



**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. Chimie. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10108 . tel-04275333v2

**HAL Id: tel-04275333**

**<https://theses.hal.science/tel-04275333v2>**

Submitted on 29 Apr 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE de DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1**

**Ecole Doctorale N° 206**

**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 :

VELAZQUEZ Matias

Rapporteur

Directeur de Recherche CNRS, SIMaP, UGA

Grenoble VIGNAUD Dominique

Rapporteur

Chargé de recherche CNRS, IEMN, Université

de Lille LOISEAU Annick

Examinatrice

Directrice de recherche ONERA, LEM, ONERA

DUJARDIN Christophe

Président, Examineur

Professeur des Universités, ILM, UCBL

JOURNET Catherine

Directrice de these

Professeur des Universités, LMI, UCBL

GARNIER Vincent

Co-Directeur de these

Maître de Conférences, MatéIS, INSA de Lyon

TOURY Bérengère

Invitée

Maître de Conférences, LMI, UCBL

STEYER Philippe

Invite

Professeur des Universités, MatéIS, INSA de

Lyon

*“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)

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>18</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>23</b>
1.1 Présentation du nitrure de bore	24
1.1.1 Généralités sur le nitrure de bore	24
1.1.2 hBN 2D et ses applications	27
1.2 Synthèse de hBN	29
1.2.1 Méthodes de croissance à "basse température"	29
1.2.2 Dépôt de films minces	30
1.2.3 Méthodes de croissance à haute température	31
1.2.4 La pyrolyse de borazine pour la synthèse de hBN (PDC)	39
1.2.5 Optimisation de la taille des cristaux	48
1.3 Défauts et impuretés de hBN	54
1.3.1 Méthodes de caractérisation optique appliquées à hBN	54
1.3.2 Formation de défauts ponctuels dans les cristaux de hBN	60
1.3.3 <i>Striae</i> et défauts linéaires des cristaux de hBN	62
Conclusion	63
<b>2 Outils expérimentaux</b>	<b>75</b>
2.1 Introduction à la croissance cristalline en solution	77
2.1.1 Thermodynamique et équilibres de phases	77
2.1.2 Nucléation et croissance	82
2.1.3 Les paramètres clés du procédé de croissance cristalline	87
2.2 Préparation des échantillons	88
2.2.1 Préparation de polyborazilène (PBN)	88
2.2.2 Préparation d'échantillon	90
2.3 Traitement thermique de synthèse	92
2.3.1 Présentation du four HIP	92
2.3.2 Paramètres de contrôle et régulation	94
2.4 Méthodes de caractérisation	96
2.4.1 Séparation des cristaux pour caractérisation individuelle	96
2.4.2 Mesure des distributions statistiques par analyse d'images	97
2.4.3 Techniques d'imagerie et de caractérisation micro-structurale	99
2.4.4 Analyses chimiques, thermiques et structurales	99
2.4.5 Suivi réactionnel in situ en conditions HPHT	100
2.4.6 Cathodoluminescence	100
Conclusion	102

<b>3</b>	<b>Vers un système réactionnel maîtrisé</b>	<b>105</b>
3.1	Étude d'un échantillon préparé par synthèse duale PDC-HIP . . . . .	106
3.1.1	Caractérisation du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP	106
3.1.2	Caractérisation du lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP . . . . .	108
3.1.3	Analyse thermique du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP . . . . .	111
3.1.4	Suivi réactionnel in situ de l'évolution thermomécanique du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP . . . . .	113
3.2	Étude de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> à haute température et à pression atmosphérique . . . . .	118
3.2.1	Synthèse de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	118
3.2.2	Analyse thermique de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	119
3.2.3	Analyse des résidus de traitements thermiques de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	121
3.2.4	Conclusion partielle sur le rôle de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> dans la formation de hBN . . . . .	123
3.3	Étude du système Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> -BN en conditions HIP . . . . .	124
3.3.1	Étude du comportement de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> en conditions HIP . . . . .	124
3.3.2	Influence de la pression sur le système Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> -BN en conditions HIP . . . . .	127
3.3.3	Vers un système fermé permettant la maîtrise des réactions au sein du système Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> -BN en conditions HIP . . . . .	129
3.4	Comparaison des propriétés optiques des cristaux de hBN . . . . .	135
3.4.1	Étude de la réponse Raman des cristaux de hBN . . . . .	135
3.4.2	Rôle d'une éventuelle contamination environnementale sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN . . . . .	136
3.4.3	Influence de la composition du système réactionnel sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN . . . . .	142
3.4.4	Vers la quantification des défauts de hBN . . . . .	144
	Conclusion . . . . .	146
<b>4</b>	<b>Mécanismes de la croissance cristalline en solution</b>	<b>149</b>
4.1	Morphologies témoignant d'une croissance cristalline en solution . . . . .	150
4.1.1	Preuve de la dissolution de hBN . . . . .	150
4.1.2	Observation de phénomènes dendritiques et d'autres défauts de croissance	154
4.1.3	Microstructure d'un lingot . . . . .	158
4.2	Étude de la croissance en solution des cristaux de hBN . . . . .	164
4.2.1	Influence de la température . . . . .	164
4.2.2	Influence du temps de maintien à haute température . . . . .	166
4.2.3	Vers un contrôle de la densité de nucléation . . . . .	170
4.2.4	Conclusion sur la croissance de hBN en solution . . . . .	171
4.3	Étude de l'influence des conditions de synthèse de cristaux de hBN sur leurs propriétés de luminescence . . . . .	173
4.3.1	Effet de la vitesse de refroidissement . . . . .	174

4.3.2	Origine thermique des défauts impliqués dans la luminescence de hBN . . .	175
	Conclusion . . . . .	178
<b>5</b>	<b>Applications de hBN pour l'électronique et l'optoélectronique</b>	<b>181</b>
5.1	Dispositifs électroniques préparés à partir de hBN . . . . .	182
5.1.1	Propriétés diélectriques de BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP . . .	183
5.1.2	Transistor au graphène à haute mobilité encapsulé par hBN issu du sys- tème [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo . . . . .	189
5.2	Article : From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures . . . . .	194
	Conclusion . . . . .	206
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>209</b>

# Liste des tableaux

1.1	Propriétés physiques de certaines phases du nitrure de bore [7]. . . . .	26
1.2	Détails expérimentaux de la synthèse solvothermale. . . . .	30
1.3	Récents avancées concernant la synthèse de films minces de hBN par CVD, rangées par ordre chronologique. . . . .	31
1.4	Paramètres du procédé HPHT. . . . .	36
1.5	Paramètres du procédé APHT. . . . .	37
1.6	Conditions de synthèse HIP [74] . . . . .	46
1.7	Taille des cristaux de hBN obtenus par différents procédés. . . . .	49
2.1	Caractéristiques nominales du four HIP. . . . .	93
2.2	Paramètres usuels du système de cathodoluminescence. . . . .	102
3.1	Optimisation de la dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	110
3.2	Paramètres de procédé HIP propres au chapitre. . . . .	124
3.3	Compositions du système réactionnel $[\text{hBN} + \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ étudiées. Les concen- trations molaires sont exprimées par rapports aux espèces BN et $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	130
3.4	Comparaison des propriétés de CL de cristaux de hBN produits par différents systèmes réactionnels à $1800^\circ\text{C}/180\text{ MPa}/2\text{h}$ . . . . .	144
4.1	Paramètres du traitement thermique appliqué au système $[20\text{ wt}\% \text{ hBN} + 80\text{ wt}\%$ $\text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ -serti pour l'étude des mécanismes de la croissance cristalline. . . . .	165

# Liste des figures

1.1	Schéma des deux principales structures cristallines du nitrure de bore : (a) cBN; (b) hBN. Reproduit à partir de [2]. . . . .	24
1.2	Mailles cristallographiques des phases de BN avec hybridation $sp^2$ . [3] . . . . .	25
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]. . . . .	27
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". . . . .	28
1.5	Nombre de publications comportant T. Taniguchi et/ou K. Watanabe dans la liste des co-auteurs par années, entre 1985 et 2019. Reproduit à partir de [71]. . . . .	32
1.6	Microscopie optique de cristaux de hBN millimétriques synthétisés par les différents procédés majeurs : (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]. . . . .	32
1.7	Paramètres de procédé (durée, température, pression) utilisés par différents groupes de recherche pour la synthèse de cristaux de hBN. Les détails expérimentaux et les références bibliographiques associés sont rassemblés dans les tableaux des sous-sections dédiées. [1] . . . . .	33
1.8	Présentation du matériel utilisé par le procédé HPHT : (a) Photographie 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 : <b>(a)</b> cristaux de cBN synthétisés, <b>(b)</b> solvant, <b>(c)</b> source de BN non dissoute et convertie en cBN, <b>(d)</b> creuset en Mo. Reproduit à partir de [86]. . . . .	35
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 de 1600 °C à 1400 °C à 4 °C/h). (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 [104]. . . . .	38
1.10	Lingot de Ni-Cr solidifié et recouvert de hBN (transparent et brillant) après synthèse APHT. Reproduit à partir de [114]. . . . .	39
1.11	Schéma de principe de la voie PDC appliquée à la fabrication de hBN . . . . .	40



1.12 Spectres FTIR et les bandes associées aux vibrations des différentes liaisons chimiques : (a) Borazine nouvellement synthétisée; (b) PBN polycondensée à 50 °C. [3] . . . . .	40
1.13 ATG de PBN après une étape de polycondensation à 50 °C [3] . . . . .	41
1.14 Spectres FTIR et Raman de PBN après recuits à différentes températures [3] . . . . .	42
1.15 Diffractogrammes enregistrés par DRX sur un substrat de titane enduit de PBN et recuit à 1200 °C avec différents ajouts de Li <sub>3</sub> N [3]. . . . .	43
1.16 Analyse thermique de PBN + 5wt% Li <sub>3</sub> N pré-traité à 650 °C : ATG (bleu) et DSC (rouge) [118]. . . . .	44
1.17 Procédé de préparation du mélange précurseur PDC . . . . .	44
1.18 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 enregistré sur la surface de la pastille (en haut) et sur sa tranche (en bas). Figure reprise de [119]. . . . .	45
1.19 Image de microscopie optique du fond du creuset BN en coupe, après céramisation de PBN additivé (dans le rectangle en pointillés) au HIP. [118] . . . . .	46
1.20 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 c; (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]. . . . .	47
1.21 Mesures XPS avant (bleu) et après (rouge) ablation de la surface par pulvérisation d'ions Ar <sup>+</sup> . [74] . . . . .	48
1.22 Tailles 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] . . . . .	49
1.23 Évolution de la (a) 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 [100]. . . . .	50
1.24 Évolution de la (a) 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 [100]. . . . .	51

1.25	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 [111]; (b) synthétisés par la voie PDC combinée au SPS en fonction de la température. [78]. . . . .	52
1.26	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 [100]. . . . .	53
1.27	Cellule HPHT préparée pour la croissance de cBN avec germe. Reproduit à partir de [120]. . . . .	53
1.28	Valeurs de FWHM de l'émission Raman à 1366 cm <sup>-1</sup> associée au mode E <sub>2g</sub> de hBN mesurée sur des films minces produits par CVD et sur des cristaux. L'échantillon indiqué LMI a été obtenu par le procédé dual PDC-SPS. Saint-Gobain et HQ Graphene indiquent des poudres de hBN commercial. Reproduit à partir de [121].	55
1.29	Spectre de cathodoluminescence (10 K) entre 200 nm et 1000 nm mesuré sur 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 [121]. . . . .	56
1.30	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 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 [121]. . . . .	57
1.31	Spectres de CL (300 K) d'un cristal de hBN HPHT à deux positions différentes : le spectre rouge est mesuré sur une zone présentant une contamination au carbone mesurée supérieure à celle de la zone où a été mesuré le spectre bleu. Reproduit à partir de [72]. . . . .	58
1.32	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 [126]. . . . .	59
1.33	Microphotographie de <i>striae</i> d'un cristal de hBN APHT. Reproduit à partir de [83]. . . . .	63

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 [2]. . . . .	79
2.2	Schéma simplifié de diagrammes de phases : (a) cas de deux composés non miscibles; (b) cas deux composés miscibles. . . . .	80
2.3	Diagramme de phases d'un mélange binaire avec formation d'une solution liquide : description de la surfusion et de la sursaturation . . . . .	81
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 [2]. . . . .	83
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 [2]. . . . .	86
2.6	Illustration des différents défauts macroscopiques pouvant apparaître lors du procédé de croissance cristalline en solution. Reproduit à partir de [3]. . . . .	87
2.7	Schéma du montage de synthèse de borazine. . . . .	89
2.8	Four à tube (alumine) environnemental utilisé pour les traitements thermiques à pression atmosphérique jusqu'à 1400 °C. . . . .	91
2.9	Géométrie des creusets destinés à la synthèse dans les conditions HIP selon le matériau utilisé : (a) BN fritté; (b) Molybdène. Les côtes sont exprimées en mm. . . . .	92
2.10	Photographies d'éléments du four HIP : (a) Vue de l'extérieur de l'équipement HIP; (b) Élément chauffant en graphite. . . . .	94
2.11	Modélisation de la distribution de température dans le réacteur HIP à l'état stationnaire. Reproduit à partir de [8]. . . . .	94
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. . . . .	95
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. . . . .	96
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 indique les zones analysées comme un cristal indépendant, la zone non détournée n'est pas comptabilisée par l'analyse d'image. . . . .	97
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) de la distribution. Les pointillés noirs représentent la moyenne pondérée de la distribution. . . . .	98

2.16	Schéma du montage expérimental de cathodoluminescence. . . . .	101
2.17	Inverse de la fonction de transfert mesurée du système expérimental de CL. . . . .	102
3.1	Diffractionogramme 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. . . . .	107
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. . . . .	108
3.3	Observation d'un morceau de lingot clivé : (a) par loupe binoculaire et (b) par MEB. (c) Une des ses facettes localement recouverte. . . . .	109
3.4	DRX de l'échantillon obtenu par PDC-HIP réduit en poudre, les pics non indexés correspondent à des espèces de type Li <sub>x</sub> B <sub>y</sub> O <sub>z</sub> . . . . .	110
3.5	Microscopie optique d'un cristal de hBN millimétrique produit par la synthèse duale PDC-HIP. . . . .	111
3.6	Mesures ATG (en bleu, wt%) et DSC (en rouge, W.g <sup>-1</sup> ) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> entre 700 °C et 1500 °C. . . . .	112
3.7	Diffractionogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> enregistré à température ambiante et 480 MPa. . . . .	114
3.8	Diffractionogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> enregistré à 635 °C et 480 MPa. . . . .	114
3.9	Diffractionogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> enregistré à 940 °C et 480 MPa. . . . .	115
3.10	Diffractionogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> enregistré à 480 MPa, (a) 1200 °C et (b) 1800 °C. Les pics observés sont attribués à hBN. . . . .	115
3.11	Diffractionogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> enregistré à 2300 °C et 480 MPa. . . . .	116
3.12	Diagramme de phases du système Li <sub>3</sub> N-BN à HPHT [7], annoté et extrapolé (segment vert) jusqu'à 1800 °C (2073 K). . . . .	117
3.13	DRX de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> synthétisé à partir de hBN commercial + Li <sub>3</sub> N. . . . .	119
3.14	Images MEB des grains de la poudre de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : (a) Amas de grains de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ; (b) hBN résiduel entouré de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	119
3.15	Analyse thermique de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> seul entre 600 °C et 1500 °C. La mesure par ATG est représentée en bleu, par DSC en rouge. . . . .	120
3.16	Diffractionogrammes de DRX du produit de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> après traitement thermique à pression atmosphérique pendant 4h à (a) 1200 °C et (b) 1300 °C. . . . .	122
3.17	Produit du traitement thermique HIP du système [Li <sub>3</sub> N]BN : (a) diffractionogramme de DRX de l'échantillon réduit en poudre; (b) microscopie optique d'un cristal obtenu après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	125

3.18	Échantillon produit par traitement thermique en 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. . . . .	126
3.19	Produits du traitement thermique du système $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$ à $1800\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ MPa}/2\text{h}$ . (a) Photographie du creuset BN; (b) Microscopie optique d'un cristal de hBN après dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	128
3.20	Microscopie optique d'un cristal de hBN produit par le système $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$ à $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ , observé après dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	129
3.21	Images MEB de (a) système $[40\text{ wt}\% \text{hBN} + 60\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ traité thermiquement à $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ ; (b) poudre de hBN commercial. (c) Diffractogramme enregistré par DRX sur la poudre de (a). . . . .	131
3.22	Diffractogramme de DRX enregistré sur l'échantillon issu du système $[10\text{ wt}\% \text{hBN} + 90\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ après traitement thermique à $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ . . . . .	132
3.23	Cristaux produits par le système $[20\text{ wt}\% \text{hBN} + 80\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ lors du traitement thermique $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ , observés au microscope optique après dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	133
3.24	Cristal produit par le système $[20\text{ wt}\% \text{hBN} + 80\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ -serti à $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ , observé par microscopie optique après dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . . . . .	134
3.25	Mesure de spectroscopie Raman d'un cristal produit par le système $[20\text{ wt}\% \text{hBN} + 80\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ à $1800\text{ }^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ , enregistrée après dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le pic $E_{2g}$ de hBN apparaît centré à $1366\text{cm}^{-1}$ et son <i>fit</i> indique une FWHM de $7,7\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	136
3.26	Spectres de CL mesurés sur deux cristaux de hBN produits par les systèmes (a) $[30\text{ wt}\% \text{PBN} + 70\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{BN}$ et (b) $[20\text{ wt}\% \text{hBN} + 80\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ à $1800\text{ }^\circ\text{C}/180\text{ MPa}/2\text{h}$ , 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. . . . .	137
3.27	Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par des électrons d'un cristal produit par le système $[20\text{ wt}\% \text{hBN} + 80\text{ wt}\% \text{Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ à $1800\text{ }^\circ\text{C}/180\text{ MPa}/2\text{h}$ , après dissolution de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ : (a) Superposition des spectres de CL mesurés à 5 s d'intervalle entre 0 s (bleu) (c) et 220 s (noir) (d). 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). . . . .	138

3.28	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 [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 mesurés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre 0 s (bleu) (a) et 150 s (noir) (d). 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).	139
3.29	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% 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 0 s (bleu) (c) et 300 s (noir) (d). 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).	141
3.30	Cristal 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> .	142
3.31	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, 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 0 s (bleu) (c) et 360 s (noir) (d). 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).	143
3.32	(a) Spectre de CL mesuré à température ambiante sur des cristaux HPHT, APHT et PDC-HIP (système [30 wt% PBN + 70 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]BN). (b) Décroissance temporelle de l'intensité du signal intrinsèque à 215 nm. Reproduit à partir de [19].	145
4.1	(a) Schéma d'un échantillon préparé selon une géométrie en strates à partir du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo. (b) Observation par loupe binoculaire du lingot d'un tel échantillon obtenu après un chauffage rapide jusqu'à 1800 °C/50 MPa directement suivi d'une trempe.	151
4.2	Microscopie optique d'un cristal issu d'un échantillon préparé selon la géométrie en strates traité thermiquement par un chauffage rapide jusqu'à 1800 °C/50 MPa directement suivi d'une trempe.	152
4.3	(a) Lingot de l'échantillon préparé selon la géométrie en strates, obtenu après un traitement thermique de 2h à 1800 °C et observé à la loupe binoculaire; (b) Schéma de la dissolution d'une strate de hBN par Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : mécanisme postulé à partir des observations présentées dans le texte.	153

4.4	Observations 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. . . . .	155
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-sert à 1600 °C/50 MPa/2h présentant des dendrites; (c,d) Clichés MEB à deux grossissements différents 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). . . . .	156
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 et (d) la mesure EDX réalisée sur la zone (c). . . . .	158
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 ligne en pointillés blancs est tracé en insert. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de hBN, la couleur grise 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. . . . .	159
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, observé par MEB. (a) Cliché à faible grossissement révélant deux surfaces constituées de hBN. (b) Faciès de rupture. . . . .	162
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 son traitement thermique à 50 MPa/2h : (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. . . . .	165
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/50 MPa pendant des durées variables : (a) Histogrammes pondérés des distributions de surfaces mesurées après traitement thermique. 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 à 1500 °C. La durée désignée par 0 h correspond à un temps de maintien de 10 min. . . . .	167
4.11	Schéma des mécanismes réactionnels impliqués dans la croissance cristalline de hBN à partir d'une solution $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN, selon les hypothèses discutées dans le texte : (a) Hypothèse de la nucléation homogène; (b) Hypothèse de la nucléation hétérogène. . . . .	168

4.12	Microscopie optique d'un cristal issu de l'échantillon [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo traité à 1800 °C/2h et refroidi lentement (-3 °C/min), observé après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> . . . . .	170
4.13	Diffractogramme mesurée par DRX sur le lingot produit par le système [11 wt% hBN + 89 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo à 1800 °C/50 MPa/2h et soumis à un refroidissement lent (-3 °C/min). . . . .	171
4.14	Schéma du mécanisme déduit de nos observations de la croissance cristalline de hBN à partir du système Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> -BN lors du traitement thermique en conditions HIP. . . . .	173
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% Li <sub>3</sub> (P)BN <sub>2</sub> ]Mo-serti à 1800 °C/180 MPa/2h et refroidi lentement (-3 °C/min), après dissolution de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> : (a) Superposition des spectres mesurés à 20 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre 0 s (bleu) (c) et 360 s (noir) (d). 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). . . . .	175
4.16	Spectres de cathodoluminescence mesurés sur des cristaux de hBN synthétisés à partir de système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-Serti à différentes température, avant et après exposition prolongée au faisceau d'électrons : Cristal synthétisé à 1500 °C, analysé (a) avant irradiation prolongée et (b) après 2 min d'irradiation. Cristal synthétisé à 1600 °C, analysé (c) avant irradiation prolongée et (d) après 5 min d'irradiation. . . . .	176
4.17	Spectres de cathodoluminescence mesurés sur des cristaux de hBN synthétisés à 1500 °C à partir de système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo-Serti avec un temps de maintien à haute température variable, avant et après irradiation prolongée par des électrons : Cristal produit avec un maintien de 10 min à 1500 °C, (a) avant irradiation prolongée et (b) après 7 min 40s d'irradiation; Cristal produit avec un maintien de 8h à 1500 °C, (c) avant irradiation prolongée et (d) après 12 min d'irradiation. . . . .	177
5.1	Condensateur Au-hBN-Au : (a) Microphotographie d'un dispositif; (b) Schéma de l'empilement vertical. Reproduit à partir de [6]. . . . .	183
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 $L \times W = 10 \times 10 \mu m$ . Un échantillon de 27 dispositifs (17 HPHT et 10 PDC-HIP) 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 [6] . . . . .	185



5.3	Mesures de 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) à température ambiante, 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. 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. 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 [6]. . . . .	186
5.4	Hétérostructure de graphène encapsulé entre deux BNNS sur une électrode en or déposée sur $SiO_2$ : (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. . . . .	190
5.5	Transistor au graphène encapsulé dans hBN et contacts en or. (a) Microphotographie du transistor hBN-graphène-hBN. La ligne ondulée visible à l'extrémité des électrodes est destinée à réduire leur résistance de contact. (b) Schéma de l'empilement G-FET. . . . .	191
5.6	Caractéristique électrique d'un G-FET mesurée en régime continu. (a) Résistance mesurée 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 <i>fit</i> 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. [20] . . . . .	193

# Abbréviations utilisées

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
EDS	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

La compréhension progressive des propriétés quantiques de la matière confinée à basse dimension durant la première moitié du XX<sup>ème</sup> siècle a révélé l'existence d'un monde encore inexploré à l'échelle nanométrique. Le contrôle de la matière à l'échelle atomique constitue sa porte d'entrée. Dans un célèbre discours prononcé en 1959, Richard Feynman évoque des clés pour entrer dans ce monde. Les techniques qu'il dépeint à son audience seront effectivement à l'origine de l'avènement des technologies de la micro-électronique. Dans la pratique, ces clés prendront la forme de transistors et seront fabriquées à partir de couches minces de silicium et de son dioxyde. Le contrôle toujours plus précis des procédés de fabrication et de caractérisation permettront la miniaturisation continue de ces transistors.

La fin annoncée de la "Loi" de Moore lors de son édicition même, en 1975, laisse néanmoins entrevoir les limites intrinsèques de la miniaturisation des transistors fabriqués à partir de silicium. Parallèlement à la course à la miniaturisation des transistors, la communauté scientifique a poursuivi la recherche d'objets intrinsèquement nanométriques. La découverte du fullerène en 1985 [1], un nano-objet à zéro dimension (0D) stable composé de 60 atomes de carbone, a mis en lumière le potentiel de l'élément carbone pour la préparation de nano-objets aux propriétés inédites. La décennie suivante, en 1991, la découverte du nano-tube de carbone (1D) et de ses propriétés confirmera ce potentiel.

