics* **7** (2020), 1773–1779 (*cf.* p. 18)
- [31] P. Ares, T. Cea, M. Holwill, Y. B. Wang, R. Roldán, F. Guinea, D. V. Andreeva, L. Fumagalli, K. S. Novoselov & C. R. Woods, “Piezoelectricity in Monolayer Hexagonal Boron Nitride”, *Advanced Materials* **32** (2020) (*cf.* p. 18)
- [32] J. D. Caldwell, A. V. Kretinin, Y. Chen, V. Giannini, M. M. Fogler, Y. Francescato, et al., “Sub-diffractive volume-confined polaritons in the natural hyperbolic material hexagonal boron nitride”, *Nature Communications* **5** (2014), 1–9 (*cf.* p. 18)
- [33] J. D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassabois, J. H. Edgar, B. Gil & D. N. Basov, “Photonics with hexagonal boron nitride”, *Nature Reviews Materials* **4** (2019), 552–567 (*cf.* p. 18)
- [34] B. Gil, G. Cassabois, R. Cusco, G. Fugallo & L. Artus, “Boron nitride for excitonics, nano photonics, and quantum technologies”, *Nanophotonics* **9** (2020), 3483–3504 (*cf.* p. 18)
- [35] S. Castelletto, F. A. Inam, S. I. Sato & A. Boretti, “Hexagonal boron nitride: A review of the emerging material platform for single-photon sources and the spin-photon interface”, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **11** (2020), 740–769 (*cf.* p. 18)
- [36] R. Han, F. Liu, X. Wang, M. Huang, W. Li, Y. Yamauchi, X. Sun & Z. Huang, “Functionalised hexagonal boron nitride for energy conversion and storage”, *Journal of Materials Chemistry A* **8** (2020), 14384–14399 (*cf.* p. 18)
- [37] K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Niiyama, K. Miya & M. Taniguchi, “Far-ultraviolet plane-emission handheld device based on hexagonal boron nitride”, *Nature Photonics* **3** (2009), 591–594 (*cf.* p. 18)
- [38] J. Li, S. Majety, R. Dahal, W. P. Zhao, J. Y. Lin & H. X. Jiang, “Dielectric strength, optical absorption, and deep ultraviolet detectors of hexagonal boron nitride epilayers”, *Applied Physics Letters* **101** (2012) (*cf.* p. 18)
- [39] P. Huang, E. Riccardi, S. Messelot, H. Graef, F. Valmorra, J. Tignon, et al., “Ultra-long carrier lifetime in neutral graphene-hBN van der Waals heterostructures under mid-infrared illumination”, *Nature Communications* **11** (2020), 1–9 (*cf.* p. 18)
- [40] L. Viti, D. G. Purdie, A. Lombardo, A. C. Ferrari & M. S. Vitiello, “HBN-Encapsulated, Graphene-based, Room-temperature Terahertz Receivers, with High Speed and Low Noise”, *Nano Letters* **20** (2020), 3169–3177 (*cf.* p. 18)
- [41] J. Li, “Growth and characterization of high-quality bulk hexagonal boron nitride crystals”, PhD thesis, Wuhan University, 2019 (*cf.* pp. 18, 44).

- 
- [42] T. C. Doan, S. Majety, S. Grenadier, J. Li, J. Y. Lin & H. X. Jiang, “Fabrication and characterization of solid-state thermal neutron detectors based on hexagonal boron nitride epilayers”, [Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment](#) **748** (2014), 84–90 (*cf.* p. 18)
- [43] G. Pande, J. Y. Siao, W. L. Chen, C. J. Lee, R. Sankar, Y. M. Chang, C. D. Chen, W. H. Chang, F. C. Chou & M. T. Lin, “Ultralow Schottky Barriers in Hexagonal Boron Nitride-Encapsulated Monolayer WSe<sub>2</sub>Tunnel Field-Effect Transistors”, [ACS Applied Materials and Interfaces](#) **12** (2020), 18667–18673 (*cf.* p. 18)
- [44] S. Kim, G. Myeong, J. Park, K. Watanabe, T. Taniguchi & S. Cho, “Monolayer Hexagonal Boron Nitride Tunnel Barrier Contact for Low-Power Black Phosphorus Heterojunction Tunnel Field-Effect Transistors”, [Nano Letters](#) **20** (2020), 3963–3969 (*cf.* p. 18)
- [45] X.-T. Liu, J.-R. Chen, Y. Wang, S.-T. Han & Y. Zhou, “Building Functional Memories and Logic Circuits with 2D Boron Nitride”, [Advanced Functional Materials](#) **31** (2021), 2004733 (*cf.* p. 18)
- [46] S. I. Yoon, D. J. Seo, G. Kim, M. Kim, C. Y. Jung, Y. G. Yoon, S. H. Joo, T. Y. Kim & H. S. Shin, “AA'-Stacked Trilayer Hexagonal Boron Nitride Membrane for Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, [ACS Nano](#) **12** (2018), 10764–10771 (*cf.* p. 18)
- [47] W. Balmain, “XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals”, [The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science](#) **21** (1842), 270–277 (*cf.* p. 19)
- [48] V. Mandorf, United States Patent Office (*cf.* p. 19)
- [49] J. Thomas, N. E. Weston & T. E. O'connor, “Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride”, [Journal of the American Chemical Society](#) **84** (1962), 4619–4622 (*cf.* p. 19)
- [50] J. J. Moore & H. Feng, “Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters”, [Progress in Materials Science](#) **39** (1995), 243–273 (*cf.* p. 19)
- [51] M. Hubáček, M. Ueki, T. Sato & V. Brožek, “High-temperature behaviour of hexagonal boron nitride”, [Thermochimica Acta](#) **282-283** (1996), 359–367 (*cf.* p. 19)
- [52] X. Wu, G. He, L. Wang, Z. Yang & J. Li, “Combustion synthesis of hexagonal boron nitride nanoplates with high aspect ratio”, [Ceramics International](#) **46** (2020), 20717–20723 (*cf.* p. 19)
- [53] X. B. Wang, Q. Weng, X. Wang, X. Li, J. Zhang, F. Liu, et al., “Biomass-directed synthesis of 20 g high-quality boron nitride nanosheets for thermoconductive polymeric composites”, [ACS Nano](#) **8** (2014), 9081–9088 (*cf.* p. 19)
- [54] X. Hao, D. Cui, G. Shi, Y. Yin, X. Xu, M. Jiang, X. Xu & Y. Li, “Low temperature benzene thermal synthesis and characterization of boron nitride nanocrystals”, [Materials Letters](#) **51** (2001), 509–513 (*cf.* p. 19)
- [55] L. Chen, Y. Gu, Z. Li, Y. Qian, Z. Yang & J. Ma, “Low-temperature synthesis and benzene-thermal growth of nanocrystalline boron nitride”, [Journal of Crystal Growth](#) **273** (2005), 646–650 (*cf.* pp. 19, 20)

- 
- [56] Y. Gu, M. Zheng, Y. Liu & Z. Xu, “Low-temperature synthesis and growth of hexagonal boron-nitride in a lithium bromide melt”, *Journal of the American Ceramic Society* **90** (2007), 1589–1591 (*cf.* pp. 19, 22, 34)
- [57] M. Yano, Y. K. Yap, M. Okamoto, M. Onda, M. Yoshimura, Y. Mori & T. Sasaki, “Na: A new flux for growing hexagonal boron nitride crystals at low temperature”, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **39** (2000), 1–4 (*cf.* pp. 19, 22)
- [58] S. Singh, J. Katoch, J. Xu, C. Tan, T. Zhu, W. Amamou, J. Hone & R. Kawakami, “Nanosecond spin relaxation times in single layer graphene spin valves with hexagonal boron nitride tunnel barriers”, *Applied Physics Letters* **109** (2016), 122411 (*cf.* pp. 20, 142)
- [59] T. Takahashi, H. Itoh & A. Takeuchi, “Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride thick film on iron”, *Journal of Crystal Growth* **47** (1979), 245–250 (*cf.* p. 20)
- [60] M. J. Rand & J. F. Roberts, “Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride”, *Journal of The Electrochemical Society* **115** (1968), 423 (*cf.* pp. 20, 145)
- [61] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, et al., “Synthesis of Few-Layer Hexagonal Boron Nitride Thin Film by Chemical Vapor Deposition”, *Nano Letters* **10** (2010), 4134–4139 (*cf.* p. 20)
- [62] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, et al., “Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers”, *Nano Letters* **10** (2010), 3209–3215 (*cf.* p. 20)
- [63] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, et al., “Synthesis of Monolayer Hexagonal Boron Nitride on Cu Foil Using Chemical Vapor Deposition”, *Nano Letters* **12** (2012), 161–166 (*cf.* p. 20)
- [64] G. Kim, A.-R. Jang, H. Y. Jeong, Z. Lee, D. J. Kang & H. S. Shin, “Growth of High-Crystalline, Single-Layer Hexagonal Boron Nitride on Recyclable Platinum Foil”, *Nano Letters* **13** (2013), 1834–1839 (*cf.* p. 20)
- [65] S. M. Kim, A. Hsu, M. H. Park, S. H. Chae, S. J. Yun, J. S. Lee, et al., “Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance”, *Nature Communications* **6** (2015), 8662 (*cf.* p. 20)
- [66] A.-R. Jang, S. Hong, C. Hyun, S. I. Yoon, G. Kim, H. Y. Jeong, et al., “Wafer-Scale and Wrinkle-Free Epitaxial Growth of Single-Orientated Multilayer Hexagonal Boron Nitride on Sapphire”, *Nano Letters* **16** (2016), 3360–3366 (*cf.* p. 20)
- [67] J. S. Lee, S. H. Choi, S. J. Yun, Y. I. Kim, S. Boandoh, J. H. Park, et al., “Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation”, *Science* **362** (2018), 817–821 (*cf.* p. 20)
- [68] L. Wang, X. Xu, L. Zhang, R. Qiao, M. Wu, Z. Wang, et al., “Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper”, *Nature* **570** (2019), 91–95 (*cf.* p. 20)

- 
- [69] T.-A. Chen, C.-P. Chuu, C.-C. Tseng, C.-K. Wen, H.-S. P. Wong, S. Pan, et al., “Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride monolayers on Cu (111)”, *Nature* **579** (2020), 219–223 (*cf.* p. 20)
- [70] K. Y. Ma, L. Zhang, S. Jin, Y. Wang, S. I. Yoon, H. Hwang, et al., “Epitaxial single-crystal hexagonal boron nitride multilayers on Ni (111)”, *Nature* **606** (2022), 88–93 (*cf.* p. 20)
- [71] M. Zastrow, “The Crystal Kings”, *Nature* **572** (2019), 429–432 (*cf.* pp. 21, 24)
- [72] K. Watanabe & T. Taniguchi, “Far-UV photoluminescence microscope for impurity domain in hexagonal-boron-nitride single crystals by high-pressure, high-temperature synthesis”, *npj 2D Materials and Applications* **3** (2019), 40 (*cf.* pp. 21, 23, 42, 44, 46)
- [73] S. Liu, R. He, Z. Ye, X. Du, J. Lin, H. Jiang, B. Liu & J. H. Edgar, “Large-Scale Growth of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Crystals at Atmospheric Pressure from an Fe–Cr Flux”, *Crystal Growth & Design* **17** (2017), 4932–4935 (*cf.* pp. 21, 23, 25, 35, 44)
- [74] Y. Li, V. Garnier, P. Steyer, C. Journet & B. Toury, “Millimeter-Scale Hexagonal Boron Nitride Single Crystals for Nanosheet Generation”, *ACS Applied Nano Materials* **3** (2020), 1508–1515 (*cf.* pp. 21, 22, 32–35, 37, 44, 64, 77, 101, 109, 142, 143)
- [75] R. H. Wentorf, “Synthesis of the cubic form of boron nitride”, *The Journal of Chemical Physics* **34** (1961), 809–812 (*cf.* pp. 22, 29)
- [76] T. Taniguchi & K. Watanabe, “Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba–BN solvent”, *Journal of Crystal Growth* **303** (2007), 525–529 (*cf.* pp. 22–25, 35, 44, 45, 109, 143)
- [77] M. Onodera, K. Watanabe, M. Isayama, M. Arai, S. Masubuchi, R. Moriya, T. Taniguchi & T. Machida, “Carbon-Rich Domain in Hexagonal Boron Nitride: Carrier Mobility Degradation and Anomalous Bending of the Landau Fan Diagram in Adjacent Graphene”, *Nano Letters* **19** (2019), 7282–7286 (*cf.* pp. 22, 23, 35, 40, 42, 44, 102, 134)
- [78] Y. Li, V. Garnier, C. Journet, J. Barjon, A. Loiseau, I. Stenger, A. Plaud, B. Toury & P. Steyer, “Advanced synthesis of highly crystallized hexagonal boron nitride by coupling polymer-derived ceramics and spark plasma sintering processes—influence of the crystallization promoter and sintering temperature”, *Nanotechnology* **30** (2019), 035604 (*cf.* pp. 22, 32, 37, 38, 44)
- [79] S. Yuan, B. Toury, C. Journet & A. Brioude, “Synthesis of hexagonal boron nitride graphene-like few layers”, *Nanoscale* **6** (2014), 7838–7841 (*cf.* p. 22)
- [80] S. Yuan, B. Toury, S. Benayoun, R. Chiriac, F. Gombault, C. Journet & A. Brioude, “Low-Temperature Synthesis of Highly Crystallized Hexagonal Boron Nitride Sheets with Li<sub>3</sub>N as Additive Agent”, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014** (2014), 5507–5513 (*cf.* p. 22)
- [81] B. Matsoso, W. Hao, Y. Li, V. Vuillet-a-Ciles, V. Garnier, P. Steyer, B. Toury, C. Marichy & C. Journet, “Synthesis of hexagonal boron nitride 2D layers using polymer derived ceramics route and derivatives”, *Journal of Physics: Materials* **3** (2020), 034002 (*cf.* p. 22)

- 
- [82] N. D. Zhigadlo, “Crystal growth of hexagonal boron nitride (hBN) from Mg-B-N solvent system under high pressure”, *Journal of Crystal Growth* **402** (2014), 308–311 (*cf.* pp. 22–24, 34, 35, 37, 44)
- [83] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda & T. Taniguchi, “Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure”, *Science* **317** (2007), 932–934 (*cf.* pp. 22, 23, 25, 37, 38, 45, 46)
- [84] T. Taniguchi & S. Yamaoka, “Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure”, *Journal of Crystal Growth* **222** (2001), 549–557 (*cf.* pp. 22, 24)
- [85] T. Endo, O. Fukunga & M. Iwata, “Precipitation mechanism of BN in the ternary system of B-Mg-N”, *Journal of Materials Science* **14** (1979), 1676–1680 (*cf.* pp. 22, 24)
- [86] J. Goubeau & W. Anselment, “Über ternäre Metall-Bornitride”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **310** (1961), 248–260 (*cf.* pp. 22, 81, 87)
- [87] K. Sahni, M. Ashuri, S. Emani, J. A. Kaduk, K. Németh & L. L. Shaw, “On the synthesis of lithium boron nitride (Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>)”, *Ceramics International* **44** (2018), 7734–7740 (*cf.* pp. 22, 76, 87)
- [88] H. Yamane, S. Kikkawa & M. Koizumi, “High- and low-temperature phases of lithium boron nitride, Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>: Preparation, phase relation, crystal structure, and ionic conductivity”, *Journal of Solid State Chemistry* **71** (1987), 1–11 (*cf.* p. 22)
- [89] R. H. Wentorf, Abrasive material and preparation thereof (*cf.* p. 23)
- [90] Y. Kubota, K. Watanabe & T. Taniguchi, “Synthesis of cubic and hexagonal boron nitrides by using Ni solvent under high pressure”, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* **46** (2007), 311–314 (*cf.* pp. 23, 24)
- [91] T. Ishii & T. Sato, “Growth of single crystals of hexagonal boron nitride”, *Journal of Crystal Growth* **61** (1983), 689–690 (*cf.* pp. 23, 25, 37, 44)
- [92] J.-O. Andersson & B. Sundman, “Thermodynamic properties of the Cr-Fe system”, *Calphad* **11** (1987), 83–92 (*cf.* p. 23)
- [93] P. Nash, “The Cr-Ni system”, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7** (1986), 466–476 (*cf.* p. 23)
- [94] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda & T. Taniguchi, “Hexagonal boron nitride single crystal growth at atmospheric pressure using Ni - Cr solvent”, *Chemistry of Materials* **20** (2008), 1661–1663 (*cf.* pp. 23, 25)
- [95] J. H. Edgar, T. B. Hoffman, B. Clubine, M. Currie, X. Z. Du, J. Y. Lin & H. X. Jiang, “Characterization of bulk hexagonal boron nitride single crystals grown by the metal flux technique”, *Journal of Crystal Growth* **403** (2014), 110–113 (*cf.* pp. 23, 25, 26, 40, 42, 45, 46, 109)