Développés pour suivre la loi de Moore, les procédés industriels de mise en forme de couches (2D) minces 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 monocouche atomique de graphite [2] suscitera un intérêt croissant pour ce nouveau matériau, le feuillet de graphène. Le feuillet de graphène est un cristal bidimensionnel (2D) composé exclusivement de carbone en hybridation  $sp^2$  arrangés dans un réseau hexagonal. Excellent conducteur électrique et thermique, le feuillet de graphène présente également des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les applications proposées pour les feuillets de graphène couvrent ainsi de nombreux domaines.

Depuis la découverte 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 dans des structures hétérogènes à l'échelle nanométrique permet de coupler ces propriétés mais également d'en créer de nouvelles. Les hétérostructures de matériaux 2D représente donc une nouvelle porte ouverte sur le monde nanométrique à explorer.

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 propriétés des matériaux 2D et de leurs hétérostructures. Ce projet est tourné vers des objectifs d'industrialisation de dispositifs fabriqués à partir de matériaux 2D. Regroupant 170 partenaires académiques et industriels, ce consortium est divisé en groupes de travail thématiques. Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse

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, l'unique matériau isolant à ce jour est le nitrure de bore hexagonal (hBN). Les propriétés diélectriques, d'inertie chimique et de stabilité thermique de hBN 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 exceptionnelles des matériaux 2D qui l'entourent. hBN est donc un matériau parfaitement adapté à l'encapsulation de dispositifs électroniques fabriqués à partir d'hétérostructures 2D. Cependant, la présence de défauts au sein de hBN pourrait drastiquement réduire la performance de ces dispositifs.

La première mesure en 2010 d'une très grande mobilité des porteurs de charges d'un feuillet de graphène encapsulé par hBN [3] est à l'origine de l'attrait de la communauté scientifique pour hBN. Le feuillet de hBN utilisé lors de cette 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 proposée par la collaboration entre les laboratoires LMI (UCBL Lyon1) et MatéIS (INSA Lyon). Ce procédé est le fruit d'un couplage d'une méthode chimique de mise en forme de céramique, la pyrolyse de polymères pré-céramiques (PDC pour *Polymer Derived Ceramics*), à un procédé de traitement thermique, le pressage isostatique à chaud (HIP pour *Hot Isostatic Pressing*). Les travaux de thèse de Y. Li [4] ont abouti, en 2019, à la synthèse de cristaux de hBN présentant une taille latérale millimétrique par le procédé dual PDC-HIP. Ces cristaux de hBN présentent d'excellentes propriétés. L'étude des mécanismes réactionnels régissant la formation de ces cristaux n'a cependant pas été entreprise.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sont donc articulés autour de l'étude de ces mécanismes réactionnels. Ils sont analysés selon deux axes, la taille des cristaux de hBN synthétisés et leur qualité. L'étude de la qualité de ces cristaux met en jeu des méthodes de caractérisation de hBN encore mal connues et participe à leur interprétation.

Un état de l'art de la croissance de cristaux de nitrure de bore hexagonal et de la caractérisation de ses défauts est proposé chapitre 1. La synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique par le procédé dual PDC-HIP est notamment détaillée dans ce chapitre.

Les outils expérimentaux impliqués dans les travaux présentés dans ce manuscrit sont introduits chapitre 2. Ce deuxième chapitre introduira d'abord la théorie classique de la croissance cristalline avant de présenter les équipements et techniques expérimentales utilisées.

Les mécanismes réactionnels potentiels de la formation de hBN par le procédé dual PDC-HIP sont étudiés chapitre 3. Leur analyse permet d'identifier le mécanisme réactionnel responsable de cette synthèse et de concevoir un nouveau système réactionnel maîtrisé. Les propriétés optiques des différents cristaux de hBN produits lors de cette analyse sont également explorées.

Le mécanisme réactionnel identifié est alors étudié chapitre 4 à partir de ce système réactionnel

maîtrisé, en fonction de différents paramètres procédé. Les différentes étapes de ce mécanisme sont analysées à partir de distributions statistiques de tailles de cristaux. Une évolutions de propriétés de luminescence des cristaux de hBN produits en fonction de ces paramètres procédé est observée.

Des exemples d'application de ces cristaux de hBN à des dispositifs électroniques et opto-électroniques sont présentés chapitre 5. Ces dispositifs présentent d'excellentes performances et témoignent de l'excellente qualité de feuillets issus de ces cristaux de hBN.

# 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. 18)
- [2] 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. 18)
- [3] 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. 19)
- [4] 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. 19)



# 1

## État de l'art

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Présentation du nitrure de bore</b>	<b>24</b>
1.1.1	Généralités sur le nitrure de bore	24
1.1.1.1	Description des différentes phases du nitrure de bore	24
1.1.1.2	Propriétés des phases du nitrure de bore	26
1.1.2	hBN 2D et ses applications	27
1.1.2.1	L'exfoliation et la famille des matériaux 2D	27
1.1.2.2	Les applications de hBN 2D	27
<b>1.2</b>	<b>Synthèse de hBN</b>	<b>29</b>
1.2.1	Méthodes de croissance à "basse température"	29
1.2.1.1	Synthèse par combustion	29
1.2.1.2	Synthèse solvothermale	30
1.2.2	Dépôt de films minces	30
1.2.3	Méthodes de croissance à haute température	31
1.2.3.1	Sélection des solvants de hBN	33
1.2.3.2	Synthèse à haute pression et haute température (HPHT)	34
1.2.3.3	Synthèse à pression atmosphérique et haute température (APHT)	36
1.2.4	La pyrolyse de borazine pour la synthèse de hBN (PDC)	39
1.2.4.1	Introduction à la voie PDC	39
1.2.4.2	De PBN aux premiers nano-cristaux de hBN	40
1.2.4.3	Céramisation de PBN additivé	42
1.2.4.4	Pressage isostatique à chaud de PBN additivé	46
1.2.5	Optimisation de la taille des cristaux	48
<b>1.3</b>	<b>Défauts et impuretés de hBN</b>	<b>54</b>
1.3.1	Méthodes de caractérisation optique appliquées à hBN	54
1.3.2	Formation de défauts ponctuels dans les cristaux de hBN	60
1.3.3	<i>Striae</i> et défauts linéaires des cristaux de hBN	62
	<b>Conclusion</b>	<b>63</b>

---



Ce chapitre propose un état de l'art sur la croissance de cristaux de nitrure de bore hexagonal. Dans une première partie seront rappelées quelques généralités sur le nitrure de bore, ses différentes formes allotropiques et les domaines d'applications 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. Enfin, une dernière partie sera 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]

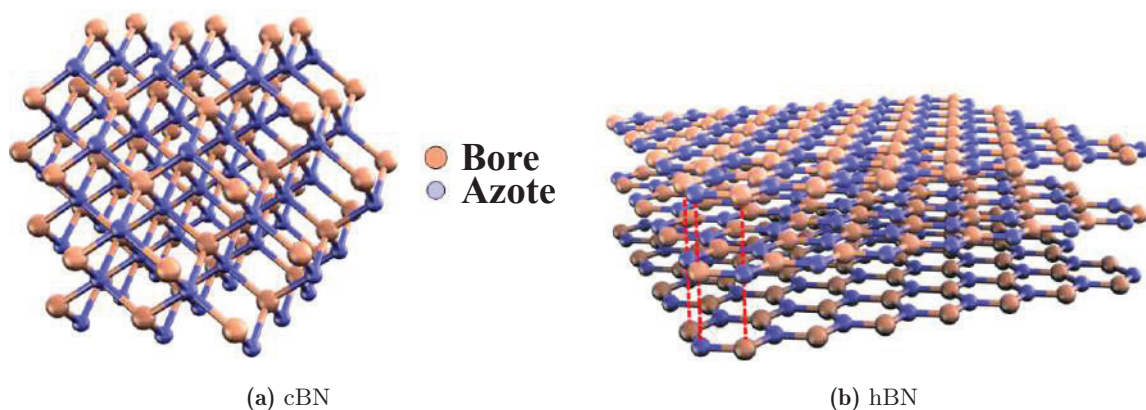
## 1.1 Présentation du nitrure de bore

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 et notamment à son utilisation dans des nouvelles technologies issues des matériaux bidimensionnels (2D).

### 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 fortes 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 synthèses particulières, des structures cristallines annexes du nitrure de bore peuvent apparaître à partir des hybridations  $sp^2$  ou  $sp^3$ .

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 déformées à partir de la structure hexagonale d'hybridation  $sp^2$  : la phase rhomboédrique (rBN) et la phase turbostratique (tBN). Leur maille cristallographique est représentée figure 1.2. Dans la maille rhomboédrique, les mêmes plans atomiques hexagonaux que ceux qui composent la structure hexagonale de hBN s'empilent avec une rotation **Ajouter degré de rot** et une translation. Ainsi, un atome de bore (par exemple) est se place au dessus d'un atome d'azote du plan inférieur, mais s'insère au centre d'un hexagone 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 selon les axes cristallographiques, elle est dite turbostratique. tBN est donc une phase désordonnée du nitrure de bore à hybridation  $sp^2$ .

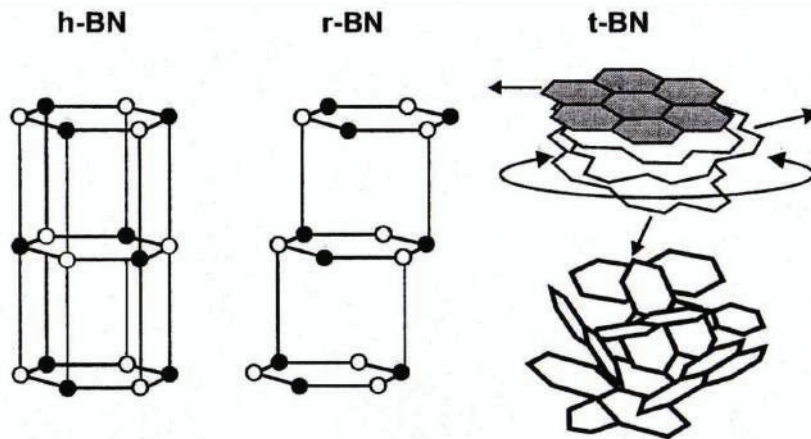


Figure 1.2 – Mailles cristallographiques des phases de BN avec hybridation  $sp^2$ . [3]

À l'instar de hBN, cBN possède un polymorphe de même hybridation  $sp^3$  nommé wurtzite (wBN). La maille de cBN, illustrée figure 1.1a, présente un empilement de plans ABC où chaque atome de bore (respectivement d'azote) possède des liaisons covalentes avec 4 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 métastables dans les conditions ambiantes.

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

1.1.1.2 Propriétés des phases du nitrure de bore

Le tableau 1.1 présente diverses propriétés physiques de différentes phases de BN. 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. En particulier, sa stabilité chimique et thermique supérieure à celle du diamant le favorise pour les applications à haute température. [6]

Tableau 1.1 – Propriétés physiques de certaines phases du nitrure de bore [7].

Propriétés	hBN	cBN	aBN
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,1	3,45	2,28
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 [8]	6,4 eV [9]	4,5 eV - 5,4 eV [10–12]
Constante diélectrique	3,4 ⊥ [13]	4,5 [14]	1,78 (100 kHz) [15] 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> .			

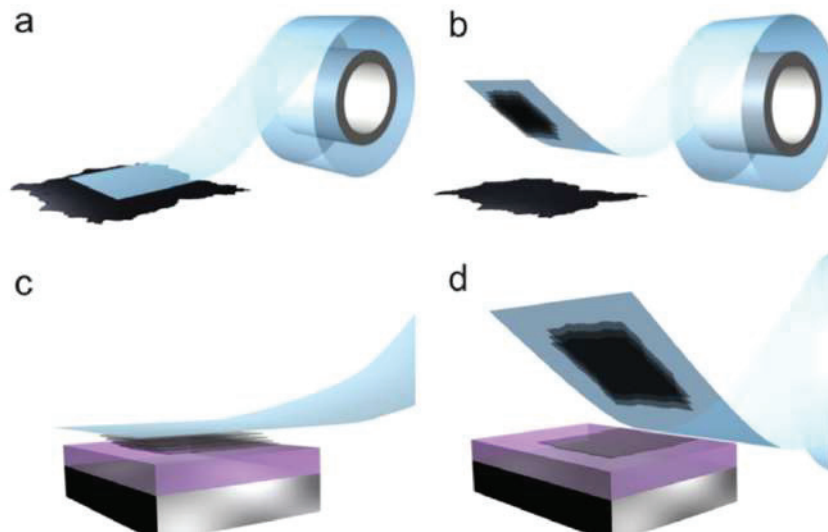
Il apparaît rapidement que l'anisotropie de la structure hexagonale de hBN influe grandement sur toutes ses propriétés. Les liaisons covalentes dans le plan permettent une diffusion rapide des phonons et donc une grande conductivité thermique. À l'inverse, les liaisons de van der Waals ne sont pas efficaces pour dissiper les vibrations du cristal et confèrent à hBN une faible conductivité thermique perpendiculairement à ses plans hexagonaux. Le glissement des plans atomiques de hBN les uns par rapport aux autres est favorisé et donne à hBN son caractère lubrifiant, 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 aussi un excellent isolant électrique avec une grande conductivité thermique. Il est aussi un émetteur dans l'UV lointain [16], il 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. [15] 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'a été isolée pour la première fois en 2004 une mono-couche atomique de graphite, appelée graphène. Le prix Nobel 2010 a été attribué à A. Geim et K. Novoselov pour cette découverte. Réduit à l'épaisseur d'un atome, ce conducteur électrique acquiert des propriétés inédites. [17] 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, présentée figure 1.3, que Novoselov *et al.* obtinrent un monofeuillet de graphène. L'obtention d'un monofeuillet de graphène a mis au jour toute une nouvelle famille de matériaux : les matériaux dits 2D.



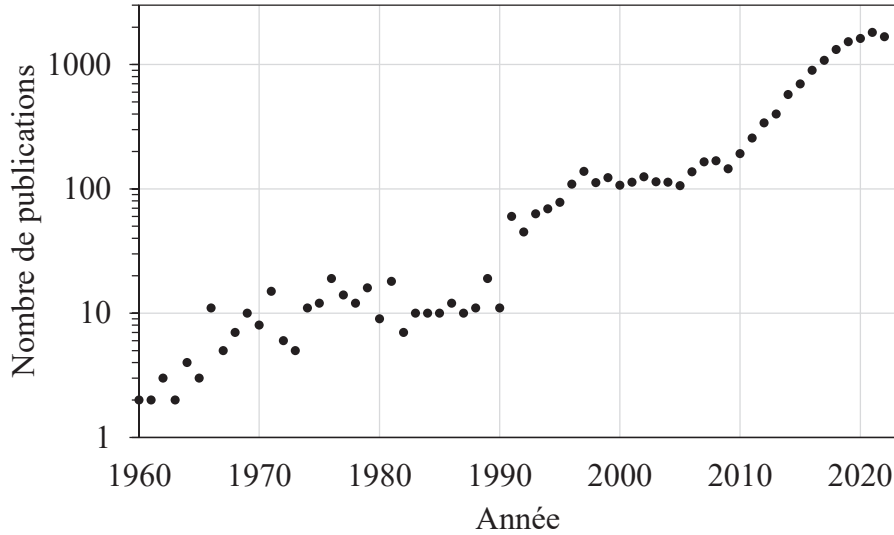
**Figure 1.3** – Schéma du procédé d'exfoliation mécanique d'un matériau 2D : (a) Pression du ruban adhésif sur le cristal source, entraînant l'adhésion d'une partie du cristal au ruban adhésif (b). (c) Le tampon ainsi créé est pressé sur le substrat cible. (d) Un feuillet est déposé sur le substrat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

De par sa proximité avec le graphite lui valant le surnom de "Graphène blanc", hBN représente 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, le développement de la technologie des hétérostructures de van der Waals (empilement de matériaux 2D) et de nouvelles applications opto-électroniques ont

mis en évidence les propriétés exceptionnelles du nitrure de bore hexagonal exfolié (hBN 2D). L'intérêt croissant du monde académique de ces 20 dernières années pour hBN 2D est d'ailleurs bien illustré figure 1.4, qui rapporte le nombre annuel de publications sur le sujet en croissance continue. 2008, l'année de l'obtention du premier nanofeuillet de hBN [19] y apparaît comme une année charnière.



**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 [8], 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, exempte de liaison pendante, limite les interactions de hBN avec les matériaux adjacents et fait de ce dernier 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 considéré pour des applications comme barrière à effet tunnel. [25] En tant que substrat, hBN améliore considérablement les propriétés électriques des feuillets de graphène ou d’autres matériaux 2D adjacents [26, 27]. Utilisé comme couche d’encapsulation, hBN améliore également les propriétés optiques des matériaux qu’il entoure.[28, 29] hBN a également été signalé comme un candidat parfait pour supporter les nanotubes de carbone 1D [30].

Les monocouches atomiques de hBN présentent également 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 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] Pour la plupart de ces applications, la pureté chimique et la qualité cristalline de hBN sont des points clés. Tout défaut cristallin ou contaminant déforme localement la surface atomiquement plane de hBN 2D et modifie sa structure de bande. Ces caractéristiques sont 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 peut en donner un aperçu. [48–50] La synthèse par combustion est basée sur la nitruration d’un oxyde de bore. [51, 52] L’acide borique ( $H_3BO_3$ ) était traditionnellement mélangé à de l’urée ( $CH_4N_2O$ ) et chauffé entre 500 °C et 1000 °C. L’urée peut maintenant être remplacée par du gaz  $N_2$ . [53] La poudre de hBN pyrolytique ainsi obtenue présente une faible qualité cristalline, pouvant mener à 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 assez simples permet de produire à bas prix de grandes quantités de particules de hBN de tailles micrométriques à nanométriques (jusqu'à 1 nm [54]). Deux précurseurs de BN sont mélangés et chauffés à des températures modérées (généralement inférieures à 500 °C) dans un autoclave en présence d'un solvant liquide. Le tableau 1.2 rassemble quelques détails et références sur ce procédé. La poudre de hBN de synthèse solvothermale présente une qualité cristalline médiocre et la présence de tBN est également signalée. [55]

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

Groupe	Ref	Temperature	Durée	Precurseurs/Solvants
		°C	h	
Hao <i>et al.</i>	[54]	200-500	48-72	BBr + Li <sub>3</sub> N/Benzene
Chen <i>et al.</i>	[55]	350	12-72	BBr + NaN <sub>3</sub> /Benzene
Gu <i>et al.</i>	[56]	700	6h	NaBF <sub>4</sub> + NaNH <sub>2</sub> /LiBr + Na
Yano <i>et al.</i>	[57]	800	24	B+NaN <sub>3</sub> /Na

### 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 film mince 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) à partir d'un mélange  $BCl_3 - NH_3$ . [59] La première utilisation de la borazine pour le dépôt de film mince de BN remonte à 1968. [60] Le film épais (600 nm) ainsi déposé présente cependant une faible cristallinité. Des avancées significatives ont été atteintes depuis ces résultats précurseurs. Un film de hBN épais d'une dizaine de nm, polycristallin (grains triangulaires), a notamment été déposé sur un substrat de nickel en 2010. [61] Les avancées successives, présentées dans le tableau 1.3, ont toutes été réalisées en 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]

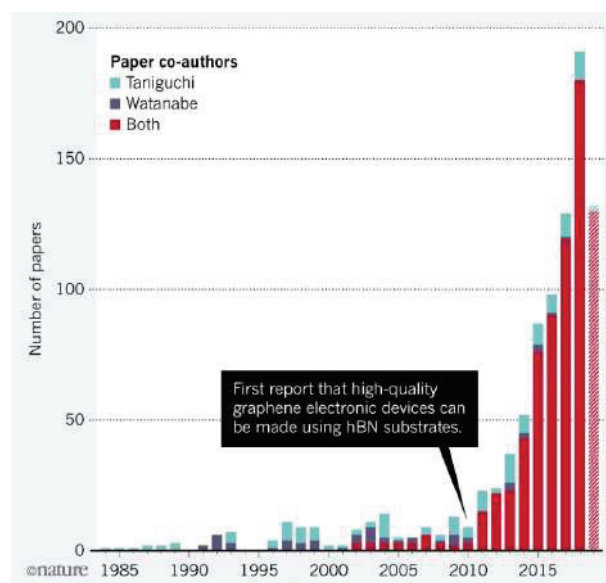
Il apparaît rapidement que les substrats métalliques sont favorisés : ils semblent posséder un effet catalytique pour la cristallisation de hBN. [62] Une relation d'épitaxie est aussi possible sur certains de ces substrats, notamment le cuivre orienté (111) ou (110). [68, 69] Au delà de quelques couches atomiques de hBN, l'effet catalytique du substrat n'agit plus. La croissance est ainsi auto-limitée.

Aujourd'hui, l'augmentation de l'épaisseur de hBN déposé est 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 bien inférieure à celle de hBN exfolié à partir de cristaux de hBN produits à haute température.

### 1.2.3 Méthodes de croissance à haute température

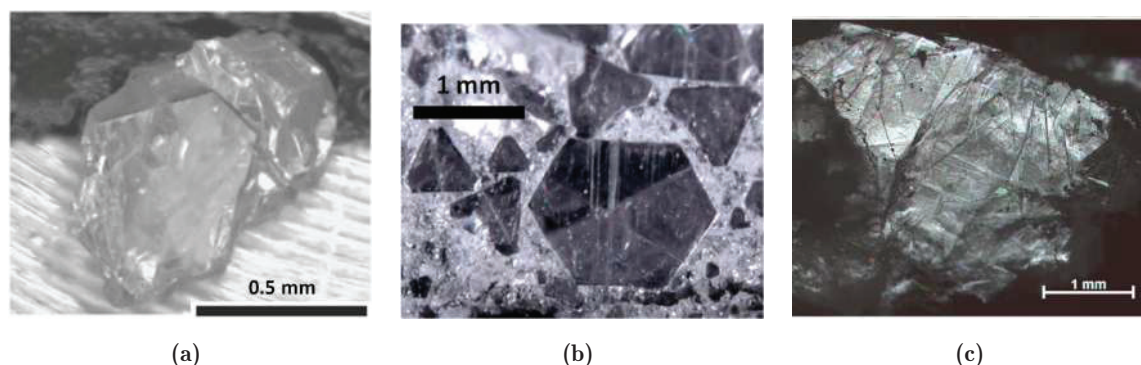
Les cristaux de hBN produits à partir du procédé HPHT (pour *High Pressure High Temperature* en anglais) par T. Taniguchi et K. Watanabe au NIMS (*National Institute for Material Science* à Tsukuba, Japon) constituent la référence mondiale actuelle. La figure 1.5 illustre l'intérêt porté par le monde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





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

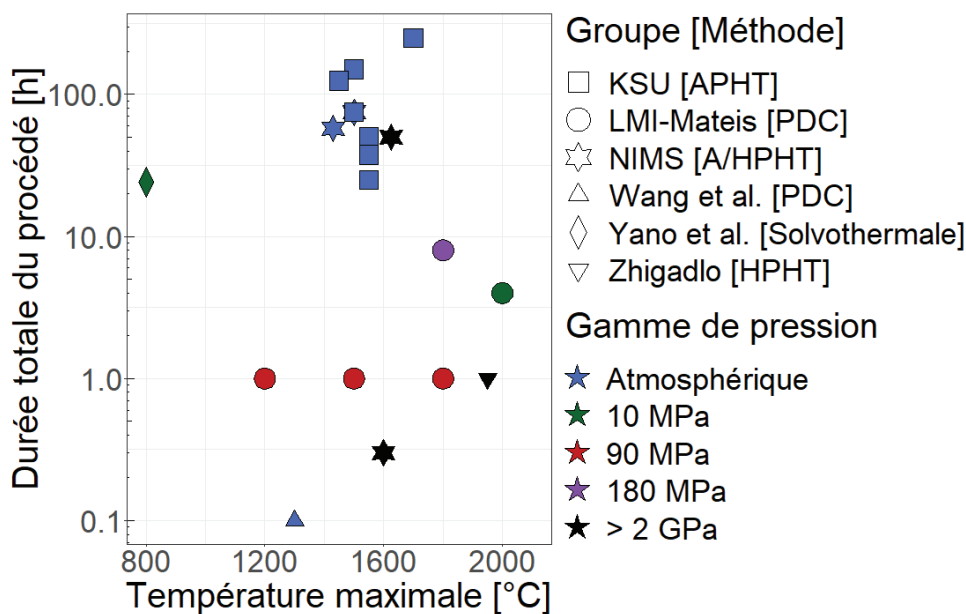
Cet intérêt croissant pour hBN a conduit deux autres groupes de recherche à explorer la synthèse de (mono)cristaux de hBN, à savoir KSU (*Kansas State University* au Kansas, USA) par le procédé APHT (pour *Atmospheric Pressure High Temperature* en anglais) et la collaboration LMI-Mateis, par le couplage des procédés PDC-HIP (pour *Polymer Derived Ceramics - Hot Isostatic Pressing* en anglais). Chaque groupe a développé ou optimisé son propre procédé. La figure 1.6 donne un aperçu de différents échantillons produits par ces trois procédés. L'appellation des 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 de la cristallite de hBN 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.