- 
- [96] M. Onodera, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. Isayama, S. Masubuchi, R. Moriya & T. Machida, “Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure Using Metal Alloy Solvents: Evaluation as a Substrate for 2D Materials”, *Nano Letters* **20** (2020), 735–740 (*cf.* p. 23)
- [97] T. Hoffman, B. Clubine, Y. Zhang, K. Snow & J. Edgar, “Optimization of Ni–Cr flux growth for hexagonal boron nitride single crystals”, *Journal of Crystal Growth* **393** (2014), 114–118 (*cf.* pp. 23, 25, 34–38, 45)
- [98] T. Hoffman, Y. Zhang, J. Edgar & D. Gaskill, “Growth of hBN Using Metallic Boron: Isotopically Enriched h 10 BN and h 11 BN”, *MRS Proceedings* **1635** (2014), 35–40 (*cf.* pp. 23, 25)
- [99] S. Liu, R. He, L. Xue, J. Li, B. Liu & J. H. Edgar, “Single Crystal Growth of Millimeter-Sized Monoisotopic Hexagonal Boron Nitride”, *Chemistry of Materials* **30** (2018), 6222–6225 (*cf.* pp. 23, 25, 35, 37)
- [100] J. Li, C. Elias, G. Ye, D. Evans, S. Liu, R. He, et al., “Single crystal growth of monoisotopic hexagonal boron nitride from a Fe–Cr flux”, *Journal of Materials Chemistry C* **8** (2020), 9931–9935 (*cf.* pp. 23, 25, 34, 35, 45, 101)
- [101] J. Li, C. Yuan, C. Elias, J. Wang, X. Zhang, G. Ye, et al., “Hexagonal Boron Nitride Single Crystal Growth from Solution with a Temperature Gradient”, *Chemistry of Materials* **32** (2020), 5066–5072 (*cf.* pp. 23, 25, 26, 35)
- [102] O. Fukunaga & S. Takeuchi, “Growth mechanism of cubic BN using Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> solvent under high pressure”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **55** (2016), 54–57 (*cf.* p. 24)
- [103] V. L. Solozhenko, V. Z. Turkevich & W. B. Holzapfel, “Refined Phase Diagram of Boron Nitride”, *Journal of Physical Chemistry B* **103** (1999), 2903–2905 (*cf.* p. 24)
- [104] V. L. Solozhenko, “Boron Nitride Phase Diagram. State Of The Art”, *High Pressure Research* **13** (1995), 199–214 (*cf.* p. 24)
- [105] R. C. DeVries & J. F. Fleischer, “Phase equilibria pertinent to the growth of cubic boron nitride”, *Journal of Crystal Growth* **13-14** (1972), 88–92 (*cf.* pp. 24, 86)
- [106] V. L. Solozhenko & V. Z. Turkevich, “High pressure phase equilibria in the Li<sub>3</sub>N–BN system: In situ studies”, *Materials Letters* **32** (1997), 179–184 (*cf.* pp. 24, 83, 85, 91, 133)
- [107] N. D. Zhigadlo, S. Weyeneth, S. Katrych, P. J. W. Moll, K. Rogacki, S. Bosma, R. Puzniak, J. Karpinski & B. Batlogg, “High-pressure flux growth, structural, and superconducting properties of LnFeAsO (Ln= Pr, Nd, Sm) single crystals”, *Physical Review B* **86** (2012), 214509 (*cf.* p. 24)
- [108] K. Watanabe, T. Taniguchi & H. Kanda, “Ultraviolet luminescence spectra of boron nitride single crystals grown under high pressure and high temperature”, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* **201** (2004), 2561–2565 (*cf.* p. 24)
- [109] S.-Y. Zhang, K. Xu, X.-K. Zhao, Z.-Y. Shao & N. Wan, “Improved hBN Single-Crystal Growth by Adding Carbon in the Metal Flux”, *Crystal Growth & Design* **19** (2019), 6252–6257 (*cf.* pp. 25, 36–38)

- 
- [110] J. Sonntag, J. Li, A. Plaud, A. Loiseau, J. Barjon, J. H. Edgar & C. Stampfer, “Excellent electronic transport in heterostructures of graphene and monoisotopic boron-nitride grown at atmospheric pressure”, *2D Materials* **7** (2020), 031009 (*cf.* p. 25)
- [111] O. Cretu, A. Ishizuka, K. Yanagisawa, K. Ishizuka & K. Kimoto, “Atomic-Scale Electrical Field Mapping of Hexagonal Boron Nitride Defects”, *ACS Nano* **15** (2021), 5316–5321 (*cf.* p. 25)
- [112] B. Clubine, “Synthesis and Characterization of Bulk Single Crystal Hexagonal”, PhD thesis, 2012 (*cf.* p. 26).
- [113] S. Liu, “Experimental and Theoretical Studies of Hexagonal Boron Nitride Single Crystal Growth”, PhD thesis, Beijing University of Chemical Technology, 2018 (*cf.* p. 26).
- [114] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel & G. D. Sorarù, “Polymer-Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society* **93** (2010), no–no (*cf.* p. 27)
- [115] H. Termoss, “Préparation de revêtements de nitrure de bore (BN) par voie polymère précéramique. Etude des paramètres d’élaboration. Caractérisations physico-chimiques.”, PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1, 2009 (*cf.* pp. 27, 28).
- [116] Y. Li, “Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals : From bulk to nanosheets”, PhD thesis, INSA Lyon, 2019 (*cf.* pp. 30, 33, 34, 44, 64, 76, 81, 82, 85, 101, 133).
- [117] S. Yuan, S. Linas, C. Journet, P. Steyer, V. Garnier, G. Bonnefont, A. Brioude & B. Toury, “Pure and crystallized 2D Boron Nitride sheets synthesized via a novel process coupling both PDCs and SPS methods”, *Scientific Reports* **6** (2016), 20388 (*cf.* pp. 31, 32)
- [118] M. Kagamida, H. Kanda, M. Akaishi, A. Nukui, T. Osawa & S. Yamaoka, “Crystal growth of cubic boron nitride using Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> solvent under high temperature and pressure”, *Journal of Crystal Growth* **94** (1989), 261–269 (*cf.* p. 38)
- [119] L. Schué, I. Stenger, F. Fossard, A. Loiseau & J. Barjon, “Characterization methods dedicated to nanometer-thick hBN layers”, *2D Materials* **4** (2016), 015028 (*cf.* pp. 39–41, 44, 45, 101, 102)
- [120] A. J. Giles, S. Dai, I. Vurgaftman, T. Hoffman, S. Liu, L. Lindsay, et al., “Ultralow-loss polaritons in isotopically pure boron nitride”, *Nature Materials* **17** (2018), 134–139 (*cf.* p. 39)
- [121] P. Valvin, T. Pelini, G. Cassabois, A. Zobelli, J. Li, J. H. Edgar & B. Gil, “Deep ultraviolet hyperspectral cryomicroscopy in boron nitride: Photoluminescence in crystals with an ultra-low defect density”, *AIP Advances* **10** (2020) (*cf.* pp. 40, 43)
- [122] M. G. Silly, P. Jaffrennou, J. Barjon, J. S. Lauret, F. Ducastelle, A. Loiseau, E. Obraztsova, B. Attal-Tretout & E. Rosencher, “Luminescence properties of hexagonal boron nitride: Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **75** (2007), 1–5 (*cf.* p. 40)

- 
- [123] L. Museur, E. Feldbach & A. Kanaev, “Defect-related photoluminescence of hexagonal boron nitride”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **78** (2008), 1–8 (*cf.* p. 40)
- [124] E. Tsushima, T. Tsujimura & T. Uchino, “Enhancement of the deep-level emission and its chemical origin in hexagonal boron nitride”, *Applied Physics Letters* **113** (2018), 031903 (*cf.* pp. 40, 42, 43, 102, 134)
- [125] T. Q. Vuong, S. Liu, A. Van Der Lee, R. Cuscó, L. Artús, T. Michel, P. Valvin, J. H. Edgar, G. Cassabois & B. Gil, “Isotope engineering of van derWaals interactions in hexagonal boron nitride”, *Nature Materials* **17** (2018), 152–158 (*cf.* p. 40)
- [126] L. Museur, D. Anglos, J. P. Petitet, J. P. Michel & A. V. Kanaev, “Photoluminescence of hexagonal boron nitride: Effect of surface oxidation under UV-laser irradiation”, *Journal of Luminescence* **127** (2007), 595–600 (*cf.* pp. 42, 44)
- [127] T. Ishii, T. Sato, Y. Sekikawa & M. Iwata, “Growth of whiskers of hexagonal boron nitride”, *Journal of Crystal Growth* **52** (1981), 285–289 (*cf.* p. 44)
- [128] K. Morita, B. N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga & Y. Sakka, “Distribution of carbon contamination in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: I – Effect of heating rate and post-annealing”, *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018), 2588–2595 (*cf.* p. 44)
- [129] K. Morita, B. N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga & Y. Sakka, “Distribution of carbon contamination in oxide ceramics occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: II - Effect of SPS and loading temperatures”, *Journal of the European Ceramic Society* **38** (2018), 2596–2604 (*cf.* p. 44)
- [130] H. Hammoud, V. Garnier, G. Fantozzi, E. Lachaud & S. Tadier, “Mechanism of Carbon Contamination in Transparent MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramics Sintered by Spark Plasma Sintering”, *Ceramics* **2** (2019), 612–619 (*cf.* p. 44)
- [131] W. Orellana & H. Chacham, “Stability of native defects in hexagonal and cubic boron nitride”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **63** (2001), 1252051–1252057 (*cf.* p. 44)
- [132] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoit, A. Alkauskas & C. G. Van De Walle, “Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride”, *Physical Review B* **97** (2018) (*cf.* p. 44)
- [133] A. Zunger & A. Katzir, “Point defects in hexagonal boron nitride. II. Theoretical studies”, *Physical Review B* **11** (1975), 2378–2390 (*cf.* p. 44)
- [134] N. Mendelson, Z.-Q. Xu, T. T. Tran, M. Kianinia, J. Scott, C. Bradac, I. Aharonovich & M. Toth, “Engineering and Tuning of Quantum Emitters in Few-Layer Hexagonal Boron Nitride”, *ACS Nano* **13** (2019), 3132–3140 (*cf.* pp. 44, 45)
- [135] A. Sajid, M. J. Ford & J. R. Reimers, “Single-photon emitters in hexagonal boron nitride: a review of progress”, *Reports on Progress in Physics* **83** (2020) (*cf.* p. 44)

- 
- [136] N. Mendelson, D. Chugh, J. R. Reimers, T. S. Cheng, A. Gottscholl, H. Long, et al., “Identifying carbon as the source of visible single-photon emission from hexagonal boron nitride”, *Nature Materials* (2020) (*cf.* p. 44)
- [137] M. Koperski, D. Vaclavkova, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. S. Novoselov & M. Potemski, “Midgap radiative centers in carbon-enriched hexagonal boron nitride”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **117** (2020), 13214–13219 (*cf.* p. 45)
- [138] J. Strand, L. Larcher & A. L. Shluger, “Properties of intrinsic point defects and dimers in hexagonal boron nitride”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **32** (2020), 055706 (*cf.* p. 45)
- [139] M. T. Greenaway, E. E. Vdovin, D. Ghazaryan, A. Misra, A. Mishchenko, Y. Cao, et al., “Tunnel spectroscopy of localised electronic states in hexagonal boron nitride”, *Communications Physics* **1** (2018) (*cf.* p. 45)
- [140] G. Grosso, H. Moon, B. Lienhard, S. Ali, D. K. Efetov, M. M. Furchi, P. Jarillo-Herrero, M. J. Ford, I. Aharonovich & D. Englund, “Tunable and high-purity room temperature single-photon emission from atomic defects in hexagonal boron nitride”, *Nature Communications* **8** (2017), 1–8 (*cf.* p. 45)
- [141] N. V. Proscia, Z. Shotan, H. Jayakumar, P. Reddy, C. Cohen, M. Dollar, A. Alkauskas, M. Doherty, C. A. Meriles & V. M. Menon, “Near-deterministic activation of room-temperature quantum emitters in hexagonal boron nitride”, *Optica* **5** (2018), 1128 (*cf.* p. 45)
- [142] A. L. Gibb, N. Alem, J. H. Chen, K. J. Erickson, J. Ciston, A. Gautam, M. Linck & A. Zettl, “Atomic resolution imaging of grain boundary defects in monolayer chemical vapor deposition-grown hexagonal boron nitride”, *Journal of the American Chemical Society* **135** (2013), 6758–6761 (*cf.* p. 46)
- [143] H. D.T.J, *Handbook of crystal growth. Vol. 1: Fundamentals. a : thermodynamics and kinetics*, Amsterdam: Elsevier, 1993, URL: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S010876739400512X> (*cf.* p. 50).
- [144] N. Tatau, *Handbook of Crystal Growth*, ed. by Elsevier, Second, vol. I, Elsevier, 2015, p. iii, ISBN: 9780444563699 (*cf.* pp. 50, 51, 56, 58, 59, 117, 120, 123, 130).
- [145] G. Capellades, J. O. Bonsu & A. S. Myerson, “Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control”, *CrystEngComm* **24** (2022), 1989–2001 (*cf.* p. 59)
- [146] T. Wideman & L. G. Sneddon, “Convenient Procedures for the Laboratory Preparation of Borazine”, *Inorganic Chemistry* **34** (1995), 1002–1003 (*cf.* p. 61)
- [147] D. Cornu, P. Miele, B. Toury, B. Bonnetot, H. Mongeot & J. Bouix, “Boron nitride matrices and coatings from boryl borazine molecular precursors”, *Journal of Materials Chemistry* **9** (1999), 2605–2610 (*cf.* p. 61)

- 
- [148] A. Akerberg, A. Eklund, J. Hjarne, U. Sand & M. Gardin, “CFD analyses of the gas flow inside the vessel of a hot isostatic press”, PhD thesis, KTH School of Industrial Engineering and Management Energy, 2012, ISBN: 9781899072361 (*cf.* p. 66).
- [149] A. Hospodková, J. Oswald, M. Zíková, J. Pangrác, K. Kuldová, K. Blažek, G. Ledoux, C. Dujardin & M. Nikl, “On the correlations between the excitonic luminescence efficiency and the QW numbers in multiple InGaN/GaN QW structure”, *Journal of Applied Physics* **121** (2017), 214505 (*cf.* p. 72)
- [150] A. Hospodkova, T. Hubacek, J. Oswald, J. Pangrac, K. Kuldova, M. Hyvl, F. Dominec, G. Ledoux & C. Dujardin, “InGaN/GaN Structures: Effect of the Quantum Well Number on the Cathodoluminescent Properties”, *physica status solidi (b)* **255** (2018), 1700464 (*cf.* p. 72)
- [151] L. Schué, L. Sponza, A. Plaud, H. Bensalah, K. Watanabe, T. Taniguchi, F. Ducastelle, A. Loiseau & J. Barjon, “Bright Luminescence from Indirect and Strongly Bound Excitons in h-BN”, *Physical Review Letters* **122** (2019) (*cf.* p. 74)
- [152] L. Schué, B. Berini, A. C. Betz, B. Plaçais, F. Ducastelle, J. Barjon & A. Loiseau, “Dimensionality effects on the luminescence properties of hBN”, *Nanoscale* **8** (2016), 6986–6993 (*cf.* p. 74)
- [153] S. Roux, C. Arnold, F. Paleari, L. Sponza, E. Janzen, J. H. Edgar, et al., “Radiative lifetime of free excitons in hexagonal boron nitride”, *Physical Review B* **104** (2021), L161203 (*cf.* pp. 74, 106, 109, 110)
- [154] T. Taniguchi, K. Watanabe & S. Koizumi, “Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT”, *Physica Status Solidi (A) Applied Research* **201** (2004), 2573–2577 (*cf.* p. 79)
- [155] L. Cai, B. Xu, M. Lv & X. Fan, “The Analysis of the Transformation Mechanism of cBN Crystals with the First-Principle Calculation”, *Journal of Chemistry* **2020** (2020), ed. by T. Jiao, 1–6 (*cf.* p. 86)
- [156] X. F. Guo, B. Xu, Z. X. Wen, X. H. Fan & B. Tian, “The near-surface region of cubic boron nitride single crystal from the Li3N-hBN system”, *Chinese Physics Letters* **31** (2014) (*cf.* p. 86)
- [157] B. Xu, W. Zhang, M. Lv, X. Guo & H. Su, “Characterization of growth interface for cubic boron nitride synthesized by the static high temperature-high pressure catalytic method”, *Integrated Ferroelectrics* **163** (2015), 139–147 (*cf.* p. 86)
- [158] H. Kimura, M. Asano & K. Kubo, “Vaporization of solid lithium nitride”, *Journal of Nuclear Materials* **91** (1980), 200–204 (*cf.* p. 94)
- [159] L. Museur & A. Kanaev, “Photoluminescence properties of pyrolytic boron nitride”, *Journal of Materials Science* **44** (2009), 2560–2565 (*cf.* pp. 102, 106)
- [160] C. Fournier, A. Plaud, S. Roux, A. Pierret, M. Rosticher, K. Watanabe, et al., “Position-controlled quantum emitters with reproducible emission wavelength in hexagonal boron nitride”, *Nature Communications* **12** (2021), 1–6 (*cf.* p. 104)