**Figure 1.6** – Microscopie optique de cristaux de hBN millimétriques synthétisés par les différents procédés majeurs : (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].

Les conditions de synthèse couvrent une large gamme de températures, de pressions et de

durées. Elles sont rapportées figure 1.7. Le nitrure de bore présentant une température de fusion très élevée ( $2967^{\circ}\text{C}$ ), toutes ces méthodes utilisent un solvant, également appelé catalyseur ou promoteur de cristallisation, afin d'abaisser ce point de fusion.



**Figure 1.7** – Paramètres de procédé (durée, température, pression) utilisés par différents groupes de recherche pour la synthèse de cristaux de hBN. Les détails expérimentaux et les références bibliographiques associés sont rassemblés dans les tableaux des sous-sections dédiées. [1]

### 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. Ils ont également suscité l'intérêt pour les solvants alcalins et alcalino-terreux pour la synthèse de hBN : le nitrure de baryum ( $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ) [16, 76, 77], nitrure de lithium ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) [74, 78–81], bromure de lithium ( $\text{LiBr}$ ) [56], de sodium [57] et magnésium [82]. Les solvants alcalins et alcalino-terreux ont une température de fusion inférieure à  $1000^{\circ}\text{C}$  qui assure une grande diffusivité des différentes espèces en présence lors d'un traitement à haute température. Grâce à leur efficacité, de faibles rapports atomiques solvant/BN sont nécessaires (de l'ordre de 1:1 ou moins [78, 82, 83]).

Nakano *et al.* ont montré expérimentalement que les composés à partir de lithium ou de calcium sont de bons solvants de BN. [84] Leurs successeurs Watanabe *et al.* se sont ensuite tournés vers le nitrure de baryum [72, 76, 85]. Le nitrure de baryum est parfois mélangé avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  pour la synthèse de cBN [86, 87] et de hBN [16, 76, 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 tels que,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  [74, 78],  $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$  [76] et  $\text{MgBN}_9$ ,  $\text{MgBN}_2$  [82] ou  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$  [86, 88]. Alors que la formation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a été observée et documentée

[89–91], 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.

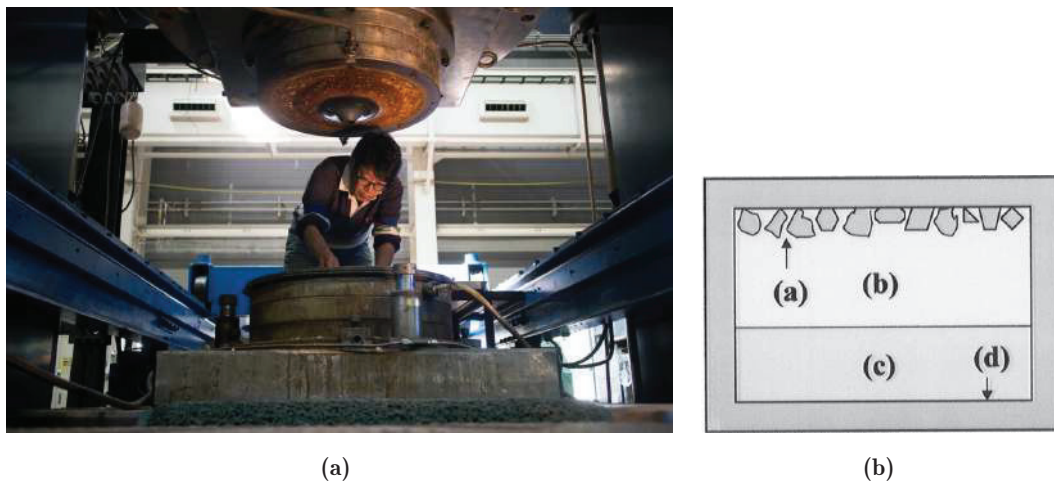
La grande sensibilité des solvants alcalins et alcalino-terreux à l'oxydation implique qu'ils doivent être manipulés dans un environnement exempt d'humidité pour éviter leur contamination. Quel que soit le solvant utilisé, sa contamination (par des atomes de C et O étrangers) semblerait induire une contamination 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, 92, 93]

Ishii *et al.* ont mis au point la première synthèse de cristaux de hBN par solvant métallique en 1982, en utilisant du silicium fondu. [94] 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 aussi une température de fusion élevée, supérieure à 1100 °C, et sont moins volatiles. [95, 96] Ces observations ont conduit Watanabe *et al.* à proposer un procédé HPHT en utilisant du nickel comme solvant. Les cristaux de hBN obtenus atteignent seulement quelques dizaines de microns de large mais démontrent la viabilité du procédé utilisant un solvant métallique pour la cristallisation de hBN. [93] 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 plus faible que celle des composés alcalins, la méthode nécessite donc plus de solvant métallique et un rapport massique de 20:1 est souvent utilisé. [97, 98] 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 ainsi initialement été utilisé pour sa propension à dissoudre l'azote [83, 99] mais a été rapidement remplacé par le chrome, encore meilleur solvant des atomes d'azote. [97] Depuis lors, le chrome a été utilisé comme solvant de l'azote dans tous les alliages métalliques de la méthode APHT : Ni-Cr [98, 100–102], Co-Cr [99], Fe-Cr [73, 103, 104]. Le fer a été choisi en remplacement du nickel 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 nécessite une pression mécanique élevée appliquée par une presse hydraulique. [71] La presse hydraulique utilisée au NIMS est particulièrement imposante. Elle est illustrée 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. Cette cellule de croissance est représentée figure 1.8b pour le cas de la synthèse de cBN. La cellule de crois-

sance est 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 [105]), alcalino-terreux (nitrure de baryum [76], magnésium [82]) et nickel [93] ont été 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 jusqu'à 10 GPa en utilisant cette technique. [106] 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 [88, 105–108]. 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 BN/Li<sub>3</sub>N à HPHT. [109] Cependant, la qualité et les propriétés de hBN ont rarement été rapportées. Jusqu'à ce que Watanabe *et al.* publient leur article fondateur sur les propriétés de luminescence de hBN [16], hBN était en effet considéré comme un sous-produit de synthèse. [71]



**Figure 1.8** – Présentation du matériel utilisé par le procédé HPHT : (a) Photographie 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 [86].

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 (tableau 1.4). Pour Zhigadlo, la différence de température est estimée à 70 °C entre les extrémités supérieure et inférieure du creuset à 1450 °C [110]. 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. [85] La figure 1.8b présente cette diffusion dans le cas de la synthèse de cBN. La diffusion à longue distance de BN à travers la couche de BaBN est permise par maintien prolongé du système à une température précise (entre 1500 et 1750 °C avec le solvant BaBN) [16]. Dans le système de Zhigadlo, les poudres de B et 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 du procédé HPHT (solvant, source de BN dans un creuset Mo scellé) est imperméable à la contamination externe telle que celle du four ou des gaz utilisés. Le procédé HPHT utilise donc un système réactionnel fermé. La contamination dépend alors du procédé de préparation qui devient critique lors de l'utilisation de solvants alcalins ou alcalino-terreux [76].

Tableau 1.4 – Paramètres du procédé HPHT.

Groupe	Ref	Température maximale	Durée à haute température	Pression	Solvant
		°C	h	GPa	
NIMS	[16, 76, 77]	1500-1750	20 - 80	4 - 5.5	BaBN
NIMS	[93]	1300-1900	0.3	4.5 - 6	Ni
Zhigadlo	[82]	1950	0.5 - 2	2.5	Mg

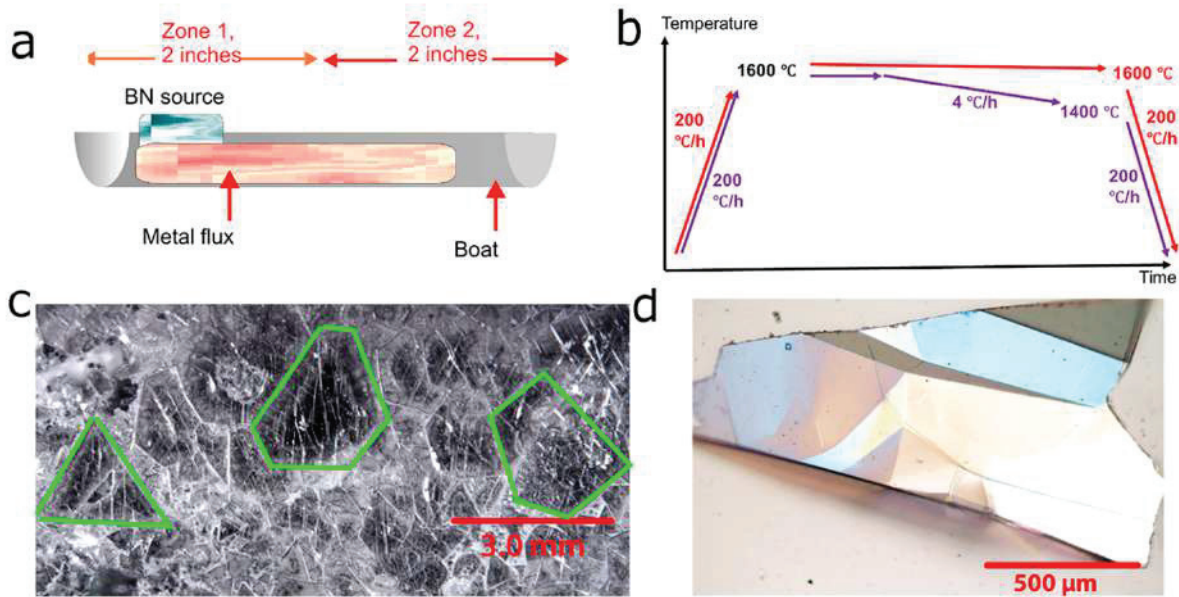
### 1.2.3.3 Synthèse à pression atmosphérique et haute température (APHT)

La croissance de hBN à pression atmosphérique à haute température (APHT) est réalisée à l'aide d'un solvant métallique dans un four à tube 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 (surfusion). Le procédé APHT, initialement développé par Taniguchi *et al.* [97] a ensuite été amélioré par Edgar *et al.* avec un solvant Ni-Cr [100] puis Fe-Cr [73, 103]. Le tableau 1.5 récapitule les différentes conditions explorées.

Tableau 1.5 – Paramètres du procédé APHT.

Groupe	Ref.	Température max.	Durée à haute température	Solvant
		°C	h	
NIMS	[94]	1850	2	Si
NIMS	[83]	1430	70	Ni, Ni-Mo
NIMS	[97]	1430	70	Ni, Ni-Cr
KSU	[100]	1500	100 - 175	Ni-Cr
KSU	[101]	1500	100	Ni-Cr
KSU	[73]	1550	75	Fe-Cr
KSU	[102]	1550	75	Ni-Cr
KSU	[103]	1550	50	Fe-Cr
KSU	[104]	1550	62	Fe-Cr
SEU-FEI	[111]	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 comme source de bore et plus spécifiquement la poudre de B monoisotopique produisant un hBN isotopiquement enrichi voire monoisotopique [101–103] avec des propriétés spécifiques [112, 113]. Le procédé APHT nécessite un temps de maintien à haute température pouvant aller jusqu'à 48h pour assurer la dissolution des atomes B et N et la saturation de la solution. Ni-Cr est le meilleur et le plus employé des solvants métalliques dans la littérature jusqu'à présent. [98, 100–102, 111] La synthèse optimisée avec Ni-Cr comporte une étape de maintien de 24 heures à 1500 °C [100, 111]. Ensuite, la température est lentement abaissée jusqu'à la température de cristallisation (pour Ni-Cr et Fe-Cr, entre 1550 et 1400 °C [73, 102, 103]). La figure 1.9 présente une variante du procédé APHT impliquant un gradient de température favorisant 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 de 1600 °C à 1400 °C à 4 °C/h). (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 [104].

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. 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 à la surface, comme illustré figure 1.10. La cristallisation se produit à des températures légèrement supérieures à la température eutectique des alliages 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 [98] mais les cristaux sont alors facilement récupérés directement à la surface du lingot. [114] Le système ouvert 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. [115]



**Figure 1.10** – Lingot de Ni-Cr solidifié et recouvert de hBN (transparent et brillant) après synthèse APHT. Reproduit à partir de [114].

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

Le procédé de synthèse dual PDC-HIP désigne à la fois l'origine du polymère précéramique, synthétisé par voie PDC, et la nature du réacteur (HIP) utilisé pour son traitement thermique. C'est le borazine qui a été choisi comme précurseur initial et qui sera converti en polyborazilène (PBN) par voie PDC. C'est ce précurseur dérivé de borazine (préparé au laboratoire LMI) qui, utilisé avec différents procédés de mise en forme de poudres céramiques (au laboratoire Mateis), a abouti à la synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique par traitement thermique dans le réacteur HIP.

##### 1.2.4.1 Introduction à la voie PDC

L'histoire de la pyrolyse de polymère précéramique (PDC pour *Polymer Derived Ceramics* en anglais) remonte au début des années 1960. [116] 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 des polymères pré-céramiques (liquides, solubles ou fusibles) permet un contrôle précis de la composition chimique de la céramique finale ainsi qu'une capacité de mise en forme inatteignable par les procédés de mise en forme de poudres habituels. La libération de produits de polycondensation en température peut cependant altérer les propriétés finales (porosité, fissures...) des matériaux dérivés.

Dans le cadre de la présente étude, le polymère d'intérêt est la polyborazilène (PBN) obtenue à partir de borazine. La figure 1.11 présente le schéma de principe de la voie PDC appliquée à la borazine. Les étapes de polycondensation et de céramisation peuvent être réalisées à des températures et dans des conditions environnementales très diverses. Dans le but d'obtenir des revêtements à base de nitrure de bore, les étapes de polycondensation et de céramisation sur



substrat (métallique ou verre), ont été largement étudiées dans la thèse de H. Termoss en 2009 puis dans celle de S.Yuan en 2013. [3, 117]

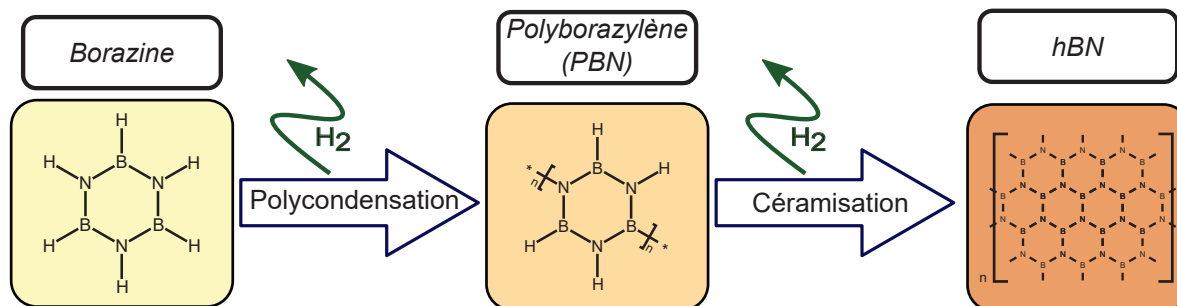


Figure 1.11 – Schéma de principe de la voie PDC appliquée à la fabrication de hBN

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

La borazine étant très volatile à température ambiante, elle est systématiquement polycondensée par un traitement en autoclave à 50 °C. [117] 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. 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]

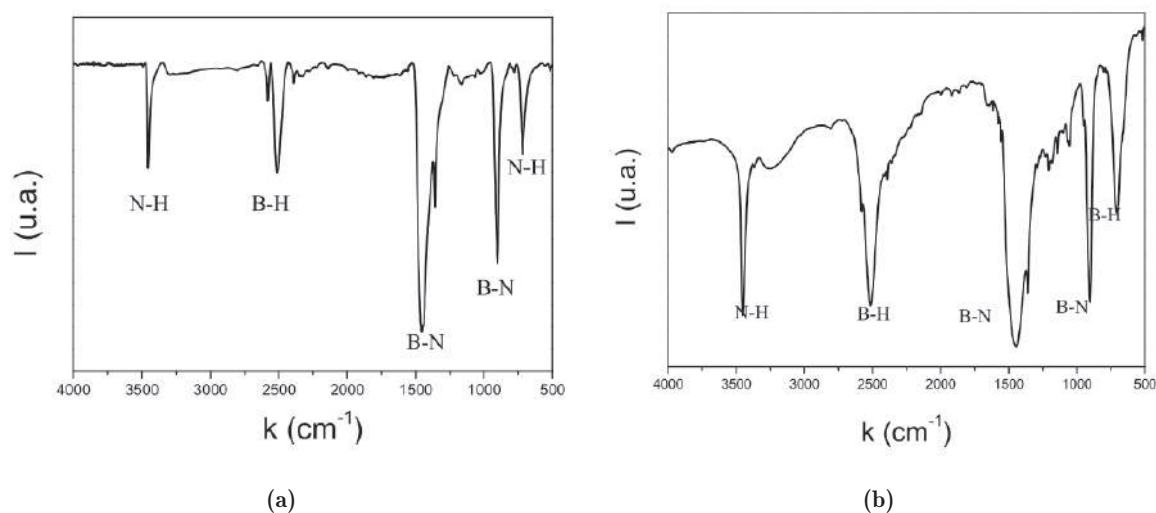
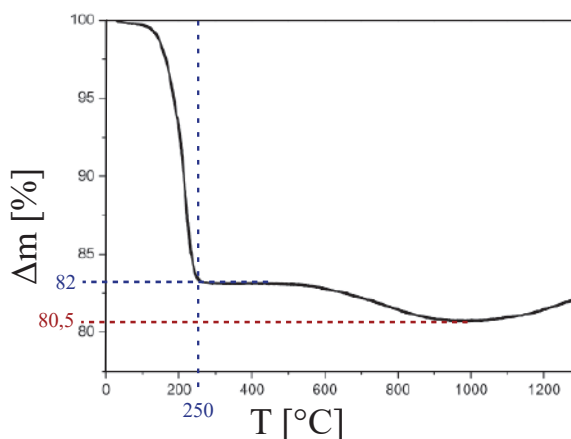


Figure 1.12 – Spectres FTIR et les bandes associées aux vibrations des différentes liaisons chimiques : (a) Borazine nouvellement synthétisée; (b) PBN polycondensée à 50 °C. [3]

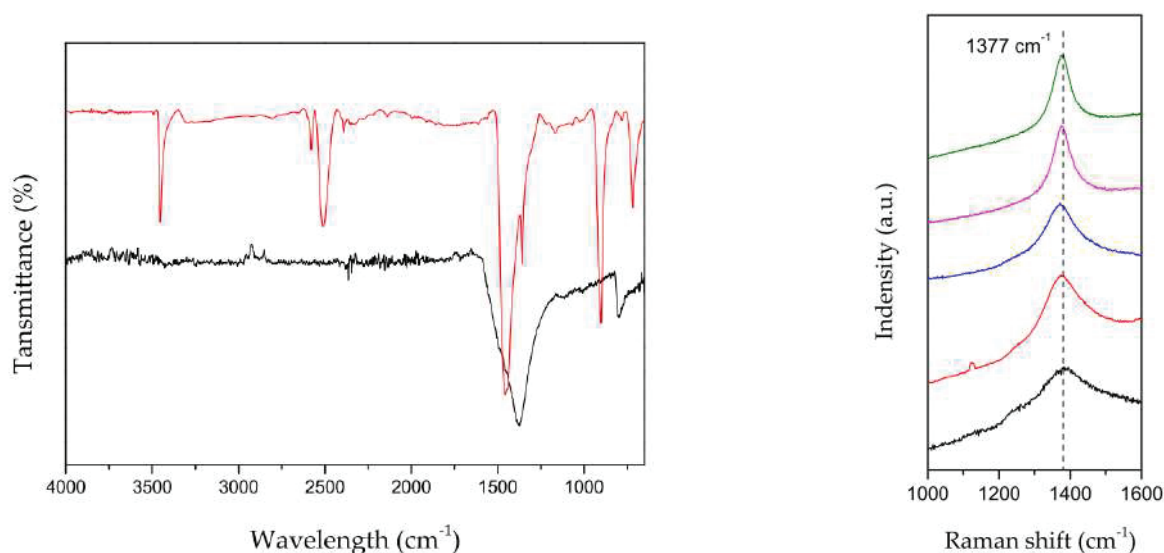
L'analyse thermo-gravimétrique (ATG) permet de mesurer les variations de masse en fonction de la température d'un échantillon. Elle est présentée figure 1.13 pour BN polycondensée à 50 °C. La perte de masse d'environ 18% observée entre 80 °C et 250 °C correspond à la libération d'oligomères de PBN peu réticulés et de dihydrogène. Un second régime de perte de masse plus faible ( $\approx 3$  %) est aussi à observé entre 500 °C et 1000 °C. Cette seconde perte de masse

témoigne d'une déshydrogénation de PBN lors de sa céramisation. [117] Selon l'emploi visé, une étape de stabilisation de PBN serait donc possible à une température supérieure à 200 °C. Elle permettrait d'obtenir une PBN solide sous forme de poudre et 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.



**Figure 1.13** – ATG de PBN après une étape de polycondensation à 50 °C [3]

Après mise en forme, la poudre de PBN peut être soumise à un traitement de céramisation. L'évolution du spectre FTIR de PBN en fonction de son traitement thermique est présentée figure 1.14a. 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.



(a) Spectres FTIR la borazine initiale (rouge) et du produit de son recuit à 1200 °C (noir)

(b) Spectres Raman de PBN après différents recuits de 800 °C (noir) à 1200 °C (vert)

**Figure 1.14** – Spectres FTIR et Raman de PBN après recuits à différentes températures [3]

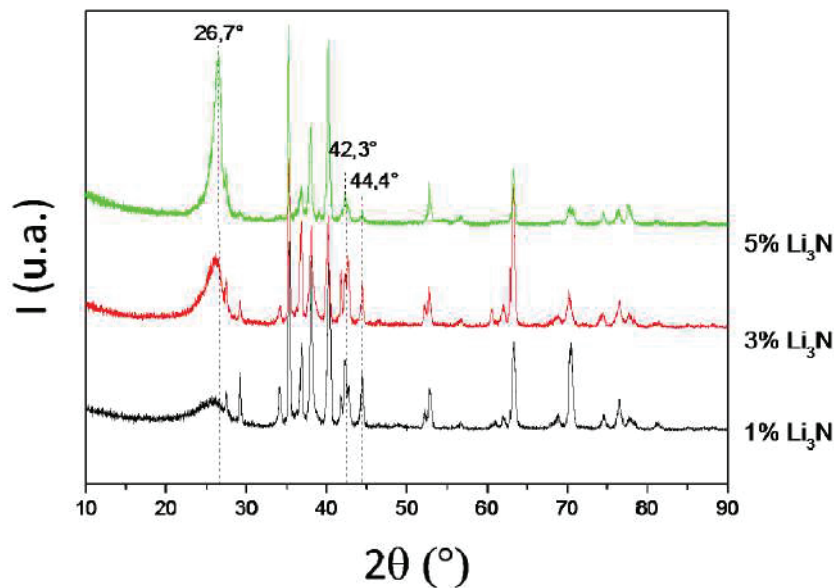
Le mode  $E_{2g}$  Raman caractéristique de hBN peut aussi être utilisé pour mesurer la cristallinité de hBN. Son évolution en fonction de recuits à différentes température est présentée figure 1.14b. Le mode  $E_{2g}$  présente un pic très large après un recuit à 800 °C. Ce pic s'affine progressivement 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 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, une structure désorganisée et 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 alors nécessaire de favoriser la croissance des cristallites afin produire des cristaux de hBN de meilleure qualité. D'après les travaux de Wentorf *et al.* [Ajouter ref](#),  $\text{Li}_3\text{N}$  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

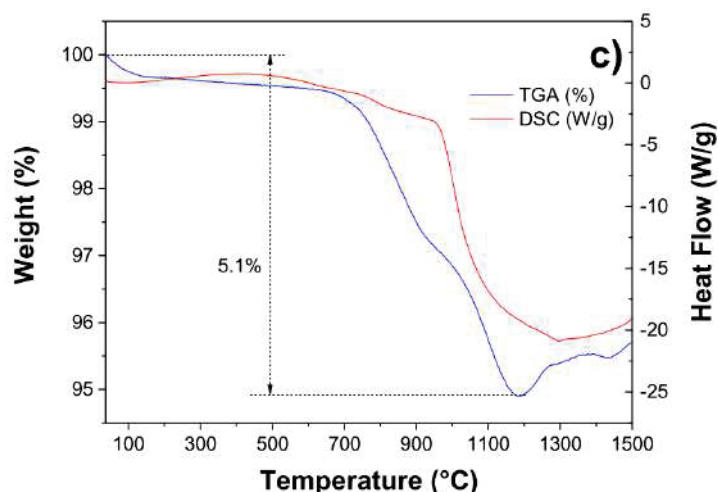
L'ajout de  $\text{Li}_3\text{N}$  à PBN dans le but de favoriser sa conversion en hBN a été étudié par S. Yuan [3]. Des mesures de DRX après un recuit de PBN additivé à 1200 °C à pression atmosphérique (Ar) en fonction de la quantité de  $\text{Li}_3\text{N}$  ajoutée sont présentées figure 1.15. Les nombreux pics du substrat en titane sur lequel PBN additivé a été enduit apparaissent sur le diffractogramme. Le pic à  $26,7^\circ$  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  $26,7^\circ$ , synonyme d'une phase peu cristallisée, celui-ci s'affine pro-

gressivement 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] Le rôle de  $\text{Li}_3\text{N}$  et plus précisément de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans la synthèse de cBN à HPHT a déjà été évoqué en section 1.2.3.1. Il joue ici un rôle dans la cristallisation de hBN sur substrat à partir de 1200 °C.