- 
- [161] C. Fournier, S. Roux, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Buil, J. Barjon, J.-P. Hermier & A. Delteil, “Two-Photon Interference from a Quantum Emitter in Hexagonal Boron Nitride”, *Physical Review Applied* **19** (2023), L041003 (*cf.* p. 104)
- [162] C. Fournier, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. Buil, J. Barjon, J.-P. Hermier & A. Delteil, “Investigating the fast spectral diffusion of a quantum emitter in hBN using resonant excitation and photon correlations”, (2023) (*cf.* p. 104)
- [163] C. Maestre, Y. Li, V. Garnier, P. Steyer, S. Roux, A. Plaud, et al., “From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures”, *2D Materials* **9** (2022), 035008 (*cf.* pp. 142, 152)
- [164] N. Ohba, K. Miwa, N. Nagasako & A. Fukumoto, “First-principles study on structural, dielectric, and dynamical properties for three BN polytypes”, *Physical Review B* **63** (2001), 115207 (*cf.* pp. 143, 145)
- [165] J. L. Hartke, “The Three-Dimensional Poole-Frenkel Effect”, *Journal of Applied Physics* **39** (1968), 4871–4873 (*cf.* p. 145)
- [166] F. Ahmed, S. Heo, Z. Yang, F. Ali, C. H. Ra, H. I. Lee, T. Taniguchi, J. Hone, B. H. Lee & W. J. Yoo, “Dielectric Dispersion and High Field Response of Multilayer Hexagonal Boron Nitride”, *Advanced Functional Materials* **28** (2018), 1–7 (*cf.* pp. 145, 148)
- [167] Y. Hattori, T. Taniguchi, K. Watanabe & K. Nagashio, “Anisotropic Dielectric Breakdown Strength of Single Crystal Hexagonal Boron Nitride”, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8** (2016), 27877–27884 (*cf.* pp. 145, 148)
- [168] J. Frenkel, “On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors”, *Physical Review* **54** (1938), 647–648 (*cf.* pp. 145, 147)
- [169] W. Harrell & J. Frey, “Observation of Poole–Frenkel effect saturation in SiO<sub>2</sub> and other insulating films”, *Thin Solid Films* **352** (1999), 195–204 (*cf.* p. 148)
- [170] S. M. Sze, “Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films”, *Journal of Applied Physics* **38** (1967), 2951–2956 (*cf.* p. 148)
- [171] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim & H. Stormer, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”, *Solid State Communications* **146** (2008), 351–355 (*cf.* p. 148)
- [172] X. Du, I. Skachko, A. Barker & E. Y. Andrei, “Approaching ballistic transport in suspended graphene”, *Nature Nanotechnology* **3** (2008), 491–495 (*cf.* p. 148)
- [173] P. J. Zomer, S. P. Dash, N. Tombros & B. J. van Wees, “A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride”, *Applied Physics Letters* **99** (2011), 232104 (*cf.* p. 148)
- [174] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer & P. Kim, “Temperature dependent transport in suspended graphene”, *Physical Review Letters* **101** (2008), 096802 (*cf.* p. 148)
- [175] K. S. Novoselov, V. I. Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab & K. Kim, “A roadmap for graphene”, *Nature* **490** (2012), 192–200 (*cf.* p. 148)

- [176] M. A. Giambra, V. Miseikis, S. Pezzini, S. Marconi, A. Montanaro, F. Fabbri, V. Sorianello, A. C. Ferrari, C. Coletti & M. Romagnoli, “Wafer-Scale Integration of Graphene-Based Photonic Devices”, *ACS Nano* **15** (2021), 3171–3187 (*cf.* p. 148)
- [177] L. Abou-Hamdan, “On the radiative properties of passive and active subwavelength mid-infrared devices”, PhD thesis, 2023, pp. 1–204 (*cf.* pp. 148, 151).
- [178] A. Schmitt, D. Mele, M. Rosticher, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Maestre, et al., “High-field 1/f noise in hBN-encapsulated graphene transistors”, *Physical Review B* **107** (2023), L161104 (*cf.* pp. 148, 150, 151)

# Communications issues de ces travaux

## Publications

- [1] C. Maestre, B. Toury, P. Steyer, V. Garnier & C. Journet, “Hexagonal boron nitride: a review on selfstanding crystals synthesis towards 2D nanosheets”, [Journal of Physics: Materials 4 \(2021\), 044018](#)
- [2] C. Maestre, Y. Li, V. Garnier, P. Steyer, S. Roux, A. Plaud, et al., “From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures”, [2D Materials 9 \(2022\), 035008](#)
- [3] A. Schmitt, D. Mele, M. Rosticher, T. Taniguchi, K. Watanabe, C. Maestre, et al., “High-field 1/f noise in hBN-encapsulated graphene transistors”, [Physical Review B 107 \(2023\), L161104](#)

## Communications orales

- “Growth of selfstanding hBN crystals”, C. Maestre, P. Steyer, B. Toury, V. Garnier, C. Journet, *colloque annuel du GDR Howdi*, à Porquerolles (France) du 8 au 12 mai 2023.
- “Synthesis of selfstanding hBN crystals via the Polymer Derived Ceramics route and applications”, C. Maestre, P. Steyer, B. Toury, V. Garnier, C. Journet, *Workshop “Graphene Flagship - Core 3”*, à Gran Canaria (Espagne) du 3 au 7 octobre 2022.
- “Growth of selfstanding hBN crystals : hunting for crystal defects and contamination” C. Maestre, P. Steyer, B. Toury, V. Garnier, C. Journet, *Graphene 2022*, à Aachen (Allemagne) du 5 au 8 juillet 2022.
- “Advances in the selfstanding hBN crystal synthesis via the PDC route”, C. Maestre, P. Steyer, B. Toury, V. Garnier, C. Journet, *colloque annuel du GDR Howdi*, à Dourdan (France) du 9 au 13 mai 2022.
- “Growth of selfstanding h-BN crystals: towards 2D nanosheets” C. Maestre, P. Steyer, B. Toury, V. Garnier, C. Journet, *Graphene 2021*, à Grenoble (France) du 26 au 29 octobre 2021.
- “hBN growth via PDCs assisted by HIP : towards the understanding of growth mechanisms”, C. Maestre, P. Steyer, B. Toury, V. Garnier, C. Journet, *Workshop “Graphene Flagship - Core 3”*, tenu en ligne du 8 au 11 février 2021.

# Liste des tableaux

1.1	Propriétés physiques de certaines phases du nitrure de bore [6]. . . . .	16
1.2	Détails expérimentaux de la synthèse solvothermale. . . . .	19
1.3	Récents avancées concernant la synthèse de films minces de hBN par CVD, rangées par ordre chronologique. . . . .	20
1.4	Conditions de synthèse du procédé HPHT. . . . .	23
1.5	Conditions de synthèse du procédé APHT. . . . .	25
1.6	Conditions de la synthèse duale PDC-HIP [74]. . . . .	32
1.7	Taille des cristaux de hBN obtenus par différents procédés. . . . .	35
2.1	Caractéristiques nominales du four HIP. . . . .	65
2.2	Paramètres usuels du système de cathodoluminescence. . . . .	73
3.1	Optimisation de la dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	80
3.2	Différentes compositions du système réactionnel [hBN + $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo étudiées. Les concentrations molaires sont exprimées par rapports aux espèces BN et $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	97
3.3	Comparaison des propriétés de CL de cristaux de hBN produits par différents systèmes réactionnels à 1800 °C/180 MPa/2h. . . . .	108
4.1	Paramètres du traitement thermique appliqué au système [20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti pour l'étude des mécanismes de la croissance cristalline. . . . .	126

# Liste des figures

1.1	Schéma des deux principales structures cristallines du nitrure de bore : (a) cBN; (b) hBN. Reproduit à partir de [2]. . . . .	14
1.2	Mailles cristallographiques des phases de BN avec hybridation $sp^2$ . [3] . . . . .	15
1.3	Schéma du procédé d'exfoliation mécanique d'un matériau 2D : (a) Pression du ruban adhésif sur le cristal source, entraînant l'adhésion d'une partie du cristal au ruban adhésif (b). (c) Le tampon ainsi créé est pressé sur le substrat cible. (d) Un feuillet est déposé sur le substrat cible et le tampon est retiré. Reproduit à partir de [18]. . . . .	17
1.4	Nombre de publications par année d'après le site <i>Web of Science</i> en utilisant les mots-clés "hBN", "h-BN" et "hexagonal boron nitride". . . . .	18
1.5	Nombre de publications comportant T. Taniguchi et/ou K. Watanabe dans la liste des co-auteurs par année, entre 1985 et 2019. Reproduit à partir de [71]. . . . .	21
1.6	Microscopie optique de cristaux de hBN synthétisés par différents procédés : (a) Cristal de hBN HPHT du laboratoire NIMS [72]; (b) Cristal de hBN APHT de KSU [73]; (c) Cristal de hBN PDC-HIP des laboratoires LMI-Mateis [74]. . . . .	21
1.7	Conditions de synthèse (durée, température, pression) des différents procédés de croissance de cristaux de hBN. Les détails expérimentaux et les références bibliographiques associées sont rassemblés dans les tableaux des sous-sections dédiées [1]. . . . .	22
1.8	Présentation du matériel utilisé par le procédé HPHT : (a) Photographie de T. Taniguchi en train d'introduire une cellule de croissance au sein de la presse hydraulique du NIMS [71]; (b) Schéma de la cellule de croissance après traitement thermique : (a) cristaux de cBN synthétisés, (b) solvant, (c) source de BN non dissoute et convertie en cBN, (d) creuset en Mo. Reproduit à partir de [84]. . . . .	24
1.9	Procédé de synthèse de cristaux de hBN APHT avec un solvant métallique soumis à un gradient de température : (a) Géométrie du four et de l'échantillon; (b) Traitement thermique appliqué : la température de la zone 1 est décrite par les flèches rouges (maintenue à 1600 °C), la température de la zone 2 est décrite par les flèches violettes (refroidie à 4 °C/h entre 1600 °C et 1400 °C). (c) Image de la surface du lingot de Fe-Cr de la zone 2 couvert de cristaux de hBN (détourés en vert). (d) Image d'un cristal de hBN arraché au lingot. Reproduit à partir de [101]. . . . .	26
1.10	Lingot de Ni-Cr solidifié et recouvert de hBN (transparent et brillant) après synthèse APHT. Reproduit à partir de [112]. . . . .	26
1.11	Schéma de principe de la voie PDC appliquée à la fabrication de hBN . . . . .	27
1.12	Spectres FTIR et les bandes associées aux vibrations des différentes liaisons chimiques de : (a) Borazine nouvellement synthétisée et (b) PBN polycondensée à 50 °C. (c) ATG de PBN polycondensée à 50 °C [3]. . . . .	28