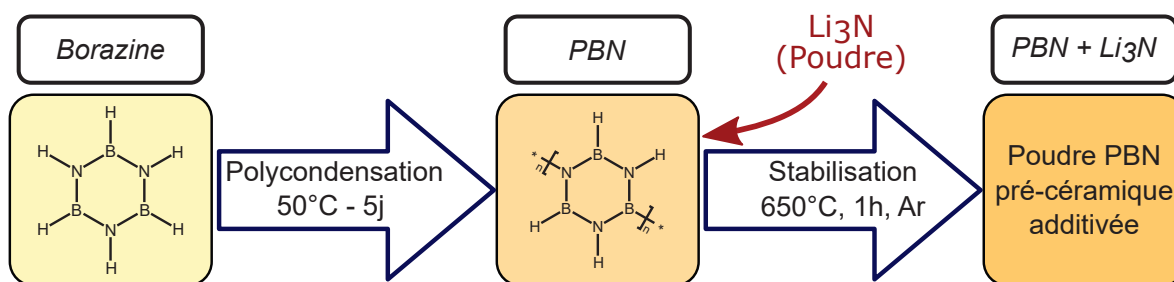
**Figure 1.15** – Diffractogrammes enregistrés par DRX sur un substrat de titane enduit de PBN et recuit à 1200 °C avec différents ajouts de  $\text{Li}_3\text{N}$  [3].

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 [118]. Entre 0 °C et 700 °C, ce mélange ne présente qu'une perte de masse attribuée à celle déjà observée de borazine sur cette plage de température. Entre 700 °C et 1200 °C, la mesure d'ATG figure 1.16 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 PBN +  $\text{Li}_3\text{N}$ . La prise de masse observée entre 1200 °C et 1500 °C est attribuée à une oxydation de l'échantillon.



**Figure 1.16** – Analyse thermique de PBN + 5wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  pré-traité à  $650^\circ\text{C}$  : ATG (bleu) et DSC (rouge) [118].

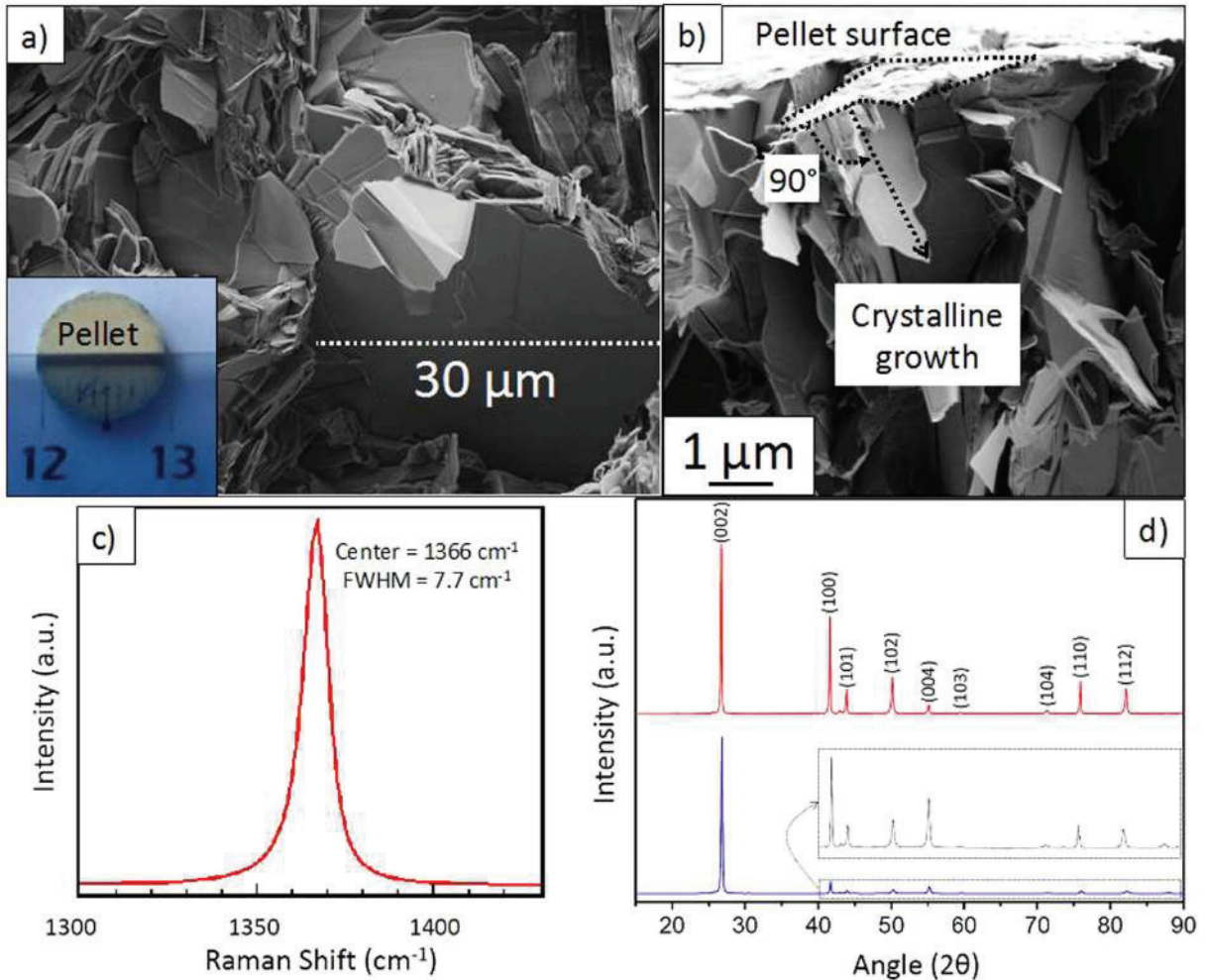
Des recuits permettent donc de stabiliser PBN mais une évaporation d'une partie de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est constatée au-delà de  $700^\circ\text{C}$  au sein du mélange PBN + 5wt%  $\text{Li}_3\text{N}$ . Ce mélange est donc traité à  $650^\circ\text{C}$  pendant 1h avant l'étape de conversion en céramique, il est alors pulvérulent. Les différentes étapes du procédé de préparation de cette poudre pré-céramique sont représentées figure 1.17. La poudre pré-céramique issue de ce protocole est utilisée lors des différents procédés décrits dans la suite de cette partie 1.2.4, et notamment 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 avant l'étape de stabilisation est amenée à évoluer.



**Figure 1.17** – Procédé de préparation du mélange précurseur PDC

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) au laboratoire Mateis par S. Yuan *et al.*[119]. Le four SPS permet une contrainte mécanique uni-axiale et un chauffage très rapide ( $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ) par l'application d'un courant électrique intense (effet Joule) à travers l'échantillon, dans la direction de la charge. Les résultats présentés figure 1.18 ont été obtenus en utilisant le mélange précéramique PBN + 5 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  dans un four SPS à  $1800^\circ\text{C}/90\text{ MPa}$  pendant 1h [119]. Les images MEB figures 1.18a) et 1.18b) montrent des cristaux de taille micrométrique avec une croissance dirigée dans le sens de la charge. Ces cristaux sont identifiés par le diffractogramme figure 1.18d) comme étant hBN. Le spectre Raman présenté

figure 1.18c) et 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 1.18d)). Cela confirmerait l'orientation privilégiée de hBN le long de la direction de charge observée au MEB.



**Figure 1.18** – 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 enregistré sur la surface de la pastille (en haut) et sur sa tranche (en bas). Figure reprise de [119].

Ainsi, des cristaux micrométriques de hBN de très haute 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  $1800^\circ\text{C}$  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, potentiellement source de contamination au carbone. Un nouveau

procédé de traitement thermique 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 °C avec une vitesse de chauffe maximale équivalente à celle utilisée avec le four SPS (> 100 °C/min) mais par un chauffage résistif. La pression est appliquée par du gaz (N<sub>2</sub>) comprimé dans l'enceinte étanche du four et elle est donc isostatique. La pression maximale accessible est d'environ 200 MPa. Les caractéristiques du four HIP sont détaillées section [Ajouter ref à la bonne section](#). 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% Li<sub>3</sub>N. Un creuset en BN fritté est utilisé pour contenir le précurseur PBN additivé lors du traitement thermique dans le four HIP. Les paramètres du traitement thermique sont reportés dans le tableau 1.6.

Tableau 1.6 – Conditions de synthèse HIP [74]

Température maximale	Vitesse de chauffe	Durée à haute température	Pression de gaz	Nature du creuset	Refroidissement naturel
1800 °C	100 °C/min	8h	180 MPa	hBN	≈ -100 °C/min

L'intérieur du creuset est présenté figure 1.19. Une nette différence de texture apparaît entre le creuset fritté (grains micrométriques) et l'échantillon où des cristaux de hBN de grande taille sont observés. 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-Li<sub>3</sub>N et le fond du creuset. Y. Li mentionne qu'une partie de hBN 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. Certains de ces cristaux sont faiblement cohésifs entre eux.

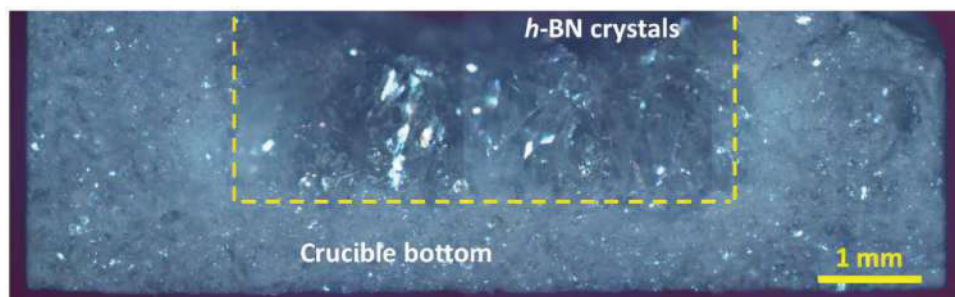
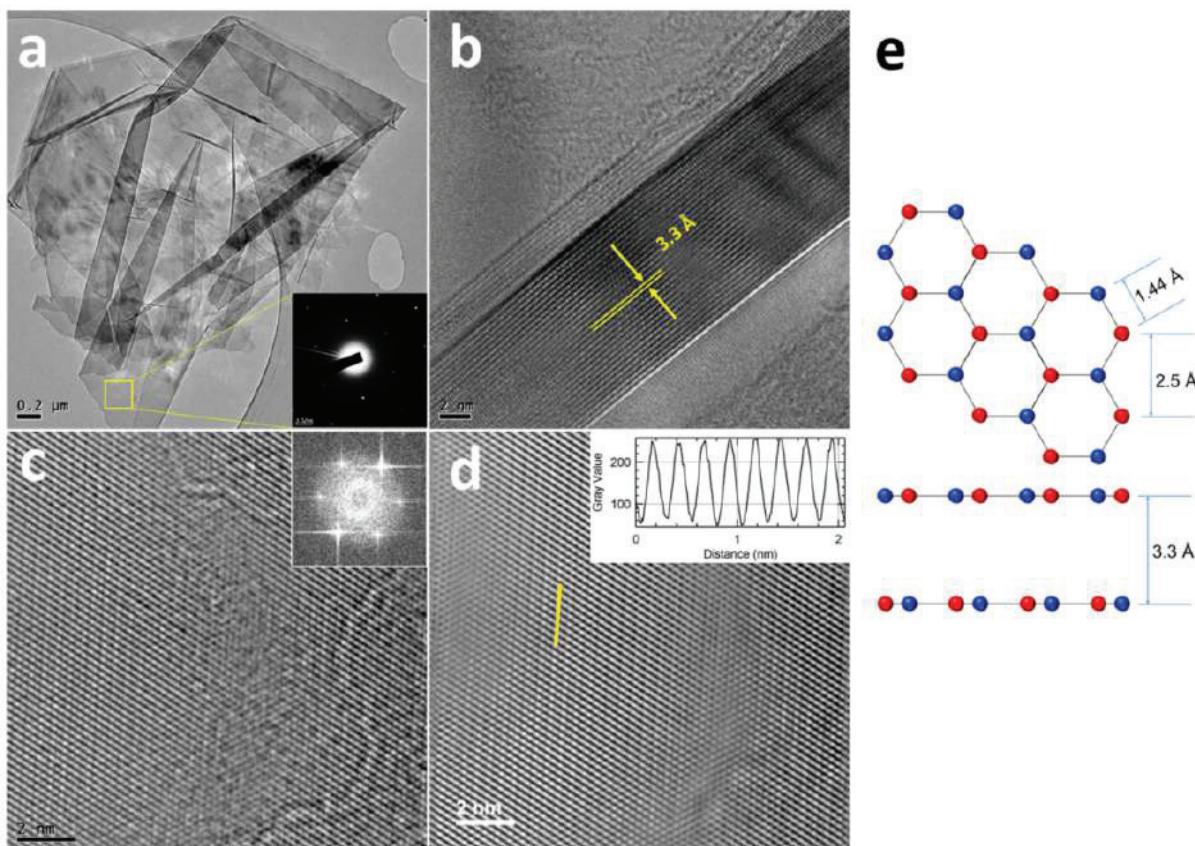


Figure 1.19 – Image de microscopie optique du fond du creuset BN en coupe, après céramisation de PBN additivé (dans le rectangle en pointillés) au HIP. [118]

Les cristaux de hBN issus de la synthèse duale PDC-HIP présentent un pic Raman à 1366 cm<sup>-1</sup> avec une FWHM de 7,6 cm<sup>-1</sup>, signe de leur grande qualité cristalline. [74] La micro-

scopie électronique à transmission sur des feuillets de hBN exfoliés, présentée figure 1.20, permet d'observer très localement la structure cristalline de hBN. Le cliché de diffraction électronique en sélection d'aire (SAED pour *Selected area electron diffraction*) présenté figure 1.19(a) (en insert) confirme la structure hexagonale. Les différents paramètres de maille mesurés à partir des différents clichés et rapportés 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 qualité, proche de la référence HPHT.

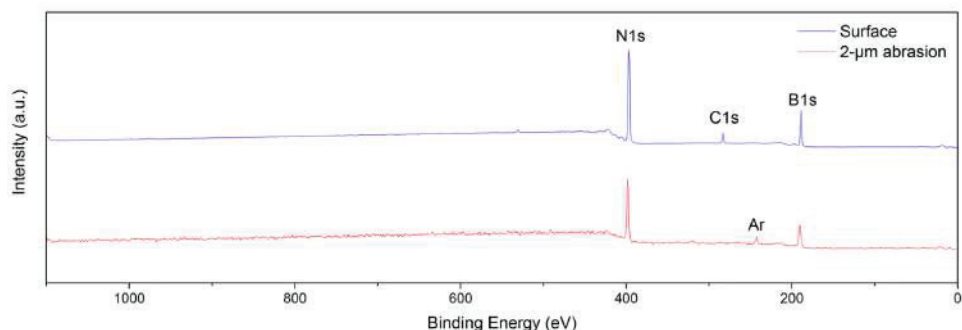


**Figure 1.20** – Images MET d'un nanofeuillet exfolié de hBN : (a) Feuillet déposé sur une grille en cuivre recouverte de carbone troué et son cliché SAED en insert; (b) Zone repliée montrant l'empilement des plans atomiques, d'où est déduite la valeur de la distance interatomique selon c; (c) Feuillet 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].

La spectrométrie photoélectronique X (XPS pour *X-ray Photoelectron Spectrometry*) présentée figure 1.21 est utilisée pour mesurer la contamination potentielle par les éléments C et O des cristaux de hBN. 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 démontreraient donc une grande pureté.

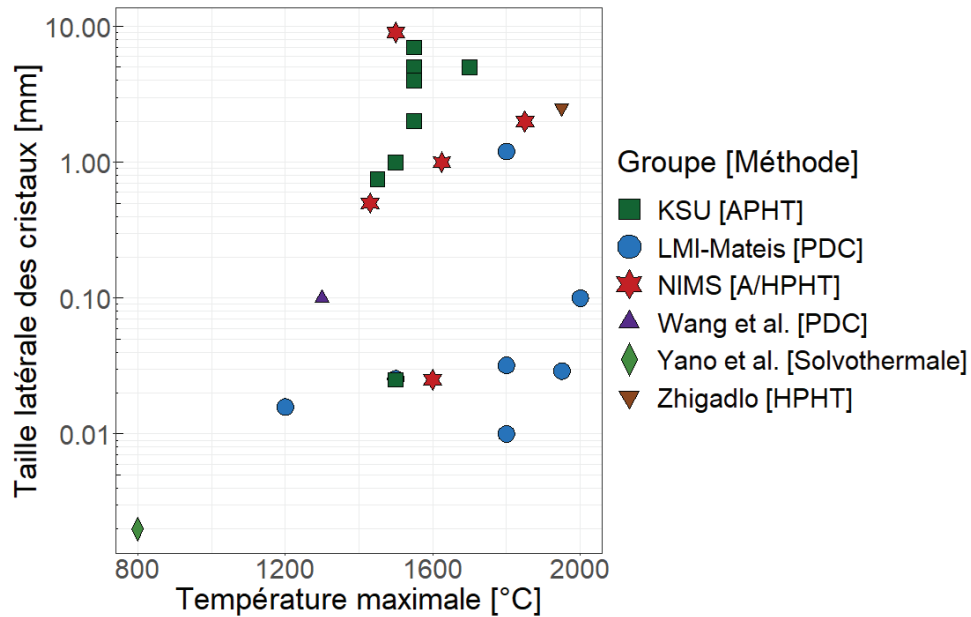


**Figure 1.21** – Mesures XPS avant (bleu) et après (rouge) ablation de la surface par pulvérisation d'ions  $\text{Ar}^+$ . [74]

La synthèse de cristaux de hBN millimétriques par le procédé dual PDC-HIP a été développée par Yangdi LI à la fin de la thèse, en 2019. [118] L'influence des paramètres du procédé HIP sur la synthèse de hBN et les mécanismes mis en jeu n'ont pas été précisément analysés. Yangdi 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 observée dès  $700^\circ\text{C}$  [56]. Les travaux rapportés dans la littérature et compilés figure 1.22 montrent néanmoins qu'une température minimale de  $1500^\circ\text{C}$  semblerait être nécessaire pour la croissance de cristaux de taille millimétrique. Seul le procédé APHT a produit des cristaux de hBN millimétriques à cette température [100, 103]. Les paramètres des procédés ayant produit de tels cristaux sont résumés dans le tableau 1.7.

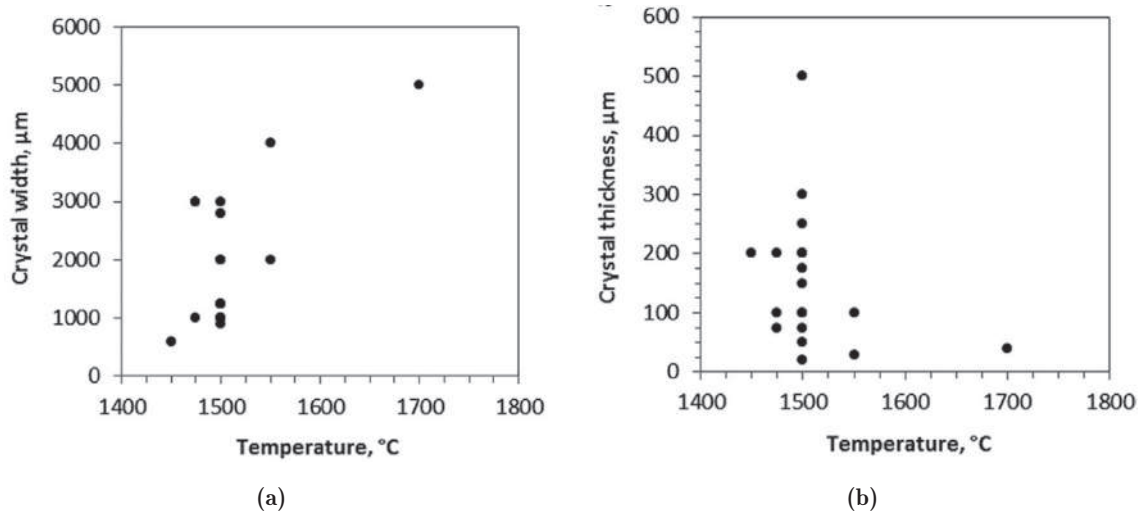


**Figure 1.22** – Tailles des cristaux de hBN en fonction de leur température de synthèse, compilées à partir de la littérature. Les références associées sont rapportées dans les parties dédiées aux procédés respectifs. [1]

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

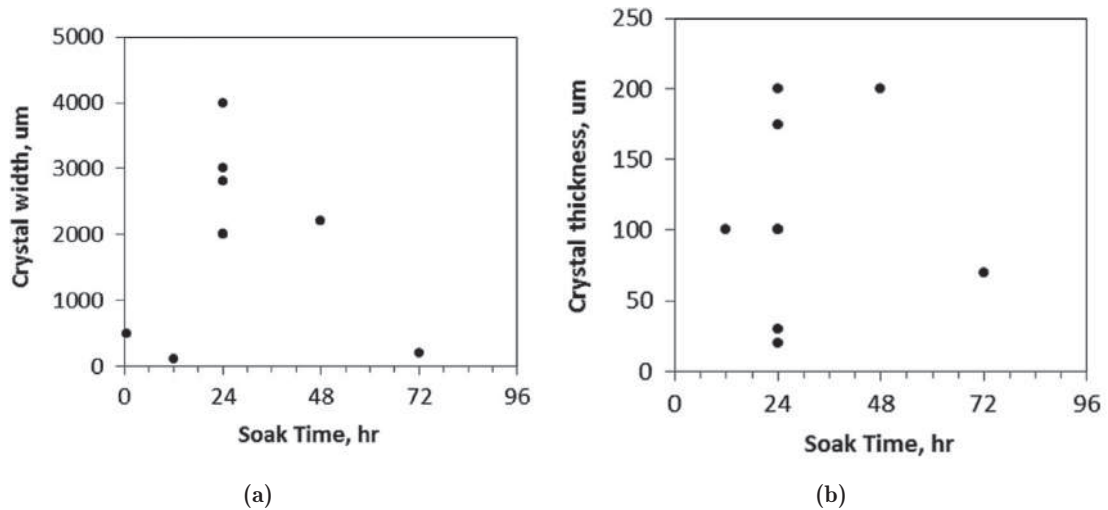
Groupe	Ref.	Procédé	Type de solvant	Taille latérale maximale
NIMS	[16, 76, 77]	HPHT	Alcalin	>500 $\mu\text{m}$
Zhigadlo	[82]	HPHT	Alcalino-terreux	2.5 mm
KSU	[73, 100, 102–104]	APHT	Métal	1 à 7 mm
SEU-FEI	[111]	APHT	Métal + C	>500 $\mu\text{m}$
LMI	[74]	PDC-HIP	Alcalin	>1 mm

Une étude paramétrique du procédé APHT [100] menée à KSU, présentée figure 1.23, étudie l'évolution des tailles caractéristiques des cristaux de hBN produits en fonction de la température de maintien (24h). Sur toute la plage de température étudiée (1450 °C à 1700 °C) il apparaît que plus la température est élevée, plus la taille latérale des cristaux produits 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.* [100] observent 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 [100].