1.13	Caractérisation optique de PBN après recuits à différentes températures : (a) Spectres FTIR de borazine initial (rouge) et du produit de son recuit à 1200 °C (noir); (c) Spectres Raman de PBN après différents recuits de 800 °C (noir) à 1200 °C (vert). [3] . . . . .	29
1.14	Diffractionogrammes enregistrés par DRX sur un substrat de titane enduit de PBN et recuit à 1200 °C avec différentes teneurs en Li <sub>3</sub> N [3]. . . . .	30
1.15	Analyse thermique de PBN + 5wt% Li <sub>3</sub> N pré-traité à 650 °C : ATG (bleu) et DSC (rouge) [116]. . . . .	30
1.16	Procédé de préparation du précurseur précéramique pour la synthèse de hBN . . . . .	31
1.17	a) Image MEB d'un empilement de cristaux micrométriques, une photo de la pastille entière en insert; b) Image MEB de la pastille vue en coupe transversale montrant des cristaux perpendiculaires à sa surface; c) Spectre Raman enregistré sur la pastille; d) Diffractionogrammes DRX enregistré sur la surface de la pastille (en haut) et sur sa tranche (en bas). Figure reprise de [117]. . . . .	31
1.18	Image de microscopie optique du fond du creuset BN en coupe, après céramisation de PBN additivé (dans le rectangle en pointillés) au HIP [116]. . . . .	33
1.19	Images MET d'un nanofeuillet exfolié de hBN : (a) Feuillet déposé sur une grille en cuivre recouverte de carbone troué et son cliché SAED en insert; (b) Zone repliée montrant l'empilement des plans atomiques, d'où est déduite la valeur de la distance interatomique selon <i>c</i> ; (c) Feuillet observé en haute résolution et sa transformée de Fourier en insert; (d) Image reconstruite par transformée de Fourier depuis (c) et le profil de la ligne jaune tracé en insert d'où sont déduites les valeurs des distances interatomiques dans les hexagones; (e) Structure hexagonale montrant les différentes distances interatomiques calculées à partir des clichés MET. Figure reproduite depuis [74]. . . . .	33
1.20	Mesures XPS avant (bleu) et après (rouge) ablation de la surface par pulvérisation d'ions Ar <sup>+</sup> [74]. . . . .	34
1.21	Taille des cristaux de hBN en fonction de leur température de synthèse, compilées à partir de la littérature. Les références associées sont rapportées dans les parties dédiées aux procédés respectifs [1] . . . . .	35
1.22	Évolution de (a) la taille latérale maximale et de (b) l'épaisseur maximale des cristaux de hBN produits par le procédé APHT (solvant Ni-Cr) en fonction de la température de maintien. La durée de maintien est fixée à 24h pour tous les échantillons sauf pour celui synthétisé à 1700 °C (seulement 6h). La vitesse de refroidissement est fixée à 2 °C/h. Reproduits à partir de [97]. . . . .	35
1.23	Évolution de (a) la taille latérale maximale et de (b) l'épaisseur maximale des cristaux de hBN produits par le procédé APHT (solvant Ni-Cr) en fonction du temps de maintien à 1500 °C. Le refroidissement est fixé à 2 °C/h. Reproduits à partir de [97]. . . . .	36
1.24	Distributions de surfaces d'une population de cristaux de hBN : (a) synthétisés à 1450 °C par le procédé APHT (Ni-Cr) avec différentes concentrations en carbone [109]; (b) synthétisés par le procédé dual PDC-SPS en fonction de la température [78]. . . . .	37

1.25	Comparaison des cristaux de hBN synthétisés par le procédé APHT après un maintien de 24h à 1500 °C et un refroidissement de (a) 10 °C/h, (b) 5 °C/h, (c) 2 °C/h. Reproduit à partir de [97]. . . . .	38
1.26	Cellule HPHT préparée pour la croissance de cBN avec germe. Reproduit à partir de [118]. . . . .	38
1.27	FWHM de l'émission Raman à 1366 cm <sup>-1</sup> associée au mode E <sub>2g</sub> de cristaux hBN et de films minces produits par CVD. L'échantillon indiqué LMI a été produit par le procédé dual PDC-SPS. Saint-Gobain et HQ Graphene indiquent des poudres de hBN commercial. Reproduit à partir de [119]. . . . .	40
1.28	Spectre de cathodoluminescence (10 K) entre 200 nm et 1000 nm d'un cristal de hBN HPHT. En dessous, l'image MEB d'une zone de l'échantillon (à droite) et sa cartographie de l'intensité du signal CL monochromatique à 215 nm (bleu), 227 nm (vert) et 303 nm (orange). Échelle : 1 µm. Reproduit à partir de [119]. . . . .	41
1.29	Spectres mesurés par spectroscopies Raman et CL (10 K) de différents échantillons de hBN. L'échelle d'intensité de CL est spécifique à chaque spectre et sa partie entre 200 nm et 230 nm a été augmentée x50 et x7 pour les échantillons LMI et Saint-Gobain respectivement, pour une meilleure représentation. Reproduit à partir de [119]. . . . .	41
1.30	Inhomogénéité spatiale des propriétés de CL (300 K) d'un cristal de hBN HPHT : spectres de CL enregistrés sur une zone présentant une contamination au carbone (analysée par SIMS) respectivement faible (courbe bleue) et plus élevée (courbe rouge). Reproduit à partir de [72]. . . . .	42
1.31	Spectres de PL (excitation à 4,27 eV) entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) (partie gauche, avant la marque ZPL1 à 4,1 eV) et spectres de PLE (partie droite) du pic le plus intense (à 3,89 eV) de différents échantillons de hBN. (a) Deux poudres de hBN commercial (K1 et A1); (b) Poudre A1 soumise à des recuits à 1900 °C/2min respectivement sous N <sub>2</sub> (échantillon nommé A2), Ar et sous vide; (c) Échantillon A2 soumis à des recuits à 900 °C/3h sous différentes atmosphères et sous vide (A3). Reproduit à partir de [124]. . . . .	43
1.32	Microphotographie de <i>striae</i> d'un cristal de hBN APHT. Reproduite à partir de [83]. . . . .	45
2.1	Enthalpie libre ( $G$ ) calculée en fonction de $T$ (à 1 bar), pour les phases solide (courbe bleue), liquide (courbe rouge) et gazeuse (courbe verte) du zinc. $T_f$ désigne sa température de fusion, $T_{\text{ébul}}$ sa température d'ébullition. Reproduit à partir de [144]. . . . .	51
2.2	Schéma simplifié de diagrammes de phases : (a) Cas de deux composés non miscibles; (b) Cas de deux composés miscibles. . . . .	53
2.3	Diagramme de phases d'un mélange binaire avec formation d'une solution liquide : description de la surfusion et de la sursaturation. . . . .	54
2.4	Bilan énergétique de la formation d'un germe sphérique de rayon $r$ : la contribution surfacique ( $\propto r^2$ ) positive est en compétition avec la contribution volumique ( $\propto r^3$ ) négative. Reproduit à partir de [144]. . . . .	56

2.5	Flocons de neige naturels observés par microscopie optique : (a) Flocon de neige présentant une morphologie hexagonale; (b) Flocon de neige présentant une morphologie dendritique. Reproduit à partir de [144]. . . . .	58
2.6	Illustration des différents défauts macroscopiques pouvant apparaître lors du procédé de croissance cristalline en solution. Reproduit à partir de [145]. . . . .	59
2.7	Schéma du montage de synthèse de borazine. . . . .	61
2.8	Four à tube (alumine) environnemental utilisé pour les traitements thermiques à pression atmosphérique jusqu'à 1400 °C. . . . .	63
2.9	Géométrie des creusets destinés à la synthèse dans les conditions HIP selon le matériau utilisé : (a) BN fritté; (b) Molybdène. Les cotes sont exprimées en mm. . . . .	64
2.10	Photographies d'éléments du four HIP : (a) Vue de l'extérieur de l'équipement HIP; (b) Élément chauffant en graphite. . . . .	65
2.11	Modélisation de la distribution de température dans le réacteur HIP à l'état stationnaire. Reproduit à partir de [148]. . . . .	66
2.12	Évolution temporelle de (a) la température et de (b) la pression lors d'un traitement thermique HIP. Les consignes sont représentées par une courbe rouge, les valeurs mesurées par une courbe bleue. . . . .	67
2.13	Vitesse de refroidissement (naturel) de l'enceinte HIP, calculée à partir de la mesure de température par le thermocouple de contrôle (intervalle de 10 s), en fonction de la température. . . . .	67
2.14	Analyse d'images pour la mesure de distribution de tailles : (a) Image brute de microscopie optique numérique obtenue par cartographie à grande échelle; (b) Exemple d'un cristal transparent mal analysé : les zones 1 et 2 détournées en rouge indiquent les zones analysées comme un cristal indépendant, la zone non détournée n'est pas comptabilisée par l'analyse d'image. . . . .	69
2.15	Exemple d'une distribution de tailles mesurée par analyse d'images et représentée par des histogrammes : (a) Histogramme de la distribution; (b) Histogramme pondéré par la surface. Les pointillés noirs représentent la moyenne pondérée de la distribution. . . . .	69
2.16	Schéma du montage expérimental de cathodoluminescence. . . . .	72
2.17	Fonction de correction appliquée aux mesures de CL. . . . .	73
3.1	Diffractogramme DRX du mélange PBN55 + 36 wt% Li <sub>3</sub> N soumis à un pré-traitement de stabilisation à 650 °C pendant 2h sous atmosphère inerte. Le large pic visible à 24° correspond au signal du polymère Kapton, utilisé pour isoler la poudre de l'environnement ambiant. . . . .	77
3.2	Images MEB de grains représentatifs du précurseur précéramique composé de 30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : (a) grain micrométrique ; (b) grain présentant une taille latérale de plusieurs dizaines de microns. Les deux composés sont indissociables. . . . .	77
3.3	Observation d'un morceau de lingot clivé : (a) par loupe binoculaire et (b) par MEB. (c) Une des ses facettes localement recouverte. . . . .	78

3.4	DRX du lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP et réduit en poudre, les pics non indexés correspondent à des espèces de type $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ . . . . .	79
3.5	Produit de la dissolution d'un lingot obtenu par PDC-HIP : (a) Microscopie optique d'un cristal de hBN millimétrique; (b) Diffractogramme enregistré par DRX sur (a), en échelle logarithmique. Posé à plat, ce cristal diffracte uniquement dans les directions (002) et (004). Les pics non indexés sont attribués à des espèces type $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ . . . . .	80
3.6	Mesures ATG (en bleu, wt%) et DSC (en rouge, $\text{W.g}^{-1}$ ) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ entre 700 °C et 1500 °C. . . . .	81
3.7	Superposition des diffractogrammes normalisés de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ entre 20 °C et 2300 °C à 480 MPa. . . . .	82
3.8	Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ enregistré à température ambiante et 480 MPa. . . . .	83
3.9	Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ enregistré à 635 °C et 480 MPa. . . . .	83
3.10	Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ enregistré à 940 °C et 480 MPa. . . . .	84
3.11	Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ enregistré à 480 MPa, (a) 1200 °C et (b) 1800 °C. Les pics observés sont attribués à hBN. . . . .	84
3.12	Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ enregistré à 2300 °C et 480 MPa. Seuls deux pics associés à hBN sont détectés. . . . .	85
3.13	Diagramme de phases du système $\text{Li}_3\text{N-BN}$ à HPHT [106], annoté et extrapolé (segment vert) jusqu'à 1800 °C (2073 K). La ligne rouge en pointillés indique la composition du mélange d'intérêt 30 wt% PBN + 70 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , adaptée au système $\text{Li}_3\text{N-BN}$ en concentration molaire. . . . .	85
3.14	DRX de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ synthétisé à partir de hBN commercial + $\text{Li}_3\text{N}$ . . . . .	87
3.15	Images MEB de la poudre de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ : (a) Amas de grains de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ; (b) hBN résiduel entouré de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	88
3.16	Analyse thermique de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ seul entre 600 °C et 1500 °C. La mesure par ATG est représentée en bleu, par DSC en rouge. . . . .	88
3.17	Diffractogramme de DRX du produit de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ après traitement thermique à pression atmosphérique pendant 4h à 1200 °C. . . . .	90
3.18	Diffractogramme de DRX du produit de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ après traitement thermique à pression atmosphérique pendant 4h à 1300 °C. . . . .	90
3.19	Produit du traitement thermique HIP du système $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$ : (a) diffratogramme de DRX de l'échantillon; (b) microscopie optique d'un cristal obtenu après dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	92
3.20	Échantillon produit par traitement thermique HIP du système $[\text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ . (a) Vue à la loupe binoculaire de sa microstructure interne. (b) Diffractogramme de DRX enregistré sur de la poudre issue de son broyage. . . . .	93

3.21	Produits du traitement thermique à 1800 °C/ <b>10 MPa</b> /2h du système [Li <sub>3</sub> N]BN. (a) Photographie de l'extérieur du creuset BN; (b) Microscopie optique d'un cristal de hBN après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	95
3.22	Microscopie optique d'un cristal de hBN produit par le système [Li <sub>3</sub> N]BN à 1800 °C/ <b>50 MPa</b> /2h, observé après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	96
3.23	Images MEB de (a) système [40 wt% hBN + 60 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo traité thermiquement à 1800 °C/50 MPa/2h et de (b) poudre commerciale de hBN. (c) Diffractogramme DRX de (a). . . . .	97
3.24	Diffractogramme de DRX enregistré sur l'échantillon issu du système [10 wt% hBN + 90 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo après traitement thermique à 1800 °C/50 MPa/2h. . . . .	98
3.25	Microscopie optique de cristaux produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo lors du traitement thermique 1800 °C/50 MPa/2h, après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	99
3.26	Cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-serti à 1800 °C/50 MPa/2h, observé par microscopie optique après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	100
3.27	Mesure de spectroscopie Raman d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo à 1800 °C/50 MPa/2h après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . Le pic E <sub>2g</sub> de hBN est décrit par une fonction lorentzienne. L'algorithme d'ajustement ( <i>fit</i> en anglais) indique que ce pic est centré à 1366cm <sup>-1</sup> avec une valeur de FWHM égale à 7,7 cm <sup>-1</sup> . . . . .	101
3.28	Spectres de CL de deux cristaux de hBN produits par les systèmes (a) [30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]BN et (b) [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . La mesure est réalisée à température ambiante, sur l'intégralité de la surface d'un cristal et sans résolution spatiale. . . . .	102
3.29	Variation temporelle des propriétés de CL sous irradiation par des électrons d'un cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : (a) Superposition des spectres de CL mesurés à 5 s d'intervalle entre (c) 0 s (bleu) et (d) 220 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'exposition au faisceau d'électrons. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a). . . . .	103
3.30	Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par un faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]BN à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : (a) Superposition des spectres enregistrés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 150 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a). . . . .	104