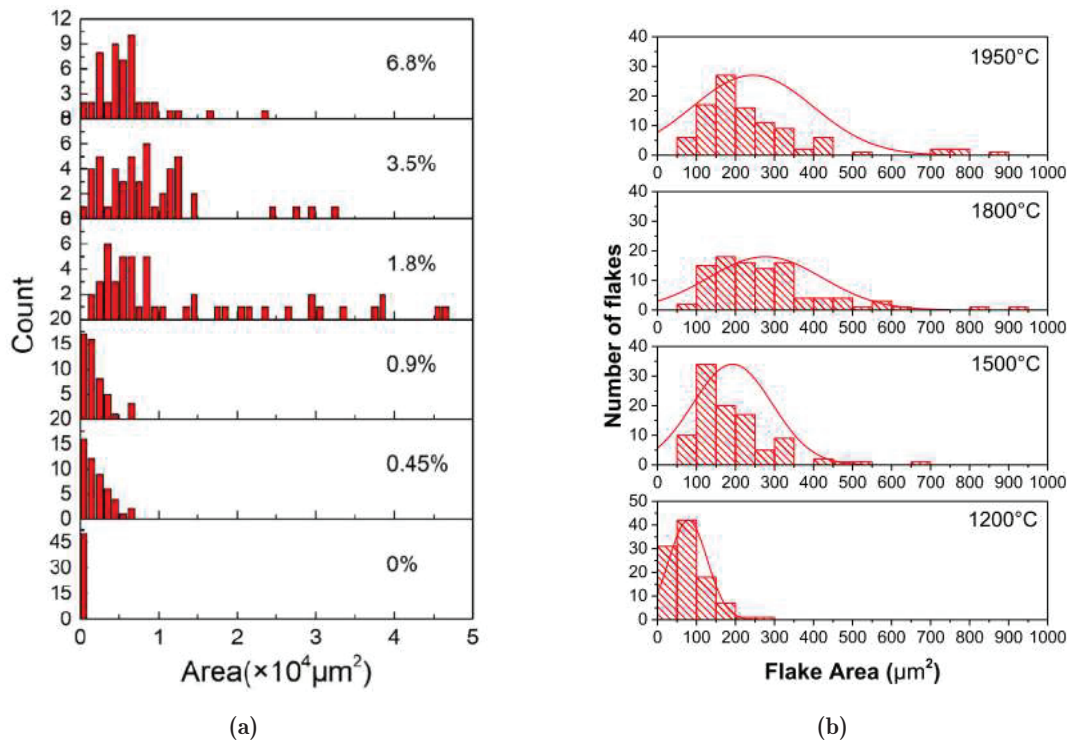
**Figure 1.23** – Évolution de la (a) taille latérale maximale et de (b) l'épaisseur maximale des cristaux de hBN produits par le procédé APHT (solvant Ni-Cr) en fonction de la température de maintien. La durée de maintien est fixée à 24h pour tous les échantillons sauf pour celui synthétisé à 1700  $^{\circ}\text{C}$  (seulement 6h). La vitesse de refroidissement est fixée à 2  $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ . Reproduits à partir de [100].

Hoffman *et al.* ont également étudié l'influence du temps de maintien à 1500  $^{\circ}\text{C}$ . En effet, le maintien à haute température permet la dissolution des espèces B et N dans le solvant liquide et influe donc sur la croissance de hBN lors du refroidissement. Les résultats de cette étude sont rapportés figure 1.24. Pour ce procédé, les épaisseurs et tailles latérales maximales des cristaux de hBN sont obtenus avec une durée de maintien optimale estimée entre 24h et 48h, à 1500  $^{\circ}\text{C}$ . [100] L'augmentation de la taille latérale (observée après refroidissement) 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 mais 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).



**Figure 1.24** – Évolution de la (a) 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 [100].

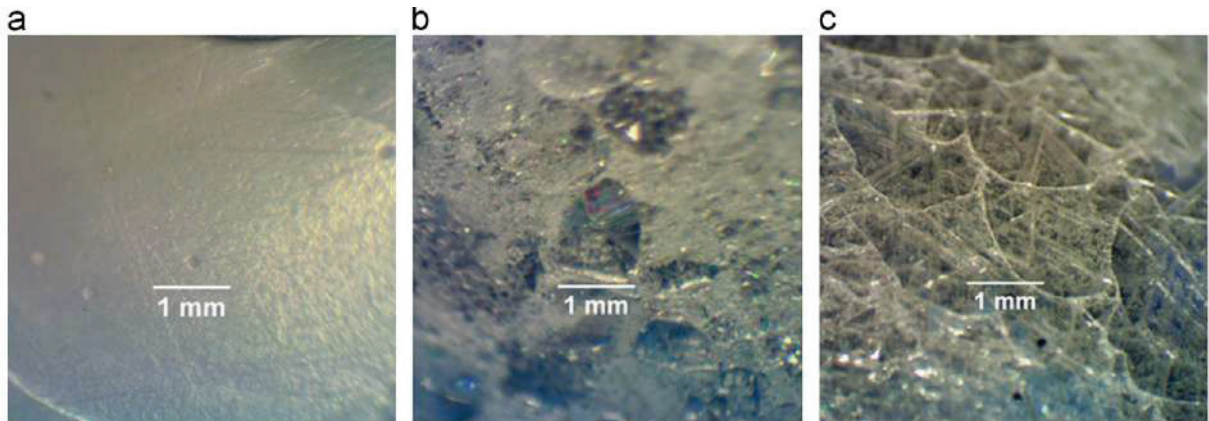
Pour le procédé HPHT, une température minimale de 1700 °C est nécessaire pour la croissance de hBN à partir de solvant Mg [82]. Zhang *et al.* ont étudié le rôle de l'ajout de carbone dans le solvant métallique sur la taille des cristaux de hBN synthétisés. Leur étude est présentée figure 1.25a. Zhang *et al.* observent que l'ajout de carbone au sein du solvant métallique permet de produire des cristaux de hBN de plus grande taille. Ils ont déterminé une concentration en carbone optimisée de 1,8 wt%. Ils 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  $\text{BO}_x$  qui entraveraient la diffusion 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]



**Figure 1.25** – 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 [111]; (b) synthétisés par la voie PDC combinée au SPS en fonction de la température. [78].

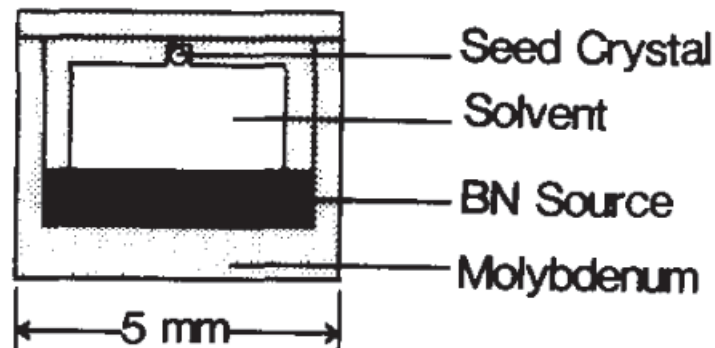
Les procédés de moins de 12 heures ayant produits des cristaux de hBN dont la taille latérale dépasse le millimètre utilisent des solvants alcalins [74], alcalino-terreux [82] ou du silicium [94] et impliquent une diffusion à courte distance. Les distributions de surfaces des cristaux, présentées figure 1.25, sont très larges et varient de 50 μm<sup>2</sup> à 1000 μm<sup>2</sup> à 1800 °C pour le procédé PDC-SPS [78] et de 300 à 4000 μm<sup>2</sup> à 1450 °C pour le procédé APHT [111]. Ces distributions de surfaces ont été mesurées sur des populations de cristaux produits par des procédés impliquant respectivement 75h et 8h de traitement thermique. Les distributions de surfaces de cristaux de hBN produits par le procédé PDC-SPS figure 1.25b 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 de germes donc la taille est dispersée, ou une nucléation homogène sur une large plage de températures.

De nombreuses vitesses de refroidissement ont été appliquées au procédé APHT, de 0,5 °C/h [102] à 10 °C/h [100]. La figure 1.26 présente l’évolution de la taille des cristaux de hBN en fonction de la vitesse de refroidissement. Après un refroidissement à 10 °C/h, seuls de petites cristallites de hBN sont observées. La très faible taille de cristallite donne un aspect grisâtre à la surface du lingot figure 1.26a. Après un refroidissement à 2 °C/h, de larges cristaux millimétriques transparents apparaissent figure 1.26b. Le refroidissement le plus lent figure 1.26c semble donc produire les plus gros cristaux. L’évolution n’est cependant pas très significative entre 2 °C/h et 0,5 °C/h. [102] Le refroidissement lent est aussi limité par la volonté de réduire la durée globale du procédé.



**Figure 1.26** – 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 [100].

Dans une tentative de contrôler la nucléation, l'épitéxie 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, schématisé figure 1.27 [120], mais jamais pour hBN [100]. De même, aucune étude de l'influence de la pression sur les propriétés de hBN n'existe.



**Figure 1.27** – Cellule HPHT préparée pour la croissance de cBN avec germe. Reproduit à partir de [120].

L'influence de différents paramètres des divers 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, 111] mais le plus souvent, seul un ordre de grandeur du plus gros cristal obtenu est proposé. [100] 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 sont néanmoins observés. 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

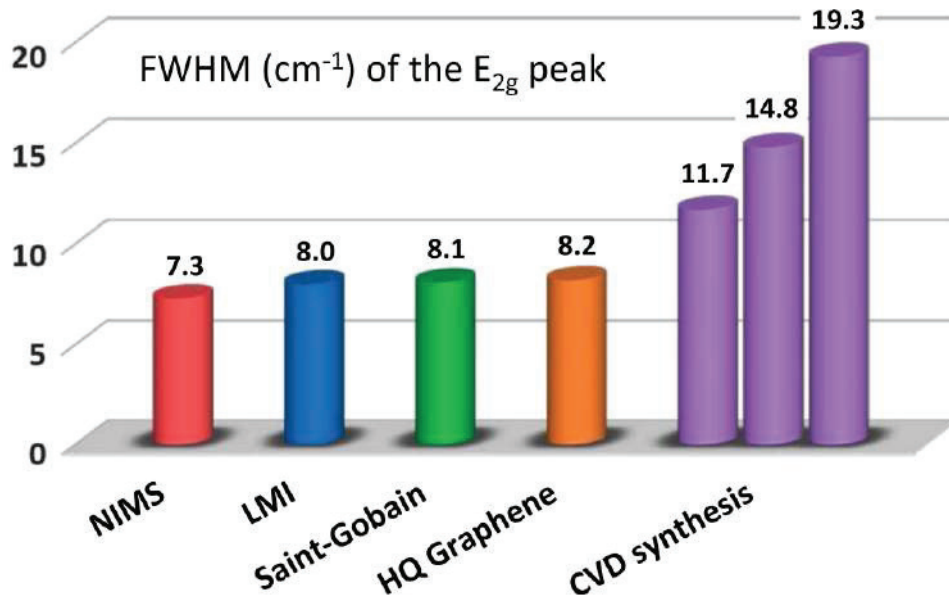
Plusieurs études font état d'une taille latérale de "cristaux" de hBN de plusieurs millimètres mais les monocristaux considérés sans défaut les composants sont plus petits. Les défauts 2D représentent une faiblesse du cristal qui favorise une rupture mécanique lors de leur exfoliation et réduit la taille des feuillets exfoliés. De plus, le contrôle de la densité de contaminants est crucial pour les applications électroniques et opto-électroniques, 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 hexagonale de hBN rend l'émission du mode  $E_{2g}$  beaucoup plus intense que le mode inter-plans. Pour caractériser hBN, ce pic à  $1366 \text{ cm}^{-1}$  est donc souvent considéré seul. 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 d'un 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 1.28 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 [121]. 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%). Dans le cas de hBN monoisotopique ( $^{11}\text{B}$ ), une valeur de FWHM de  $3,25 \text{ cm}^{-1}$  a été mesurée. [122]



**Figure 1.28** – Valeurs de FWHM de l'émission Raman à  $1366 \text{ cm}^{-1}$  associée au mode  $E_{2g}$  de hBN mesurée sur des films minces produits par CVD et sur des cristaux. L'échantillon indiqué LMI a été obtenu par le procédé dual PDC-SPS. Saint-Gobain et HQ Graphene indiquent des poudres de hBN commercial. Reproduit à partir de [121].

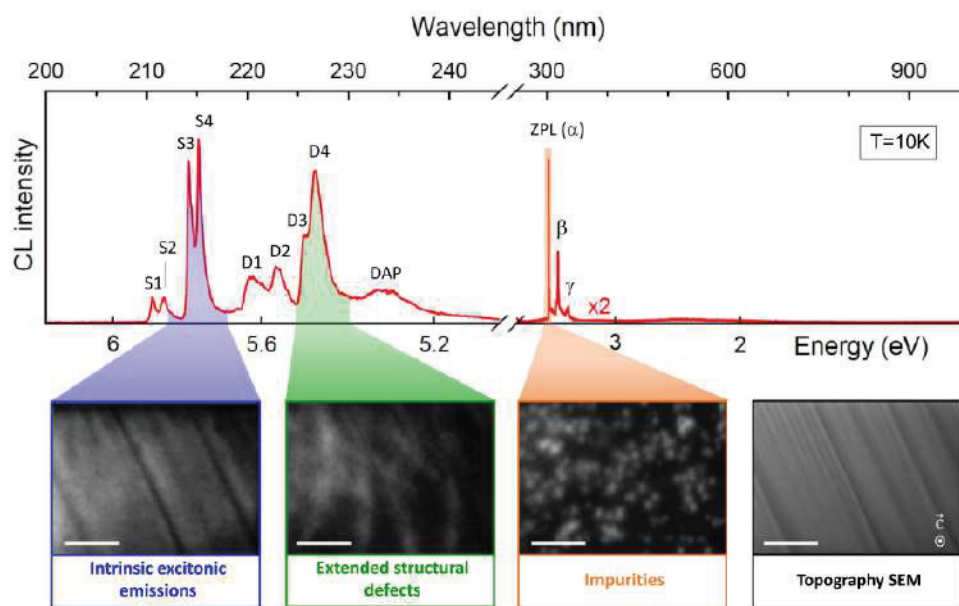
Les mesures de cathodoluminescence (CL) et de photoluminescence (PL) sont prometteuses pour la caractérisation de hBN. [16] L'excitation par la lumière UV (PL) ou par un faisceau d'électrons (CL) crée des excitons dans hBN. Un photon peut être émis lors de la recombinaison de l'exciton et son énergie dépend alors de la structure de bande électronique locale. hBN présente une bande interdite indirecte de  $5,955 \text{ eV}$  ( $208 \text{ nm}$ ). [8] La luminescence (émission) intrinsèque de hBN est assistée par ses phonons. [8] Le mécanisme d'émission indirecte entraîne un décalage spectral de son émission intrinsèque [8] qui est observée 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. [123] Par conséquent, les mesures de luminescence pourraient permettre d'apprécier la contamination et les défauts structuraux de hBN [123–125] y compris à température ambiante [98]. Une sonde précise pourrait alors donner des indications sur la structure cristalline locale. Les propriétés de luminescence attribués à des



défauts de hBN font cependant encore l'objet de débats [123, 126].

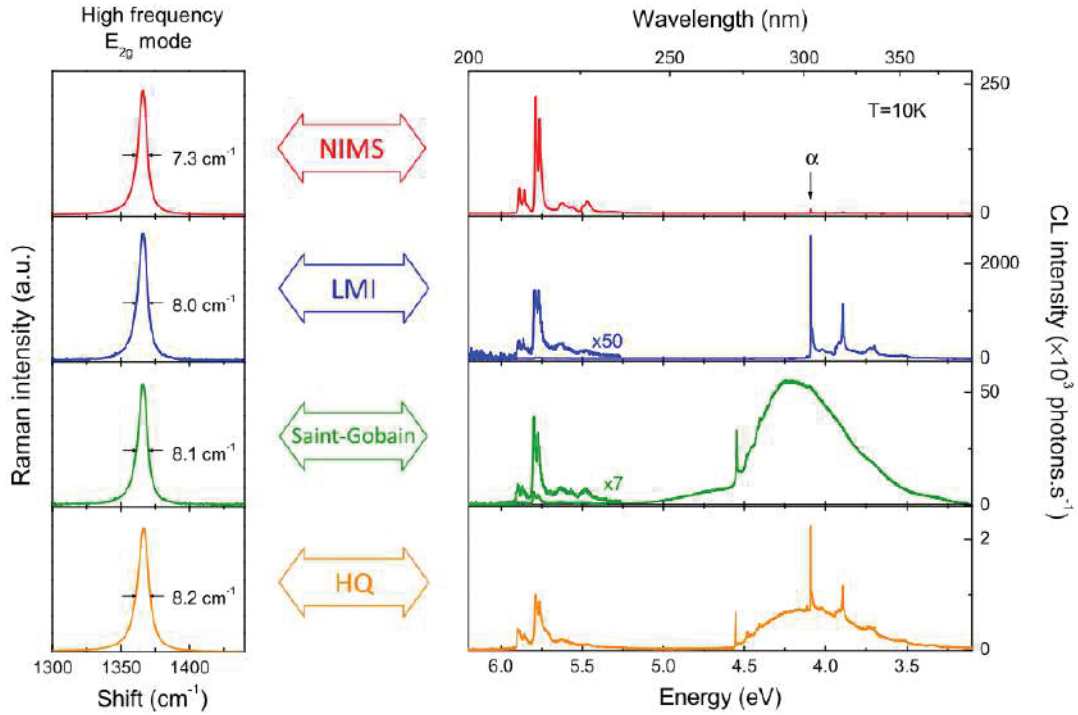
La mesure de CL, à température cryogénique, d'un cristal HPHT par Schue *et al.* figure 1.29 montre que son spectre comporte de nombreux signaux entre 210 nm et 350 nm. Ces signaux ont été attribués à trois sources d'émission différentes. Quatre signaux distincts entre 210 nm et 215 nm, notés S1 à S4, 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. [127] 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 nm et 227 nm, notée D, serait issue d'une interaction entre les excitons de hBN, ses phonons et certains défauts structuraux.



**Figure 1.29** – Spectre de cathodoluminescence (10 K) entre 200 nm et 1000 nm mesuré sur 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 [121].

Une émission structurée en triplet observée entre 300 nm et 350 nm est attribuée à une modification de structure de bande de hBN par la présence d'impuretés (C et O) dans le cristal. [77] Il a déjà été observé lors de la mesure de CL de cristaux de hBN produits par les procédés HPHT et APHT. La présence de signaux différents de l'émission intrinsèque sur le spectre de CL d'un cristal de hBN indiquerait donc la présence de défauts ou de contamination au sein de ce cristal.

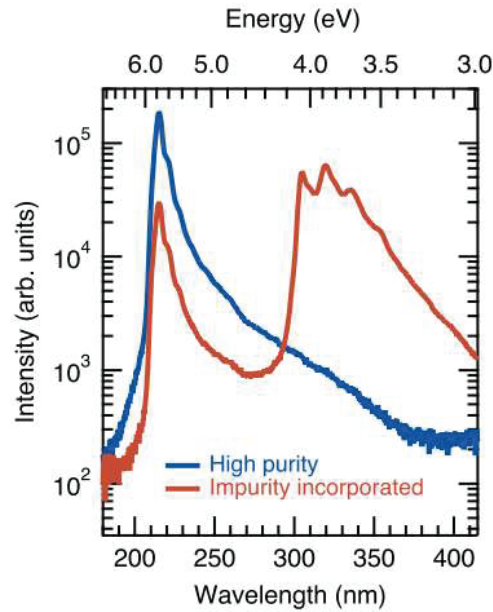
La comparaison de plusieurs sources de hBN par Schue *et al.* a aussi étudié leurs propriétés de CL respectives. Les spectres mesurés par Raman et CL des échantillons de hBN NIMS (HPHT), LMI (PDC-SP), Saint-Gobain (poudre commerciale) et HQ Graphene (poudre commerciale) sont présentées figure 1.30. Les quatre échantillons sont cristallins comme l'atteste leur FWHM Raman comprise entre  $7,3 \text{ cm}^{-1}$  et  $8,2 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 1.30** – 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 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 [121].

Les spectres 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 entre 5,64 eV (220 nm) et 5,16 eV (240 nm) est attribuée aux défauts cristallins et est observée pour les quatre échantillons. Un triplet de pics étroits entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) apparaît sur le spectre de CL mesuré sur l'échantillon LMI (PDC-SPS) et est également observé sur le spectre de CL de l'échantillon NIMS 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 [98]. Les spectres CL de hBN commercial (de 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.

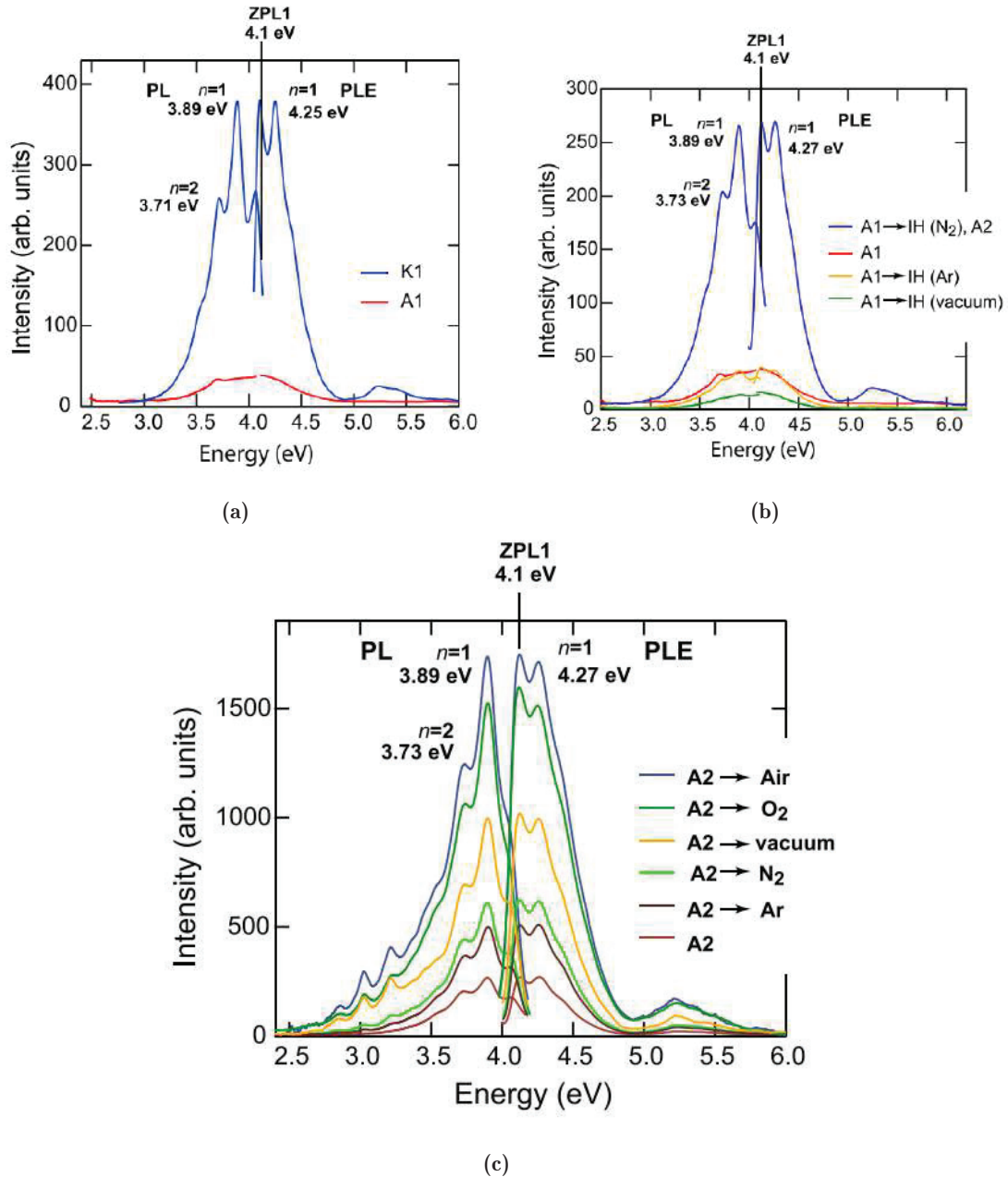
L'émission structurée en triplet observé par CL entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) a été attribué par Onodera *et al.* à la contamination de hBN par des atomes de C d'après des mesures de spectrométrie de masse des ions secondaires sur des cristaux de hBN HPHT. [77] Onodera *et al.* observent aussi une forte ségrégation spatiale et la formation de domaines riches en C au sein des cristaux HPHT avec des réponses CL distinctes figure 1.31.



**Figure 1.31** – Spectres de CL (300 K) d'un cristal de hBN HPHT à deux positions différentes : le spectre rouge est mesuré sur une zone présentant une contamination au carbone mesurée supérieure à celle de la zone où a été mesuré le spectre bleu. Reproduit à partir de [72].

Une étude de PL [128] constate une évolution de ce triplet vers 4,13 eV (300 nm) différente selon l'atmosphère présente autour de hBN lors de la mesure. 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 éventuelle contamination de hBN dans l'émission structurée en triplet observée entre 300 nm et 350 nm sur son spectre de luminescence, Tsushima *et al.* [126] ont reproduit des mesures de PL figure 1.32 sur un même échantillon après des recuits successifs sous différentes atmosphères.