3.31	Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par un faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-serti à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : (a) Superposition des spectres mesurés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 300 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'exposition. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).	105
3.32	Cristal de hBN produit par le système [20 wt% PBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> (P)BN <sub>2</sub> ]Mo-serti à 1800 °C/50 MPa/2h observé par microscopie optique après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> .	107
3.33	Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% PBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> (P)BN <sub>2</sub> ]Mo-serti à 1800 °C/50 MPa/2h : (a) Superposition des spectres mesurés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 360 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'exposition. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).	107
3.34	(a) Spectres de CL à température ambiante des cristaux HPHT, APHT et PDC-HIP. (b) Décroissance temporelle de l'intensité du signal intrinsèque à 215 nm. Résolution temporelle : 100 ps. Reproduit à partir de [153].	109
4.1	(a) Schéma de la géométrie en strates préparée à partir du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo. (b) Photographie par loupe binoculaire du lingot d'un tel échantillon produit par un chauffage rapide jusqu'à 1800 °C/50 MPa et instantanément refroidi.	115
4.2	Microscopie optique d'un cristal issu de la strate supérieure d'un échantillon préparé selon la géométrie en strates après un chauffage HIP jusqu'à 1800 °C/50 MPa instantanément refroidi.	116
4.3	(a) Lingot de l'échantillon préparé selon la géométrie en strates obtenu après un traitement thermique de 2h à 1800 °C; (b) Schéma de la dissolution d'une strate de hBN par Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : mécanisme postulé à partir des résultats discutés dans le texte.	117
4.4	Images MEB de cristaux de hBN présentant des morphologies dendritiques : (a) Morphologie présentant des dendrites séparées; (b) Morphologie présentant des dendrites intégrées au volume du cristal. Le scotch carbone support est visible sur la partie droite des clichés.	118
4.5	(a,b) Microscopie optique après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> de deux cristaux produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-serti à 1600 °C/50 MPa/2h présentant des dendrites; (c,d) Clichés MEB à deux grossissements d'un même cristal clivé dans le plan d'une dendrite de hBN (zone 1), apparaissant par endroit remplie d'un matériau différent (zone 2). (e,f) Spectres EDX mesurés sur les zones 1 et 2 de (d).	119

4.6	Observations MEB d'un cristal clivé : (a) Surface de hBN plane et sans défaut à grande échelle; (b) Défaut de croissance incomplète; (c) Inclusion de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ (indiqué par une flèche rouge) au sein d'un cristal de hBN clivé. (d) Spectre EDX mesuré sur la zone (c).	121
4.7	Coupes issues du volume de tomographie X d'un morceau du lingot produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/2h/50 MPa. (a) Coupe horizontale; (b) Coupe verticale, le profil des niveaux de gris le long de la petite ligne en pointillés blancs (entourée d'un cercle blanc) est tracé en insert. Les lignes en gris clair correspondent aux cristaux de hBN, la couleur grise foncée à la matrice de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ et le noir indique le vide. Les zones entourées par des ovales de couleur sont discutées dans le texte.	122
4.8	Blocs facettés issus du lingot produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/2h/50 MPa, observés par MEB. (a) Cliché à faible grossissement révélant deux surfaces constituées de hBN. (b) Faciès de rupture.	124
4.9	Évolution des surfaces de populations de cristaux de hBN produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti en fonction de la température de traitement thermique. (a) Histogrammes pondérés des distributions de surfaces. La taille de l'échantillon statistique (en insert) dépend principalement de la préparation d'échantillon. (b) Évolution de la surface moyenne.	127
4.10	Évolution des surfaces des cristaux de hBN au sein d'un échantillon [20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti traité à 1500 °C pendant des durées variables. (a) Histogrammes pondérés des distributions de surfaces. La taille de l'échantillon statistique (en insert) dépend principalement de la préparation d'échantillon. (b) Évolution de la surface moyenne en fonction de la durée de traitement.	128
4.11	Schéma des mécanismes réactionnels impliqués dans la croissance cristalline de hBN à partir du système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN, selon les hypothèses discutées dans le texte : (a) Hypothèse de la nucléation homogène; (b) Hypothèse de la nucléation hétérogène.	130
4.12	Microscopie optique d'un cristal issu de l'échantillon [20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité à 1800 °C/2h et refroidi lentement (-3 °C/min).	131
4.13	Diffractogramme mesuré par DRX sur le lingot produit par le système [11 wt% hBN + 89 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité à 1800 °C/50 MPa/2h et soumis à un refroidissement lent (-3 °C/min).	132
4.14	Schéma du mécanisme réactionnel à l'origine de la croissance de hBN à partir du système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN lors d'un traitement thermique en conditions HIP.	134
4.15	Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [20 wt% PBN + 80 wt% $\text{Li}_3(\text{P})\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/180 MPa/2h et refroidi lentement (-3 °C/min) : (a) Superposition des spectres enregistrés à 20 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre (c) 0 s (bleu) et (d) 360 s (noir). Le dégradé de couleur traduit la durée d'irradiation. (b) Évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm extrait des spectres de (a).	135

4.16	Spectres de cathodoluminescence de cristaux de hBN produits à partir du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-Serti à différentes température et influence de l'exposition au faisceau d'électrons : cristal synthétisé à 1500 °C (a) avant irradiation prolongée et (b) après 2 min d'irradiation; cristal synthétisé à 1600 °C (c) avant irradiation prolongée et (d) après 5 min d'irradiation. . . . .	136
4.17	Propriétés de cathodoluminescence de cristaux de hBN produits à partir du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-Serti à 1500 °C avec un temps de palier variable et influence de l'exposition au faisceau d'électrons : cristal synthétisé avec un maintien de 10 min à 1500 °C (a) avant irradiation prolongée et (b) après 7 min 40s d'irradiation; cristal synthétisé avec un maintien de 8h à 1500 °C (c) avant irradiation prolongée et (d) après 12 min d'irradiation. . . . .	137
5.1	Condensateur Au-hBN-Au : (a) Microphotographie d'un dispositif; (b) Schéma de l'empilement vertical. Reproduit à partir de [12]. . . . .	143
5.2	Mesure de la constante diélectrique de hBN $\epsilon_{  }$ à partir d'une série de 41 condensateurs de capacité $C$ , d'épaisseur variant de 6 nm à 98 nm et de dimensions latérales $L \times W = 10 \mu m \times 10 \mu m$ . Les dispositifs repérés par des symboles noirs sont considérés défectueux à cause de défauts à l'interface électrode/hBN générés lors de la fabrication (trop grande rugosité, présence de poussière ou de bulle...). Un échantillon de 27 dispositifs (17 HPHT (carré rouge) et 10 PDC-HIP (cercle bleu)) suit la formule du condensateur plan $C = \epsilon_{  }\epsilon_0 LW/(d + \epsilon_{  }\delta)$ , où $\delta \approx 1 \text{ nm}$ correspond à la contribution de la rugosité de l'électrode en or $2\delta$ (mesuré en AFM). La valeur de la constante diélectrique estimée à partir de cet échantillon est $\epsilon_{  } = 3,4 \pm 0,2$ . Reproduit à partir de [12]. . . . .	144
5.3	Mesures du courant à travers des condensateurs (taille latérale $10 \times 10 \mu m$ ) préparés à partir de BNNS issus de cristaux de hBN produits par le procédé HPHT (lignes/symboles rouges) et par la synthèse duale PDC-HIP (lignes/symboles bleus), en fonction de la tension appliquée, dans un régime proche de la rupture diélectrique. L'épaisseur des BNNS est indiquée en insert. (a) Croissance exponentielle du courant de fuite à forte tension (et à température ambiante). La caractéristique bipolaire sur une plus large gamme de densité de courant est tracée en insert. (b) Tracé de Poole-Frenkel $J/E = f(\sqrt{E})$ à fort champ électrique. L'insert montre la dépendance en température du courant de rupture, attestant de l'effet de Poole-Frenkel. Les BNNS présentent une résistance à la rupture diélectrique maximale partagée par 4 BNNS HPHT et 1 BNNS PDC-HIP. 2 BNNS PDC-HIP (triangles bleus pointant vers le haut et le bas) présentent une résistance à la rupture diélectrique plus faible. Reproduit à partir de [12]. . . . .	146
5.4	Hétérostructure de graphène encapsulé entre deux BNNS sur une électrode en or déposée sur SiO <sub>2</sub> : (a) cliché de microscopie optique de l'empilement; (b) cartographie de l'intensité Raman du pic 2D du graphène, superposée à l'image de microscopie optique. . . . .	149

5.5	Transistor au graphène encapsulé dans hBN : (a) Microphotographie du transistor (dimensions du canal : $L \times W = 9 \mu m \times 9 \mu m$ ). La ligne ondulée visible à l'extrémité des électrodes est destinée à réduire leur résistance de contact. (b) Schéma de l'empilement du G-FET. . . . .	150
5.6	Caractéristique électrique d'un G-FET mesurée en régime continu. (a) Résistance entre les électrodes de drain et de source $R_{ds} = V_{ds}/I_{ds}$ en fonction de la tension de grille appliquée $V_g$ . Les valeurs mesurées sont représentées en orange, celles de leur ajustement par l'équation 5.2 sont représentées par la courbe bleue. (b) Densité de courant drain-source en fonction de la tension du canal $J_{ds} = f(V_{ch})$ et de la tension de grille $V_g$ . Une correction destinée à soustraire la contribution des résistances de contact a été appliquée. L'augmentation linéaire de $J_{ds}$ initiale indique le régime de conduction ohmique du feuillet de graphène dépendant de $V_g$ . Le régime de conduction indépendant de $V_g$ à forte tension indique un régime de conduction par effet tunnel Zener-Klein [178]. . . . .	151

Version corrigée finale du 24 Octobre 2023.