**Figure 1.32** – 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 [126].

Les spectres de photoluminescence (partie gauche, avant la marque ZPL1 à 4,1 eV) de deux poudres commerciales de hBN (A1 et K1) sont comparés figure 1.32a. L'émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm apparaît très marqué sur le spectre de PL de K1 uniquement. Un large signal de faible intensité est observé à ces longueurs d'ondes sur le spectre de A1. Les spectres d'émission de photoluminescence (PLE pour *Photoluminescence Emission*) présentés en partie droite (après la marque ZPL1 à 4,1 eV) représentent l'intensité du maximum d'intensité

à 3,89 eV (319 nm) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

L'intensité du triplet de PL entre 4,13 eV (300 nm) et 3,54 eV (350 nm) figure 1.32b augmente fortement (multipliée par 5) après un recuit de l'échantillon A1 à 1900 °C/2min sous N<sub>2</sub>. 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 1.32c mettent en évidence l'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, leurs observations ne permettraient 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).

Très récemment, une mesure de PL résolue spatialement a été réalisée sur des cristaux de hBN APHT. [123] Leur grande pureté a été confirmée par l'absence de signal vers 4,13 eV (300 nm). Cependant, en considérant le signal de PL intrinsèque vers de 5.76 eV (215 nm), une grande inhomogénéité spatiale a été mesurée. Cette inhomogénéité a été attribuée à des centres non radiatifs de recombinaison, mais leur nature physique 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, 129] sont désormais remis en question et remplacés par des creusets en alumine lorsque le procédé le permet. La poudre de hBN commerciale 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, 118] 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 [130–132]. 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 [128]. 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 observé en CL entre 4,13 eV

(300 nm) et 3,54 eV (350 nm) et étudié par Schue *et al.* [121] 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. Par conséquent, une grande attention doit être portée à la préparation de l'échantillon à l'environnement lors du traitement thermique de synthèse.

Un calcul de premier principe a montré que la formation d'un défaut auto-interstitiel  $N_i$  nécessiterait une faible énergie, qui expliquerait donc la forte concentration de lacunes  $V_N$  [133] mentionnée pour la première fois par Sato *et al.* [94]. 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 [134], en accord avec des observations plus précoces [135]. 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 de défauts ponctuels, ce qui expliquerait la formation des domaines riches en carbone observés au sein des cristaux de hBN HPHT.

Les impuretés sont la source supposée d'émetteurs de photons uniques (SPE pour *Single Photon Emission* en anglais, longueur d'onde d'émission à 650 nm) [136]. 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. [137] pour une revue). Récemment, 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 [138]. 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. [138]

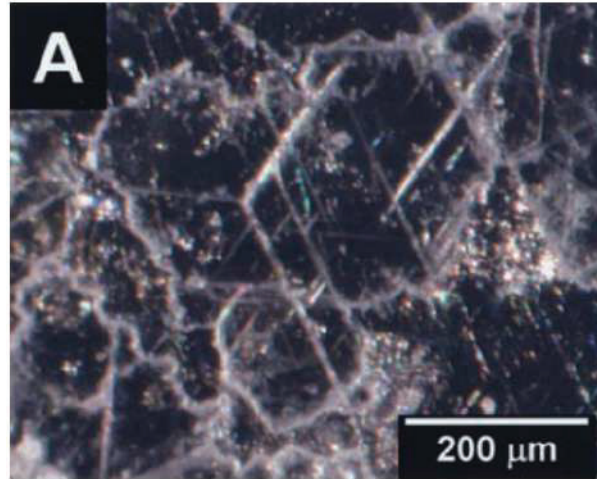
Une étude optique précise des centres SPE dans des cristaux HPHT dopés au C [139] pourrait conduire à des conclusions équivalentes. De plus, des mesures sur des feuillets de hBN exfolié montrent une concentration d'émetteurs de photons uniques plus élevée à l'endroit des défauts 2D [136] et des plis dûs à une courbure locale du feuillet [140, 141]. Les interactions entre les défauts ponctuels ont été calculées. [142] 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 [143]. 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. Ce système réactionnel pourrait également être à l'origine de la formation de défauts qui pourraient abaisser les propriétés mécaniques de hBN.

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

La poudre de hBN commercial présente de nombreux défauts structuraux [121] et Edgar *et al.* affirment que ces défauts peuvent être retrouvés dans les cristaux de hBN recristallisés par le procédé APHT [103]. La poudre de B 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.* [98]) 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 [100]. 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, visibles figure 1.33, dessinant souvent des domaines triangulaires. 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 les contributions des lacunes et des dislocations [144]. Néanmoins, les *striae* observées dans les cristaux de hBN ne présentent pas la signature luminescente d'un défaut structurel tel que des dislocations ou des lacunes [72, 83]. Ces *striae* présentent même un signal PL intrinsèque plus fort 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 enfouis. 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 formation de 2 types de puits distincts est observée et serait un signe de la coexistence de deux types de défauts. [98] 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*. Cette observation justifierait ainsi l'interprétation des *striae* comme joints de grains.



**Figure 1.33** – Microphotographie de *striae* d'un cristal de hBN APHT. Reproduit à partir de [83].

L'étude théorique des défauts dans les joints de grains a montré que les défauts pouvaient être favorisés par une forte déformation locale, et plus particulièrement par une courbure perpendiculaire à la structure hexagonale. [144] Des contraintes dues à la courbure de la surface sont induites par le procédé APHT lors de la solidification de l'alliage. [98] Une déformation locale peut aussi apparaître lorsqu'il existe une grande différence de dilatation thermique entre hBN et la matrice de solvant.

L'identification des défauts de hBN est donc une question cruciale qui influe sur les propriétés de hBN et des dispositifs dans lequel il est intégré. Les mesures de luminescence ont permis d'observer une signature optique de ces défauts et des corrélations avec des paramètres procédé ont été identifiées. L'analyse de ces corrélations 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. Ainsi, 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 inégalées.

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 apparaître 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 études de distribution de tailles des cristaux de hBN synthétisés, proposées 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'application 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 également en cause cette attribution. Les propriétés de luminescence de hBN et leur corrélation avec les paramètres des procédés de synthèse sont ainsi encore débattus. Néanmoins, la littérature met en avant des sources potentielles de contamination et/ou de défauts. À très haute température de nombreux mécanismes de transports sont activés et l'échantillon pourrait réagir avec le creuset. Le système réactionnel est donc formé 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.

# 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. 24, 33, 49)
- [2] S. Ogawa, S. Fukushima & M. Shimatani, “Hexagonal Boron Nitride for Photonic Device Applications: A Review”, *Materials* **16** (2023), 2005 (*cf.* pp. 24, 29)
- [3] S. Yuan, “Elaboration de revêtements de Nitrures (h-BN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) par pyrolyse de polymères précéramiques. Caractérisations chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques”, PhD thesis, 2013, ISBN: 9780857240897 (*cf.* pp. 25, 40–43).
- [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. 25)
- [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. 25)
- [6] 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. 26)
- [7] O. Madel, “Semiconductors; group IV elements and III-V compounds”, *Materials Research Bulletin* **26** (1991), 837 (*cf.* p. 26)
- [8] G. Cassabois, P. Valvin & B. Gil, “Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor”, *Nature Photonics* **10** (2016), 262–266 (*cf.* pp. 26, 28, 55)
- [9] R. Chrenko, “Ultraviolet and infrared spectra of cubic boron nitride”, *Solid State Communications* **14** (1974), 511–515 (*cf.* p. 26)
- [10] 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. 26)
- [11] 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. 26)
- [12] 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. 26)
- [13] 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.* p. 26)
- [14] X. Zhang & J. Meng, “Recent progress of boron nitrides”, in: *Ultra-Wide Bandgap Semiconductor Materials*, Elsevier, 2019, pp. 347–419 (*cf.* p. 26).
- [15] 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. 26)

- 
- [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. 26, 33, 35, 36, 49, 55)
- [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. 27)
- [18] K. S. Novoselov & A. H. Castro Neto, “Two-dimensional crystals-based heterostructures: materials with tailored properties”, *Physica Scripta* **T146** (2012), 014006 (*cf.* p. 27)
- [19] D. Pacil, J. C. Meyer, C. 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.* pp. 27, 28)
- [20] A. K. Geim & I. V. Grigorieva, “Van der Waals heterostructures”, *Nature* **499** (2013), 419–425 (*cf.* p. 28)
- [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. 28)
- [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. 28)
- [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. 28)
- [24] K. J. Tielrooij, N. C. Hesp, A. Principi, M. B. Lundberg, 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. 28)
- [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. 28, 30)
- [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.* p. 28)
- [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. 28)
- [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.* p. 28)
- [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.* p. 28)
- [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. 28)

- 
- [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. 28)
- [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. 28)
- [33] J. D. Caldwell, I. Aharonovich, G. Cassabo, J. H. Edgar, B. Gil & D. N. Basov, “Photonics with hexagonal boron nitride”, *Nature Reviews Materials* **4** (2019), 552–567 (*cf.* p. 29)
- [34] B. Gil, G. Cassabo, R. Cusco, G. Fugallo & L. Artus, “Boron nitride for excitonics, nano photonics, and quantum technologies”, *Nanophotonics* **9** (2020), 3483–3504 (*cf.* p. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [41] J. Li, “Growth and characterization of high-quality bulk hexagonal boron nitride crystals”, PhD thesis, Wuhan University, 2019 (*cf.* pp. 29, 60).
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)

- 
- [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. 29)
- [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. 29)
- [48] V. Mandorf, United States Patent Office (*cf.* p. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 29)
- [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. 30)
- [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.* p. 30)
- [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. 30, 33, 48)
- [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. 30, 33)
- [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.* p. 30)
- [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. 30)
- [60] M. J. Rand & J. F. Roberts, “Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride”, *Journal of The Electrochemical Society* **115** (1968), 423 (*cf.* p. 30)
- [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.* pp. 30, 31)

- 
- [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. 31)
- [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. 31)
- [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. 31)
- [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. 31)
- [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. 31)
- [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. 31)
- [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. 31)
- [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. 31)
- [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. 31)
- [71] M. Zastrow, “The Crystal Kings”, *Nature* **572** (2019), 429–432 (*cf.* pp. 32, 34, 35)
- [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. 32–34, 58, 60, 62)
- [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. 32, 34, 36, 37, 49, 60)
- [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. 32, 33, 46–49, 52, 60)
- [75] R. H. Wentorf, “Synthesis of the cubic form of boron nitride”, *The Journal of Chemical Physics* **34** (1961), 809–812 (*cf.* p. 33)
- [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. 33–36, 49, 60, 62)

- 
- [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. 33, 34, 36, 49, 56, 57, 60)
- [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. 33, 45, 52, 53, 60)
- [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. 33)
- [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. 33)
- [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. 33)
- [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. 33, 35, 36, 49, 51, 52, 60)
- [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. 33, 34, 37, 51, 53, 62, 63)
- [84] S. Nakano, H. Ikawa & O. Fukunaga, “Synthesis of cubic boron nitride using Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>, Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> and Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub> as solvent-catalysts”, *Diamond and Related Materials* **3** (1994), 75–82 (*cf.* p. 33)
- [85] 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.* pp. 33, 35)
- [86] 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. 33, 35)
- [87] 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. 33)
- [88] T. Endo, O. Fukunaga & M. Iwata, “Precipitation mechanism of BN in the ternary system of B-Mg-N”, *Journal of Materials Science* **14** (1979), 1676–1680 (*cf.* pp. 33, 35)
- [89] J. Goubeau & W. Anselment, “Über ternäre Metall-Bornitride”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **310** (1961), 248–260 (*cf.* p. 34)
- [90] 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.* p. 34)
- [91] 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. 34)

- 
- [92] R. H. Wentorf, Abrasive material and preparation thereof (*cf.* p. 34)
- [93] 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. 34–36)
- [94] T. Ishii & T. Sato, “Growth of single crystals of hexagonal boron nitride”, *Journal of Crystal Growth* **61** (1983), 689–690 (*cf.* pp. 34, 37, 52, 61)
- [95] J.-O. Andersson & B. Sundman, “Thermodynamic properties of the Cr-Fe system”, *Calphad* **11** (1987), 83–92 (*cf.* p. 34)
- [96] P. Nash, “The Cr-Ni system”, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **7** (1986), 466–476 (*cf.* p. 34)
- [97] 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. 34, 36, 37)
- [98] 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. 34, 37, 38, 55, 57, 62, 63)
- [99] 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. 34)
- [100] 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. 34, 36, 37, 48–53, 62)
- [101] 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. 34, 37)
- [102] 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. 34, 37, 49, 52)
- [103] 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. 34, 36, 37, 48, 49, 62)
- [104] 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. 34, 37, 38, 49)
- [105] 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. 35)
- [106] 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. 35)
- [107] V. L. Solozhenko, “Boron Nitride Phase Diagram. State Of The Art”, *High Pressure Research* **13** (1995), 199–214 (*cf.* p. 35)
- [108] 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.* p. 35)



- 
- [109] 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.* p. 35)
- [110] 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. 35)
- [111] 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. 37, 49, 52, 53)
- [112] 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. 37)
- [113] 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. 37)
- [114] B. Clubine, “Synthesis and Characterization of Bulk Single Crystal Hexagonal”, PhD thesis, 2012 (*cf.* pp. 38, 39).
- [115] S. Liu, “Experimental and Theoretical Studies of Hexagonal Boron Nitride Single Crystal Growth”, PhD thesis, Beijing University of Chemical Technology, 2018 (*cf.* p. 38).
- [116] 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. 39)
- [117] 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. 40, 41).
- [118] Y. Li, “Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals : From bulk to nanosheets”, PhD thesis, INSA Lyon, 2019 (*cf.* pp. 43, 44, 46, 48, 60).
- [119] 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. 44, 45)
- [120] 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. 53)
- [121] 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. 55–57, 61, 62)
- [122] 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. 55)
- [123] 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. 55, 56, 60)
- [124] 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. 55)

- 
- [125] 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. 55)
- [126] 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. 56, 58, 59)
- [127] 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. 56)
- [128] 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. 58, 60)
- [129] 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. 60)
- [130] 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. 60)
- [131] 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. 60)
- [132] 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. 60)
- [133] 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. 61)
- [134] L. Weston, D. Wickramaratne, M. Mackoït, A. Alkauskas & C. G. Van De Walle, “Native point defects and impurities in hexagonal boron nitride”, *Physical Review B* **97** (2018) (*cf.* p. 61)
- [135] A. Zunger & A. Katzir, “Point defects in hexagonal boron nitride. II. Theoretical studies”, *Physical Review B* **11** (1975), 2378–2390 (*cf.* p. 61)
- [136] 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.* p. 61)
- [137] 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. 61)
- [138] 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. 61)
- [139] 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. 61)

- [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. 61)
- [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. 61)
- [142] 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. 61)
- [143] 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. 61)
- [144] 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.* pp. 62, 63)

# 2

## Outils expérimentaux

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction à la croissance cristalline en solution</b>	<b>77</b>
2.1.1	Thermodynamique et équilibres de phases	77
2.1.1.1	Introduction au formalisme de la thermodynamique	77
2.1.1.2	Équilibres de phases	79
2.1.1.3	Déséquilibres de phases	81
2.1.2	Nucléation et croissance	82
2.1.2.1	Nucléation homogène et hétérogène	82
2.1.2.2	Croissance	84
2.1.2.3	Mûrissement d'Oswald	84
2.1.2.4	Morphologie des cristaux et défauts macroscopiques	85
2.1.2.5	Génération de défauts cristallins	86
2.1.3	Les paramètres clés du procédé de croissance cristalline	87
<b>2.2</b>	<b>Préparation des échantillons</b>	<b>88</b>
2.2.1	Préparation de polyborazilène (PBN)	88
2.2.1.1	Synthèse de borazine	88
2.2.1.2	Polycondensation et stabilisation de PBN	89
2.2.2	Préparation d'échantillon	90
2.2.2.1	Pré-traitements de purification	90
2.2.2.2	Description des creusets	91
<b>2.3</b>	<b>Traitement thermique de synthèse</b>	<b>92</b>
2.3.1	Présentation du four HIP	92
2.3.2	Paramètres de contrôle et régulation	94
<b>2.4</b>	<b>Méthodes de caractérisation</b>	<b>96</b>
2.4.1	Séparation des cristaux pour caractérisation individuelle	96
2.4.2	Mesure des distributions statistiques par analyse d'images	97
2.4.3	Techniques d'imagerie et de caractérisation micro-structurale	99
2.4.4	Analyses chimiques, thermiques et structurales	99
2.4.5	Suivi réactionnel in situ en conditions HPHT	100

## CHAPITRE 2. OUTILS EXPÉRIMENTAUX

---

2.4.6 Cathodoluminescence . . . . .	100
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>102</b>

---

Ce deuxième chapitre présente les outils théoriques et les techniques expérimentales mises en oeuvre. Il a vocation à préciser le cadre théorique des travaux de recherche sur la cristallo-génèse de hBN et à rendre compte formellement de certains détails pratiques et techniques.

Ce deuxième chapitre présente premièrement la théorie classique de la croissance cristalline d'un point de vue thermodynamique et cinétique. Il aborde ensuite les détails de la préparation des échantillons présentés dans les chapitres suivants. Compte tenu de son importance dans le procédé de cristallo-génèse, une partie à part entière est dédiée à la description du four de synthèse HIP. La dernière partie présente les différents équipement et techniques de caractérisation. Cette dernière partie introduit également le protocole de séparation des cristaux de hBN systématiquement appliqué avant leur caractérisation. 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. [1] Ce livre et sa réédition en 2015 [2] sont les sources principales de la présente partie 2.1 qui se propose d'introduire 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 cristallo-génèse.

### 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 notion abstraite difficile à appréhender et impossible à mesurer. L'enthalpie permet 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°C, aussi appelée enthalpie de fusion de l'eau, s'écrit :

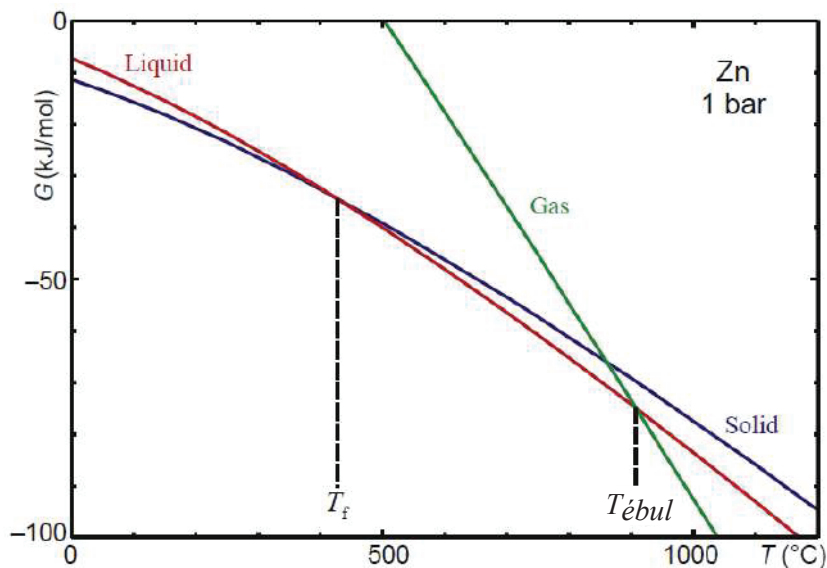
$$\Delta H_{fusion} = H(H_2O)_{liquide} - H(H_2O)_{glace} = 334,00 \text{ kJ}. \quad (2.3)$$

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. La température de fusion est obtenue 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 différents 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 donc 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 :



**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,  $T_{\text{ébul}}$  sa température d'ébullition. Reproduit à partir de [2].

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

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 :

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

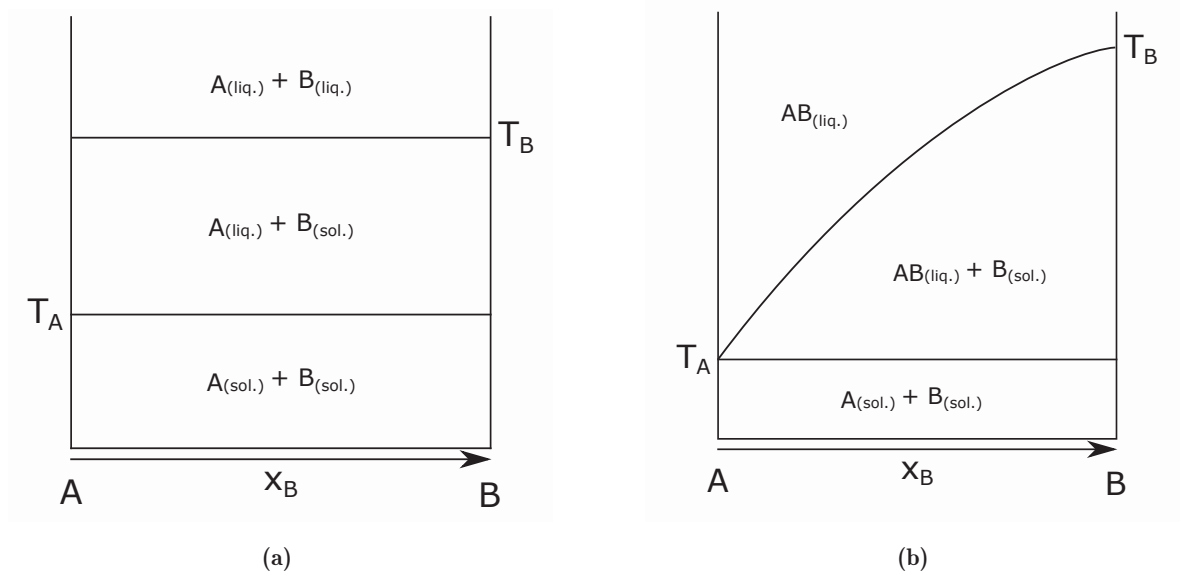
Comme mentionné plus haut, un système thermodynamique tend toujours à minimiser son enthalpie libre, qui est minimum lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. L'équation 2.6 permet donc appréhender les évolutions d'un mélange entre plusieurs composés.

### 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. La figure 2.2 représente deux exemples théoriques d'équilibres entre phases, ces représentations sont appelées *diagrammes de phase*.



Elles 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, quelle 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.

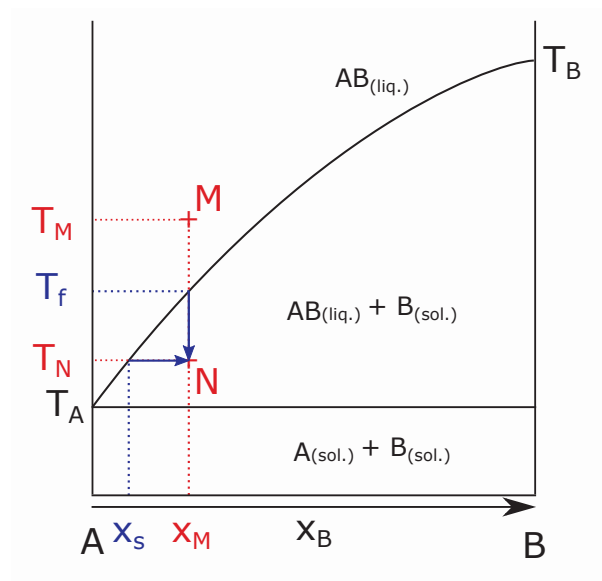
Dans l'exemple de la figure 2.2b le domaine de stabilité du mélange  $A_{sol.} + B_{sol.}$  est aussi présent à basse température. Lorsque la température augmente et atteint  $T_A$ , le composé  $A$  devient liquide. Si la température augmente encore et  $T > T_A$ , la phase liquide du composé  $A$  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  $B$  représenté par la figure 2.3. 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 de la 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 :

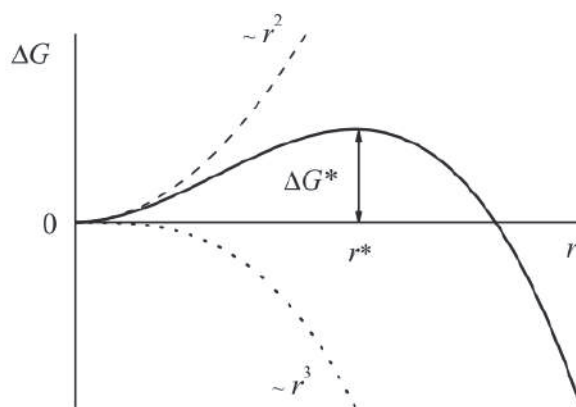
$$\Delta G_{nucleation} = v \Delta G_v + s \gamma \quad (2.10)$$

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 toujours à minimiser son enthalpie libre, ici  $\Delta G_{nucleation}$ . Les deux contributions énergétiques étant de signes opposés, l'équilibre d'un germe dépend

de son rapport  $s/v$ . La figure 2.4 illustre ces deux contributions et l'enthalpie libre totale  $\Delta G$  dans le cas d'un germe sphérique de rayon  $r$ . 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*.



**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 [2].

$\Delta G_v$  dépend de la sursaturation (ou surfusion) comme définie en 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 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 individuelle.

### 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 :

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

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 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. La distribution de tailles d'une population de particules de petite taille tend donc à s'homogénéiser vers ses grandes valeurs.

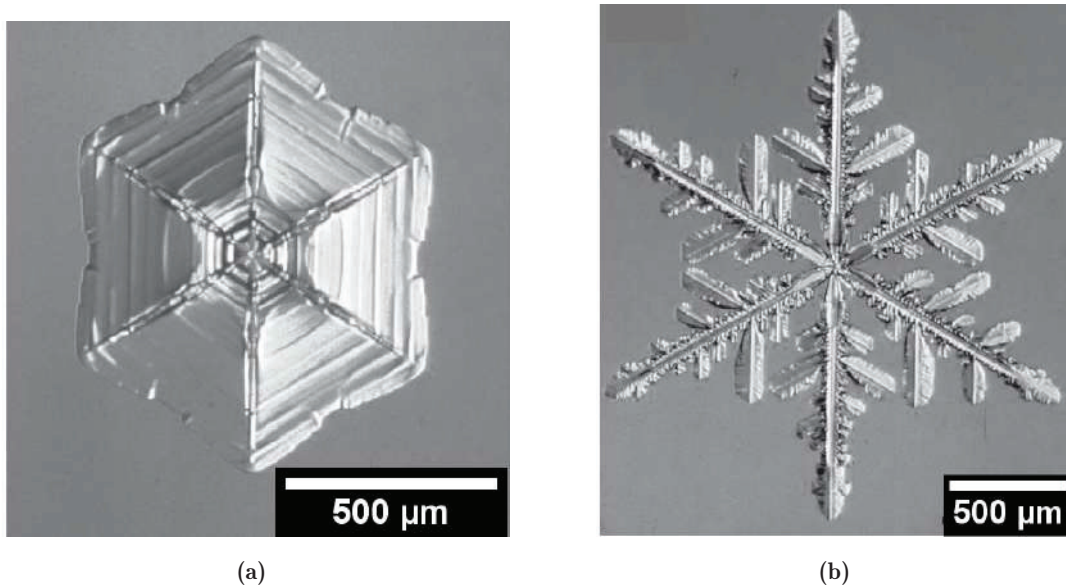
#### 2.1.2.4 Morphologie des cristaux et défauts macroscopiques

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).

La figure 2.5 illustre deux exemples d'une même phase cristalline (eau glacée) présentant des morphologies très distinctes. La figure 2.5a présente un flocon de neige hexagonal au sein duquel sont observées 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 morphologie dendritique en est un cas extrême, elle indique généralement une croissance très rapide (= conditions extrêmement hors équilibre). La figure 2.5b présente un flocon de neige hexagonal composé exclusivement de dendrites. 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  $60^\circ$ . L'observation 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.



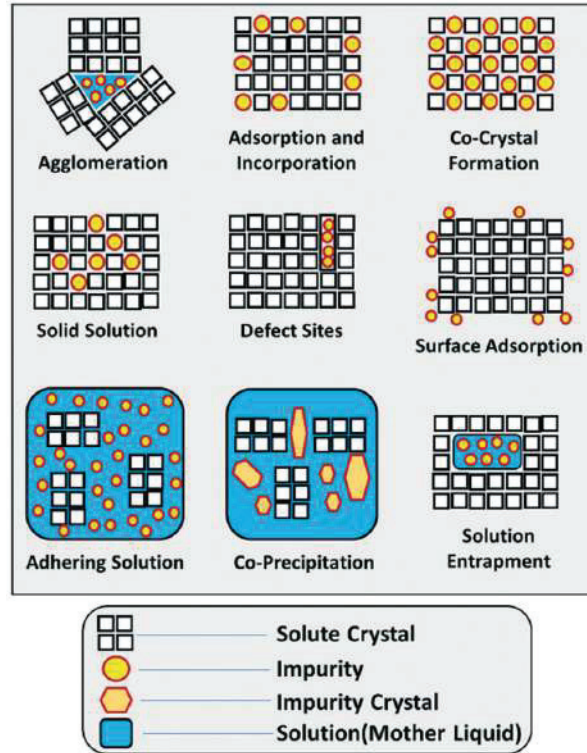
**Figure 2.5** – Flocons de neige naturels observés par microscopie optique : (a) Flocon de neige présentant une morphologie hexagonale; (b) Flocon de neige présentant une morphologie dendritique. Reproduit à partir de [2].

La croissance cristalline rapide à l'origine de la formation de dendrites peut également être à l'origine de nombreux autres défauts macroscopiques. [3] La figure 2.6 propose un ensemble d'exemples régulièrement observés. L'inclusion de solvant (*Solution entrapment* en anglais) est un phénomène particulièrement courant lors d'une croissance cristalline en solution trop rapide [2].

Un contrôle précis des mécanismes de transport de matière et de transfert thermiques sont nécessaires 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



**Figure 2.6** – Illustration des différents défauts macroscopiques pouvant apparaître lors du procédé de croissance cristalline en solution. Reproduit à partir de [3].

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 de température temporelles et spatiales. Ces variations de température 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 l'intensité 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 (équations 2.13). Le mélange initial a un impact sur le transport de matière 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 cristallogénèse en solution. La dissolution, permettant d'obtenir une solution propice à la croissance (et déterminant l'éventuelle densité de germes hétérogènes), est thermiquement activée. La surfusion (2.9) influe sur la taille des cristaux par la nucléation homogène (équation 2.12) et par la vitesse de croissance (équation 2.15). Les variations spatiales influent sur le transport de matière, peuvent favoriser une direction de croissance préférentielle mais sont aussi une source potentielle



de défauts thermoélastiques. 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 murissement peuvent aussi modifier la population (équation 2.17). Force motrice du transport de matière (diffusion thermiquement activée), une haute température est aussi source de défauts cristallins.

Son formalisme dans la théorie classique n'est pas présenté ici par souci de concision mais la pression a un rôle important dans la cristallogénèse. 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 transferts thermiques.

## 2.2 Préparation des échantillons

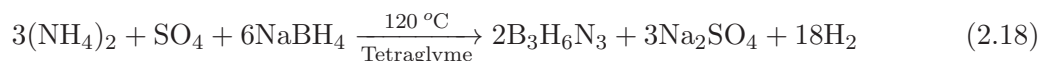
L'état de l'art a montré que la qualité des précurseurs est critique et qu'elle influe sur les caractéristiques du hBN synthétisé partie 1.2.4. Cette partie décrit les différents protocoles destinés à produire un milieu réactionnel à la pureté maximale. Elle présente ainsi les différentes étapes de synthèse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

### 2.2.1 Préparation de polyborazilène (PBN)

Les évolutions successives du procédé PDC, depuis la synthèse du précurseur borazine à la PBN et sa caractérisation puis au hBN, ont été présentées dans la partie [ajouter ref](#). 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. [4] La méthode décrite ici est celle qui a été adaptée et optimisée au LMI durant les vingt dernières années. [5] Cette méthode utilise la réaction décrite par l'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 présenté figure 2.7 et l'étanchéité est ensuite vérifiée. 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 (barreau magnétique) et sa température est régulée à 45 °C. Le sulfate d'ammonium et le  $\text{NaBH}_4$  (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 (au sens de l'équilibre thermodynamique) par la pression. Or, la pression au sein du ballon est 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, sans dépasser 130 °C. En effet, l'augmentation de la température favorise l'avancement de la réaction.

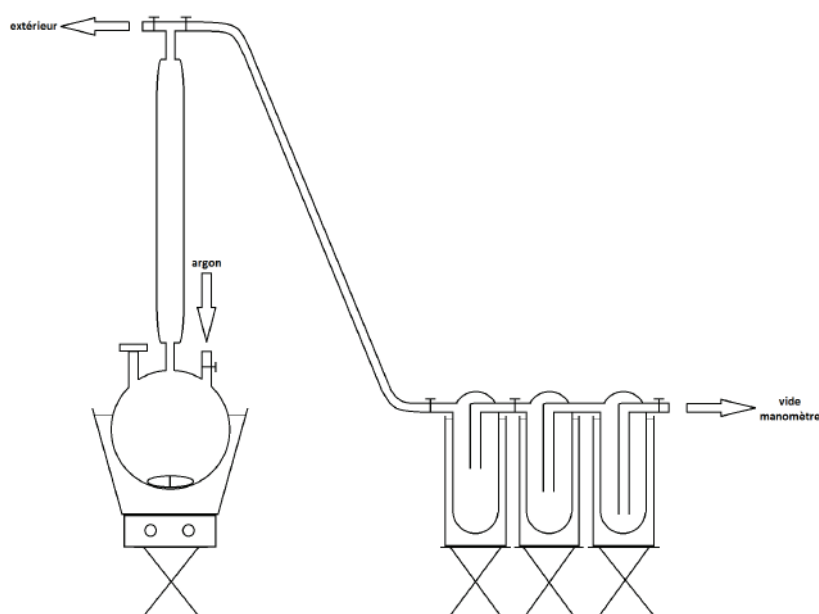


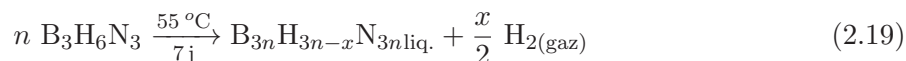
Figure 2.7 – Schéma du montage de synthèse de borazine.

Lorsque la synthèse est terminée, la borazine est répartie dans les 3 pièges à froid successifs. La borazine est un composé très volatile à température ambiante et s'évapore rapidement. En réchauffant progressivement un piège à froid jusqu'à la température ambiante, la borazine est donc distillée vers le piège à froid adjacent (dans le sens du vide dynamique). Les 3 pièges à froids sont ainsi vidés successivement. La borazine distillée ainsi récupérée est conservée au congélateur (-27 °C).

### 2.2.1.2 Polycondensation et stabilisation de PBN

Pour la synthèse de hBN par traitement thermique HIP, la borazine doit être polycondensée à 650 °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 et 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 °C. Au bout de 5 jours la pression atteint 45 bar. Le gaz contenu dans l'autoclave est alors relâché une première fois. La borazine est maintenue 2 jours de plus à 55 °C avant d'être récupérée. Durant les 7 jours, la réticulation de la borazine libère de l'H<sub>2</sub> 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 (notée PBN55) d'aspect blanchâtre et légèrement visqueux.



La PBN55 contient encore une grande quantité d'hydrogène et reste volatile à haute température. Elle est donc soumise à une première étape de polycondensation à 200 °C sur une plaque chauffante sous l'atmosphère inerte d'une boîte à gant pendant 2h dans une nacelle en alumine. La PBN polycondensée est un solide blanc.

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

### 2.2.2 Préparation d'échantillon

#### 2.2.2.1 Pré-traitements de purification

Le four environnemental de Vecstar à tube en alumine, présenté figure 2.8, permet d'effectuer des traitements thermiques jusqu'à 1400 °C, sous vide ou sous atmosphère contrôlée à pression atmosphérique. Les gaz disponibles sont le N<sub>2</sub>, l'argon (pur ou mélangé avec 5% de H<sub>2</sub>) et NH<sub>3</sub>. 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) en limitant au maximum le contact à l'air. L'introduction (ou l'extraction) de l'échantillon est effectuée à contre-courant d'un débit de gaz fort. Ce four est utilisé pour la synthèse de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> mais aussi pour la purification et le nettoyage des creusets ou 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 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 gazeux réducteur Ar+H<sub>2</sub>). L'activité de l'hydrogène à haute température permet de réduire les traces d'oxygène dans le hBN commercial et les creusets en BN, et l'oxyde natif à la surface des creusets métalliques. Après purification,



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

la nacelle est transférée en boîte à gant à l'aide d'un tube de transfert hermétique. 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.

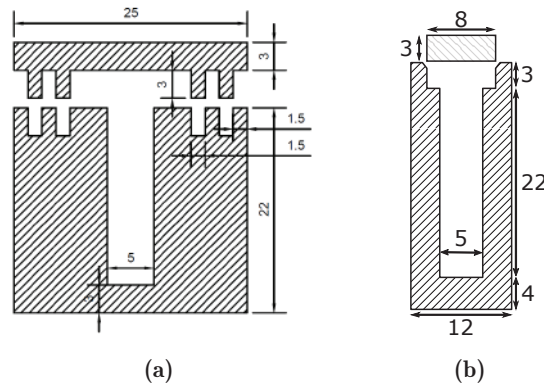
Un intérêt particulier est accordé au suivi de masse lors de la préparation d'un échantillon et après son traitement thermique. Une balance est installée à cet effet dans la boîte à gant mais la régulation de la pression limite sa précision à quelques milligrammes près. Les mélanges de poudre sont réalisés manuellement 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. Le contenu d'un creuset est systématiquement pressé manuellement pour densifier le mélange de poudres.

### 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 dans le four HIP, 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 des creusets en BN fritté est illustrée par la figure 2.9a. La géométrie accidentée du couvercle 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 durant sa thèse [6] et ont permis la synthèse de cristaux de hBN millimétriques. [7]

De nouveaux creusets ont été conçus en molybdène, métal qui présente une température de fusion supérieure à 2600 °C. La géométrie des creusets en Mo est représentée par la figure 2.9b. À la différence de BN fritté, le molybdène est un métal très dur et difficile à usiner. Une géométrie simple 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 par les techniciens de l'atelier de mécanique de l'UCBL, S. Martinez et **Ajouter nom**. Une variante de ces creusets en molybdène a été préparée avec couvercle est usiné légèrement plus grand que son siège (+0,02 mm) afin d'assurer sa fermeture étanche.



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

## 2.3 Traitement thermique de synthèse

La partie 2.1 a montré les enjeux du contrôle de la température et de ses évolutions temporelle et spatiale dans le procédé de cristallogénèse. 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. [6, 7]

### 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. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau 2.1. La pression est appliquée par un gaz et 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, risquant alors 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.

**Tableau 2.1** – Caractéristiques nominales du four HIP.

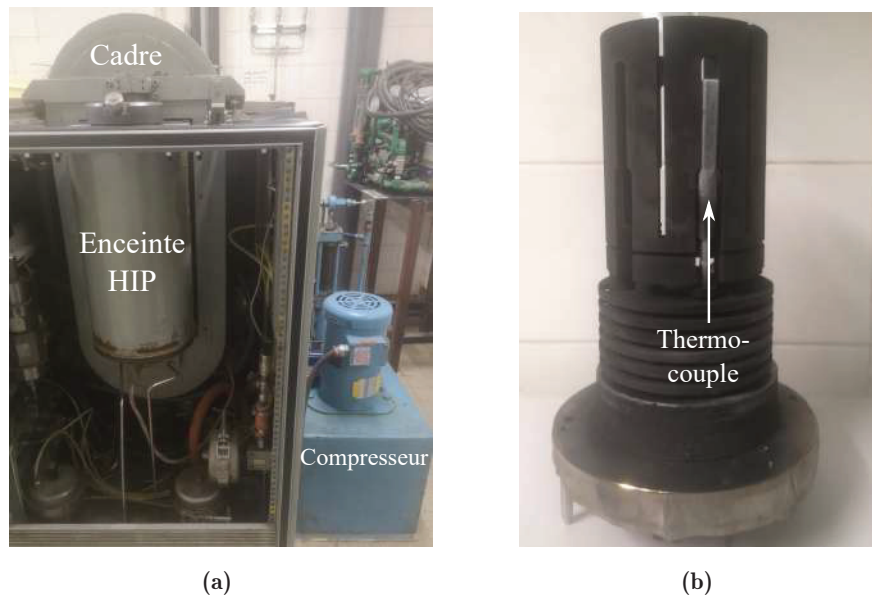
Température maximale	Vitesse de chauffe	Pression	Gaz	Volume utile
2000 °C	Jusqu'à 100 °C/min	10 à 210 MPa	Ar ou N <sub>2</sub>	200 cm <sup>3</sup>

L'enceinte du réacteur HIP est visible sur la figure 2.10a, elle 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. Le compresseur assure alors la compression du gaz au sein de l'enceinte. La température et la pression élevées font de l'étanchéité de l'enceinte un paramètre critique.

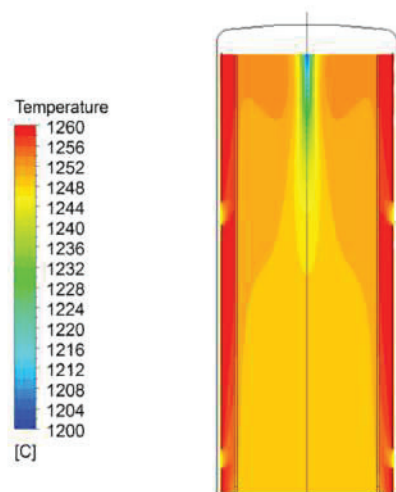
Le resistor cylindrique présenté sur la figure 2.10b est l'élément chauffant placé au sein de l'enceinte HIP. Lors d'un traitement thermique, l'échantillon est placé au centre de l'élément chauffant qui présente un volume utile de 200 cm<sup>3</sup>. Un thermocouple placé au plus près de l'élément chauffant permet le contrôle de la température. Un second thermocouple de sécurité est placé diamétralement opposé au thermocouple de contrôle (non visible sur la 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 four est mesurée par un thermocouple, mais sa distribution spatiale dans le réacteur n'est donc pas évidente. La figure 2.11 présente une modélisation de la distribution de température à l'intérieur du réacteur, à l'état stationnaire et aux alentours de 1200 °C. [8] Elle montre qu'à l'équilibre, la température est relativement homogène dans la partie basse et centrale du four. 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.



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



**Figure 2.11** – Modélisation de la distribution de température dans le réacteur HIP à l'état stationnaire. Reproduit à partir de [8].

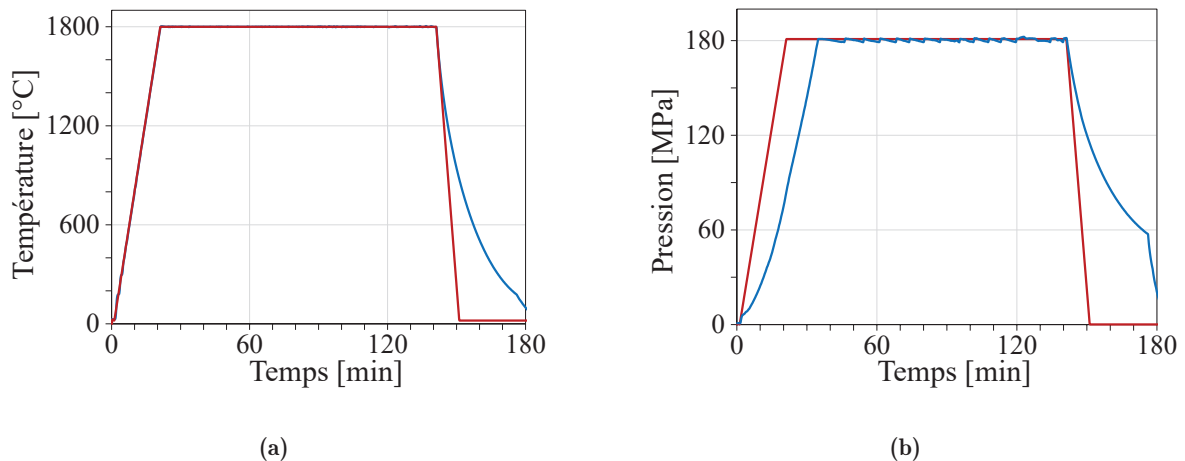
### 2.3.2 Paramètres de contrôle et régulation

Le four HIP que nous utilisons n'est pas conçu pour le transfert hermétique des échantillons. Après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte HIP à l'air, le four est rapidement fermé. 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 10 bar. Ce cycle de purge est répété trois fois avant le début du traitement thermique pour assurer une dilution efficace de l'air résiduel.

Un exemple de traitement thermique est présenté par la figure 2.12. Il correspond au procédé de traitement thermique décrit en partie [Ajouter ref partie biblio](#) 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 figure 2.12a montre que la température mesurée suit parfaitement la consigne de température.

Un écart est généralement observé entre la consigne de pression et la pression effective. Cet écart est illustré par la figure 2.12b. Le retard de la pression atteint environ 15 min dans cet exemple et n'a jamais dépassé 20 min. 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 utilisée. Aussi, la pression n'est pas toujours stable à haute température. Un défaut d'étanchéité entraîne la compensation des 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 à la figure 2.12b).

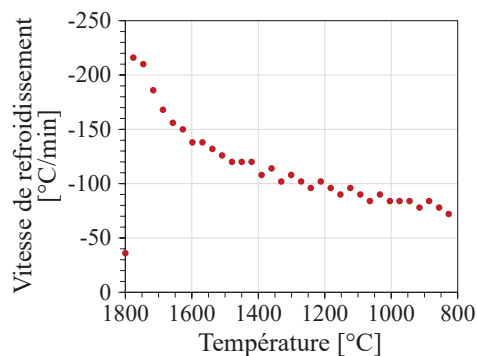


**Figure 2.12** – Évolution temporelle de (a) la température et de (b) la pression lors d'un traitement thermique HIP. Les consignes sont représentées par une courbe rouge, les valeurs mesurées par une courbe bleue.

Dans l'exemple de la figure 2.12, les consignes de température et de pression sont fixées à respectivement 20 °C/0,11 MPa 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 est présenté par la figure 2.13. Le refroidissement naturel est initialement très rapide (-220 °C/min à 1800 °C) et diminue progressivement avec la température (-70 °C/min à 80 °C). 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 sur la 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 traité thermiquement.





**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.

## 2.4 Méthodes de caractérisation

De nombreuses techniques de caractérisation sont 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 la qualité d’un composé. Elles sont autant d’indices permettant d’appréhender le mécanisme global de la croissance cristalline. Cette partie présente ainsi les différentes techniques de caractérisation et les équipements utilisés. Dans un premier temps, elle détaille un protocole de séparation des cristaux pour leur observation 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. L’optimisation de ce protocole permettant la dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  entourant les cristaux est détaillée partie [Ajouter renvoi](#)

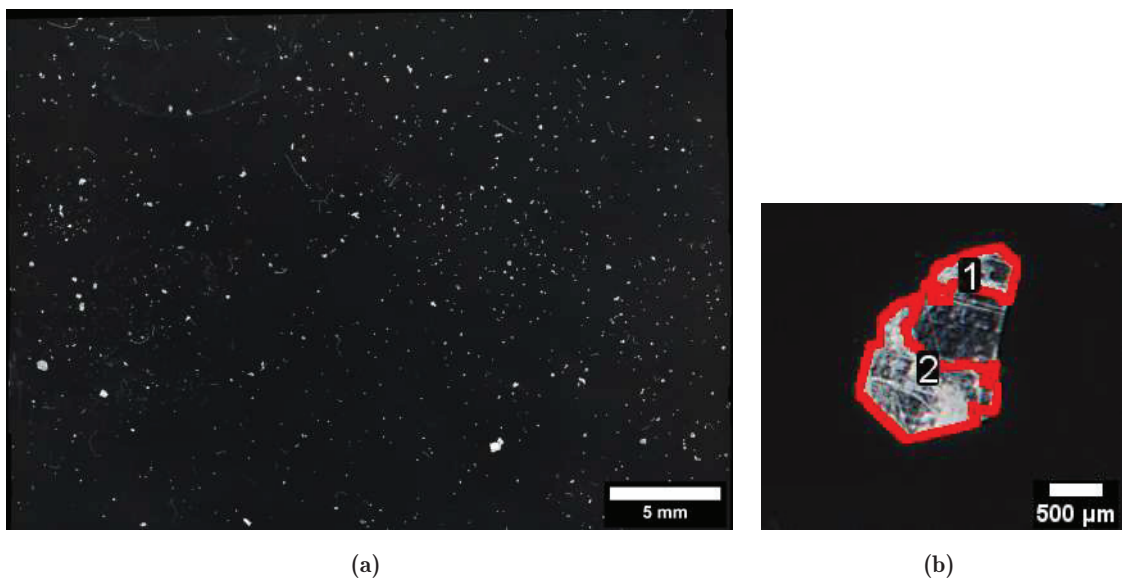
Le protocole finalement retenu se déroule en six étapes :

1. Préparation d’un bécher contenant de l’eau distillée chauffé à  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ;
2. Introduction d’un morceau de lingot dans le bécher;
3. Introduction du bécher dans un bain à ultrason chauffé à  $90\text{ }^\circ\text{C}$  pendant une durée 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 depuis le filtre vers une boîte de Pétri à l’aide d’éthanol;
6. Évaporation de l’éthanol.

Le bain à ultrasons et le chauffage sont utilisés afin de favoriser la dissolution et le désenchevêtrement des cristaux. Après évaporation de l’éthanol à l’étape 6, les cristaux peuvent donc 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 (en blanc sur l'image) de tailles très diverses y est observée. 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).



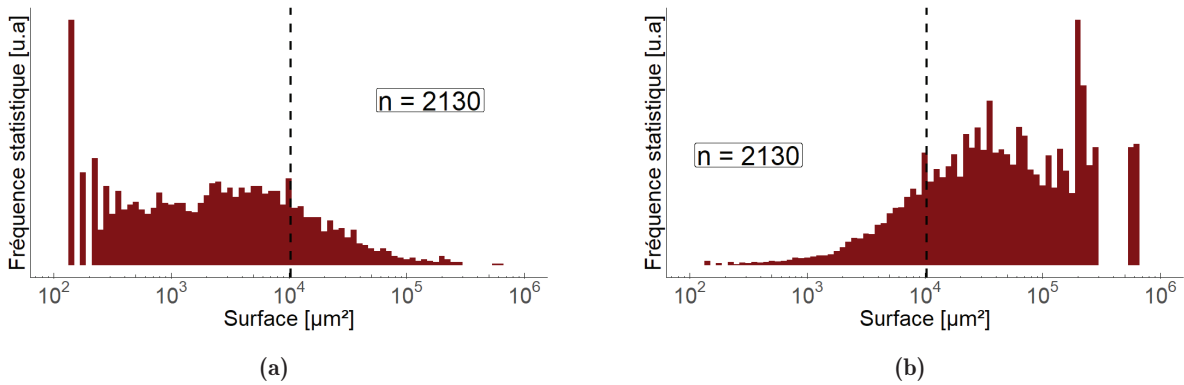
**Figure 2.14** – Analyse d'images pour la mesure de distribution de tailles : (a) Image brute de microscopie optique numérique obtenue par cartographie à grande échelle; (b) Exemple d'un cristal transparent mal analysé : les zones 1 et 2 détourées en rouge indique les zones analysées comme un cristal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

Cette image est convertie en nuances de gris et un seuillage permet de séparer les cristaux blancs du fond noir (logiciel ImageJ) et une étape d'érosion/dilatation est ensuite appliquée. Les objets présentant une surface inférieure à  $100 \mu\text{m}^2$  sont ainsi supprimés.

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. Les *striae* diffusent aussi la lumière et apparaissent plus blanche que leur environnement. Dans le cas d'un cristal de grande taille très transparent mais traversé de *striae*, l'analyse d'image peut parfois détecter deux (voire plus) cristaux différents. Des zones présentant une forte densité de défauts de croissance perturbent aussi parfois l'analyse et peuvent également entraîner une détection multiple. L'exemple d'une telle erreur d'analyse est présenté figure 2.14b. Le cristal millimétrique observé présente deux zones apparaissant plutôt blanchâtres (diffusion de la lumière) séparées par une zone transpar-

ente (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 présenté figure 2.14b sera donc intégré à la population comme deux sous-cristaux de plus faible surface. 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.

Un exemple de distribution de tailles mesurée par analyse d'image est présenté figure 2.15. Chaque classe statistique (un baton de l'histogramme figure 2.15a) présente une largeur fixée à  $0.05 \mu m^2$ . 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.



**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) de la distribution. Les pointillés noirs représentent la moyenne pondérée de la distribution.

Le même échantillon statistique est présenté 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 est donc plus représentatif de la quantité de matière. Cette représentation renforce la contribution des cristaux de grande taille. C'est cette représentation qui sera 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 en HIP.

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 observé dépend du coefficient d'absorption du matériau observé et permet donc de distinguer les différentes phases.

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 nature chimique et de 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), ou de suivre les évolutions de ses phases. Les diffractogrammes présentés dans ce manuscrit ont été enregistrés sur un équipement Bruker D8 Advance (géométrie  $\theta$ - $\theta$ ), utilisant la raie  $\text{K}_\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) et un filtre de la raie  $\text{K}_\beta$  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  $\text{N}_2$  (50 mL/min), de  $30^\circ\text{C}$  à  $1500^\circ\text{C}$  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 spectrométrie Raman rend compte de la qualité cristalline de hBN. Cette méthode de caractérisation et son application à hBN sont introduites [Ajouter renvoi](#). Les mesures de spectrométrie Raman présentées dans ce manuscrit 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).

### 2.4.5 Suivi réactionnel in situ en conditions HPHT

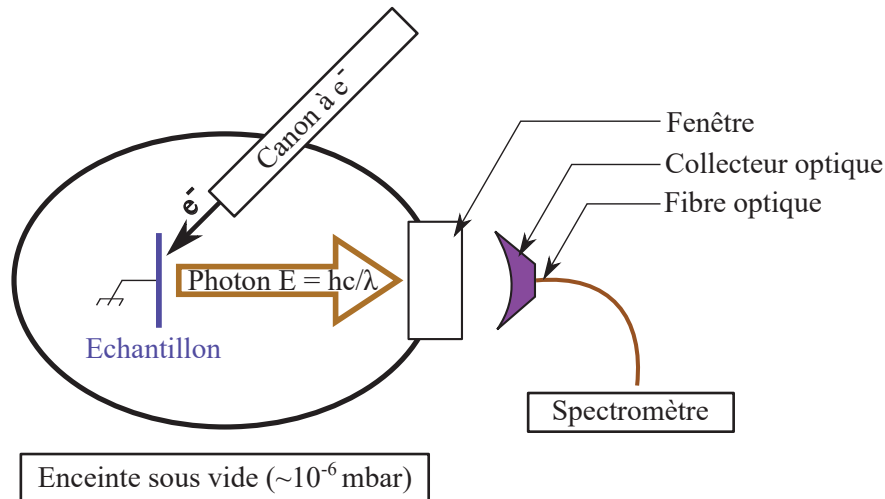
Un suivi de réaction in-situ à haute pression a été réalisé au synchrotron européen ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*, Grenoble - France) sur la ligne ID27 par G. Garbarino, M. Mezouar et H. Muhammad. Il a été effectué dans le cadre d'un travail préliminaire à un dépôt de proposal, qui n'a pas abouti. Cette ligne de lumière est spécialisée dans les mesures de diffraction des rayons X (synchrotron) à haute pression. 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 dans ([Ajouter ref](#)). 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. La méthode de DRX à dispersion angulaire 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 DRX à dispersion angulaire nécessite donc 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 de rayon X 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 propriétés de cathodoluminescence de hBN sont introduites dans le chapitre [Ajouter la bonne ref](#). Nos mesures de CL ont été réalisées sur un montage expérimental à l'Institut Lumière Matière (Lyon, UCBL) [9, 10] présenté figure 2.16. 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 par la figure 2.16) permet le positionnement de l'échantillon et le réglage manuel des deux foyers (faisceau d'électrons incident et foyer image 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) qui enregistre le spectre de CL.



**Figure 2.16** – Schéma du montage expérimental de cathodoluminescence.

La longueur d'onde d'émission intrinsèque du 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. Pour cela, 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 + spectromètre) en fonction de la longueur d'onde. L'inverse de cette réponse, présentée figure 2.17, correspond à la correction à apporter à une mesure de CL. Le signal est particulièrement atténué dans le domaine 200-250 nm. Tous les spectres présentés dans ce manuscrit ont donc été corrigés à partir de la fonction de la figure 2.17.

Le tableau 2.2 présente les paramètres généralement utilisés pour l'acquisition des spectres de

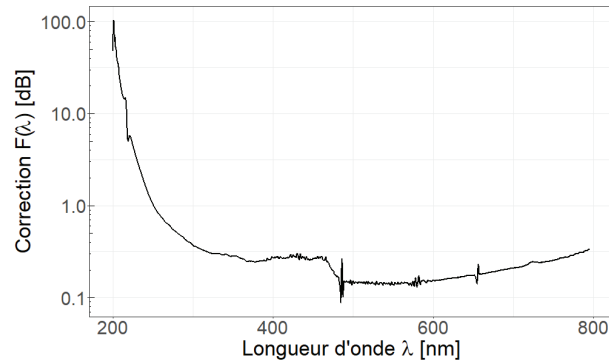


Figure 2.17 – Inverse de la fonction de transfert mesurée du système expérimental de CL.

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 20  $\mu\text{A}$  (entre 15  $\mu\text{A}$  et 25  $\mu\text{A}$ ). 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.

De fluctuations de courant dans le filament du canon à électrons sont régulièrement observées et entraînent de légères fluctuations du signal mesuré en CL.

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 présentées dans le chapitre [Ajouter ref au chapitre article commun](#) ont été réalisées par nos collaborateurs du GEMaC et de l'ONERA. Leur système de CL est intégré dans un MEB. Il est décrit dans les références [11, 12]. Dans un MEB, le faisceau d'électrons est focalisé à l'échelle nanométrique. Néanmoins, la densité de courant à la surface de l'échantillon (environ 30  $\text{pA}/\text{nm}^2$  [13]) est du même ordre de grandeur que celle induite dans le système de CL expérimental que nous utilisons.

## 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 com-

---

position 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 cristallo-génèse de hBN a ensuite été présenté. Il permet d'atteindre des conditions de pression isostatique et de température élevées. Le four 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 permettent donc le suivi des évolutions temporelles d'un échantillon. La spectrométrie Raman et la cathodoluminescence sont utilisées pour étudier spécifiquement les propriétés des cristaux de hBN.



# Références bibliographiques

- [1] 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. 77).
- [2] N. Tatau, *Handbook of Crystal Growth*, ed. by Elsevier, Second, vol. I, Elsevier, 2015, p. iii, ISBN: 9780444563699 (cf. pp. 77, 79, 83, 86).
- [3] G. Capellades, J. O. Bonsu & A. S. Myerson, “Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control”, *CrystEngComm* **24** (2022), 1989–2001 (cf. pp. 86, 87)
- [4] T. Wideman & L. G. Sneddon, “Convenient Procedures for the Laboratory Preparation of Borazine”, *Inorganic Chemistry* **34** (1995), 1002–1003 (cf. p. 88)
- [5] 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. 88)
- [6] Y. Li, “Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals : From bulk to nanosheets”, PhD thesis, INSA Lyon, 2019 (cf. p. 92).
- [7] 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. 92)
- [8] 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. pp. 93, 94).
- [9] 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. 100)
- [10] 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. 100)
- [11] 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. 102)
- [12] 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. 102)
- [13] 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. p. 102)

# 3

## Vers un système réactionnel maîtrisé

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Étude d'un échantillon préparé par synthèse duale PDC-HIP</b>	<b>106</b>
3.1.1	Caractérisation du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP	106
3.1.2	Caractérisation du lingot produit par la synthèse duale PDC-HIP	108
3.1.3	Analyse thermique du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP	111
3.1.4	Suivi réactionnel in situ de l'évolution thermomécanique du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP	113
<b>3.2</b>	<b>Étude de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> à haute température et à pression atmosphérique</b>	<b>118</b>
3.2.1	Synthèse de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub>	118
3.2.2	Analyse thermique de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub>	119
3.2.3	Analyse des résidus de traitements thermiques de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub>	121
3.2.4	Conclusion partielle sur le rôle de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> dans la formation de hBN	123
<b>3.3</b>	<b>Étude du système Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-BN en conditions HIP</b>	<b>124</b>
3.3.1	Étude du comportement de Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> en conditions HIP	124
3.3.2	Influence de la pression sur le système Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> -BN en conditions HIP	127
3.3.3	Vers un système fermé permettant la maîtrise des réactions au sein du système Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> -BN en conditions HIP	129
<b>3.4</b>	<b>Comparaison des propriétés optiques des cristaux de hBN</b>	<b>135</b>
3.4.1	Étude de la réponse Raman des cristaux de hBN	135
3.4.2	Rôle d'une éventuelle contamination environnementale sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN	136
3.4.3	Influence de la composition du système réactionnel sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN	142
3.4.4	Vers la quantification des défauts de hBN	144
	<b>Conclusion</b>	<b>146</b>

---

Le chapitre bibliographique a montré que le procédé combinant la voie PDC au procédé de traitement thermique HIP (PDC-HIP) permettait la production de cristaux de hBN de taille millimétrique. Les cristaux produits par le procédé dual PDC-HIP ont démontré une grande qualité structurale et de bonnes propriétés optiques. 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.

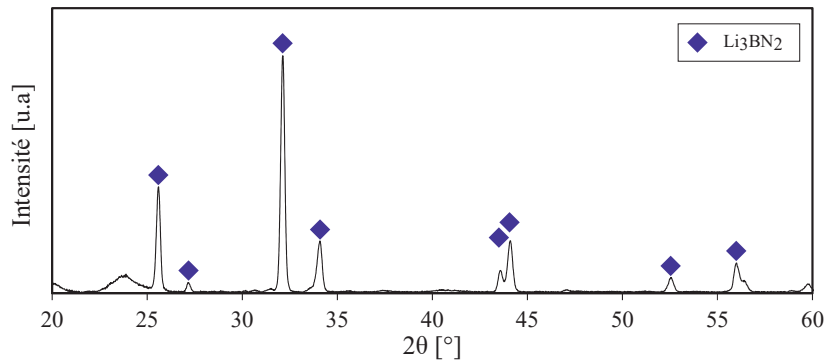
Ce chapitre propose d'étudier les mécanismes à l'origine de la formation de hBN à haute température lors de la synthèse duale PDC-HIP. Premièrement, la caractérisation d'un échantillon préparé par le procédé dual PDC-HIP démontrera la présence de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Des suivis réactionnels in situ identifieront alors le rôle crucial de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans la formation de hBN. Le comportement à haute température et à pression atmosphérique de ce composé sera donc étudié en deuxième partie. Les conclusions de ces études seront utilisées, dans une troisième partie, pour appréhender le rôle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  dans la formation de hBN à haute température et sous pression de gaz isostatique. Les résultats obtenus permettront d'établir un nouveau protocole de synthèse maîtrisé. Enfin, les propriétés optiques des cristaux de hBN synthétisés par ce nouveau protocole seront mesurées. Des variations de ce protocole seront proposées afin de contrôler une éventuelle contamination causée par une pollution environnementale au carbone ou par une pollution des précurseurs.

### 3.1 Étude d'un échantillon préparé par synthèse duale PDC-HIP

Le procédé dual PDC-HIP est présenté partie 1.2.4 et est issu du travail de thèse de Yangdi Li [1]. Cette partie se propose de caractériser un échantillon reproduit à partir du procédé de synthèse dual PDC-HIP, et à différentes étapes de ce procédé. Cette partie s'intéressera d'abord à la caractérisation du précurseur pré-céramique utilisé lors de la synthèse PDC-HIP.

#### 3.1.1 Caractérisation du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP

Avant d'étudier 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 dont la préparation est décrite partie 2.2. Cette poudre pré-céramique est produite à partir d'un mélange PBN55 + 36 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  stabilisé par un traitement thermique à 650 °C pendant 2h sous atmosphère inerte. Cette poudre pré-céramique est caractérisée par un diffractogramme de rayons X figure 3.1. Ce diffractogramme présente uniquement les pics associés à la phase  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  tétragonal (JCPDS 01-080-2274). Le large pic visible à 24 ° correspond au signal du polymère Kapton, utilisé pour isoler la poudre de l'environnement ambiant.

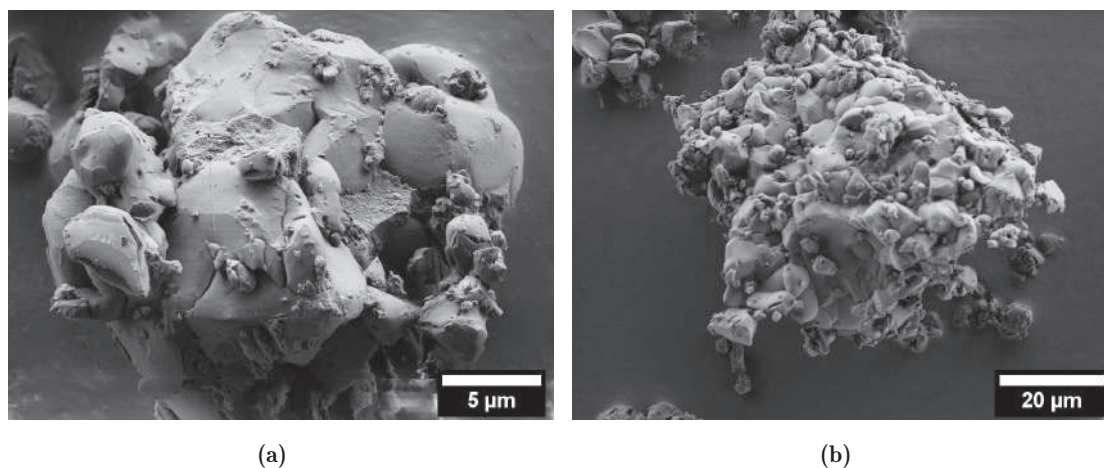


**Figure 3.1** – Diffractogramme du mélange PBN55 + 36 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  soumis à un pré-traitement de stabilisation à  $650\text{ °C}$  pendant 2h sous atmosphère inerte.

Présente dans le mélange PBN55 + 36 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  avant prétraitement de stabilisation à  $650\text{ °C}$ , aucun pic associé à PBN n'est visible sur ce diffractogramme. En effet, la structure amorphe de PBN n'apparaîtrait pas en DRX. Le composé  $\text{Li}_3\text{N}$  n'apparaît pas non plus sur ce diffractogramme.  $\text{Li}_3\text{N}$  est pourtant un composé cristallin. L'absence de pic associé à  $\text{Li}_3\text{N}$  sur ce diffractogramme indique donc qu'il aurait été consommé durant le prétraitement de stabilisation du mélange PBN55 + 36 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  à  $650\text{ °C}$ .

Le prétraitement de stabilisation aurait donc induit une réaction totale de  $\text{Li}_3\text{N}$  avec PBN pour former  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La synthèse de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à partir d'un mélange stoechiométrique de hBN et  $\text{Li}_3\text{N}$  est possible et a en effet été décrite dans la littérature à  $700\text{ °C}$  pendant 1h par Sahn *et al.* [2] PBN initialement présent en excès, serait donc toujours présent après prétraitement de stabilisation. La poudre pré-céramique utilisée pour la synthèse duale PDC-HIP est donc un mélange de PBN désordonnée et de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'analyse thermique de PBN55 partie 1.13 présente une perte de masse de 18% entre  $55\text{ °C}$  et  $650\text{ °C}$  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  $650\text{ °C}$  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  $\text{Li}_3\text{N}$ .

Le pré-traitement de stabilisation produit un solide peu dense qui est réduit en poudre manuellement. Le mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  utilisé pour la synthèse PDC-HIP se présente donc sous forme de poudre. 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. Ces grains présentés figure 3.2 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.

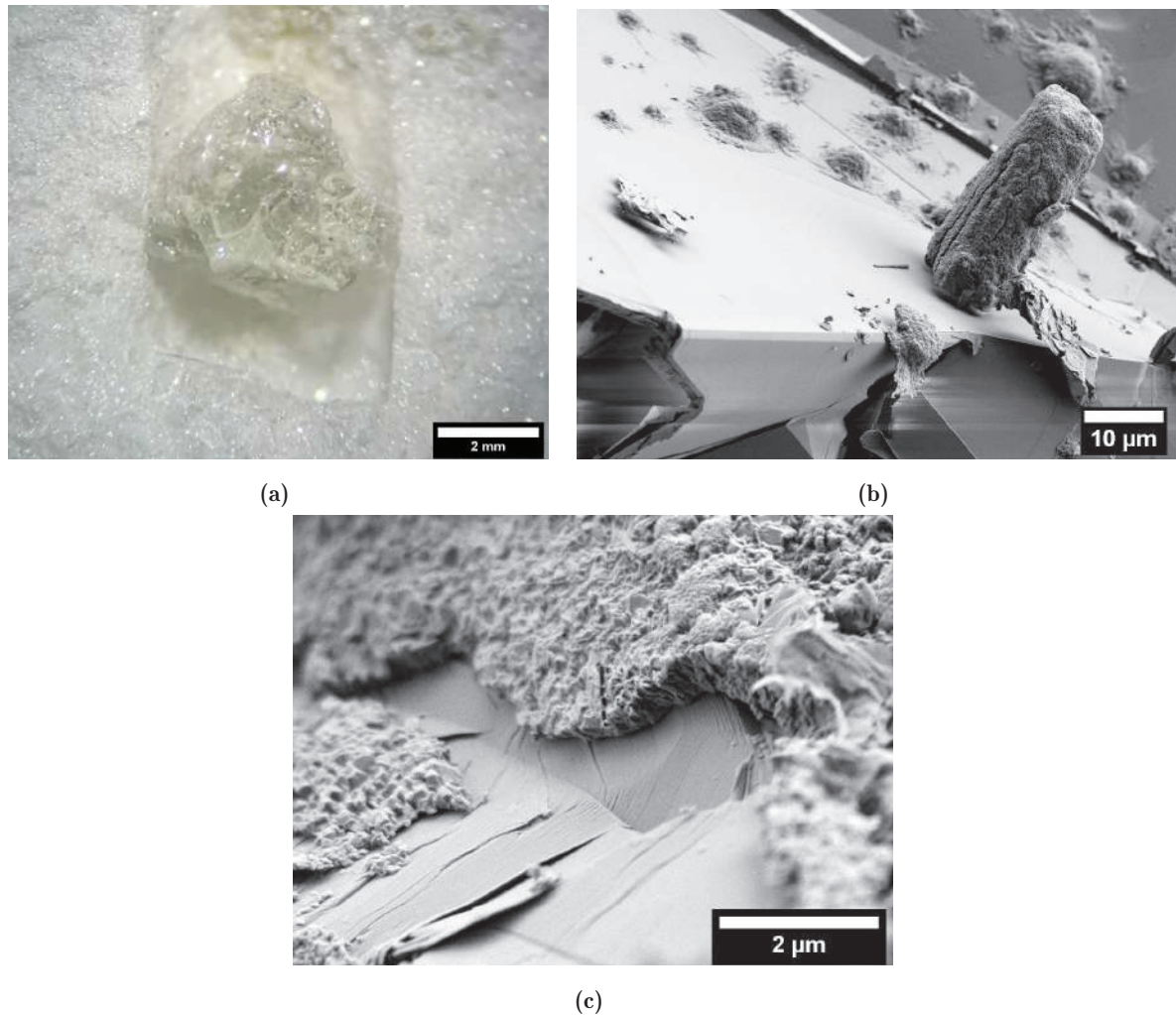


**Figure 3.2** – Images MEB de grains représentatifs du précurseur précéramique composé de 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : (a) grain micrométrique ; (b) grain présentant une taille latérale de plusieurs dizaines de microns. Les deux composés sont indissociables.

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. [4] 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 3.3). 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 représenté figure 3.3a à l'intérieur de son creuset. Le lingot est constitué de facettes composées d'un matériau transparent et brillant. Ce matériau facetté transparent et brillant est environné par une matière blanchâtre.

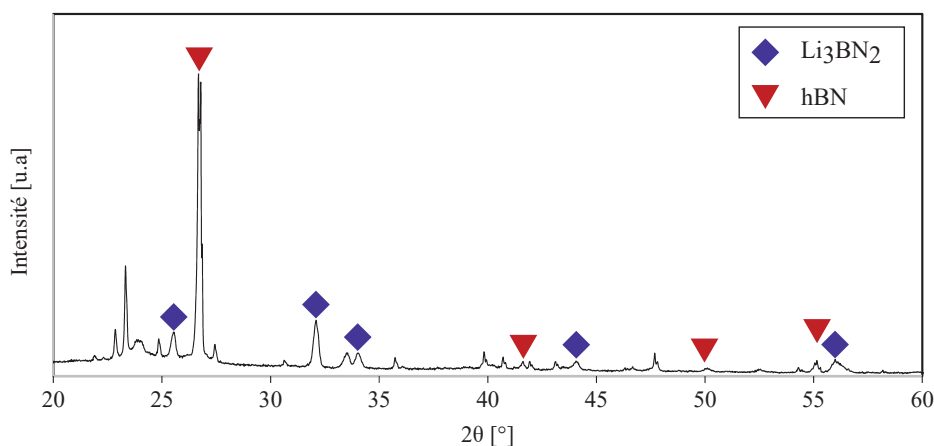


**Figure 3.3** – Observation d'un morceau de lingot clivé : (a) par loupe binoculaire et (b) par MEB. (c) Une des ses facettes localement recouverte.

L'observation de ce lingot par MEB figure 3.3b révèle en effet 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  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  tétragonal dans l'échantillon. 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  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$  présentes dans la base de données JCPDS utilisée (90 occurrences), la ressemblance de leur diffractogramme théorique 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. 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 au hBN (002) indique qu'il reste présent en proportion relativement importante. *Ajouter échelle absolue*



**Figure 3.4** – DRX de l'échantillon obtenu par PDC-HIP réduit en poudre, les pics non indexés correspondent à des espèces de type  $\text{Li}_x\text{B}_y\text{O}_z$ .

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.) [5] Un protocole de dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a été développé, il est présenté partie 2.4.1. Ce protocole a été 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.

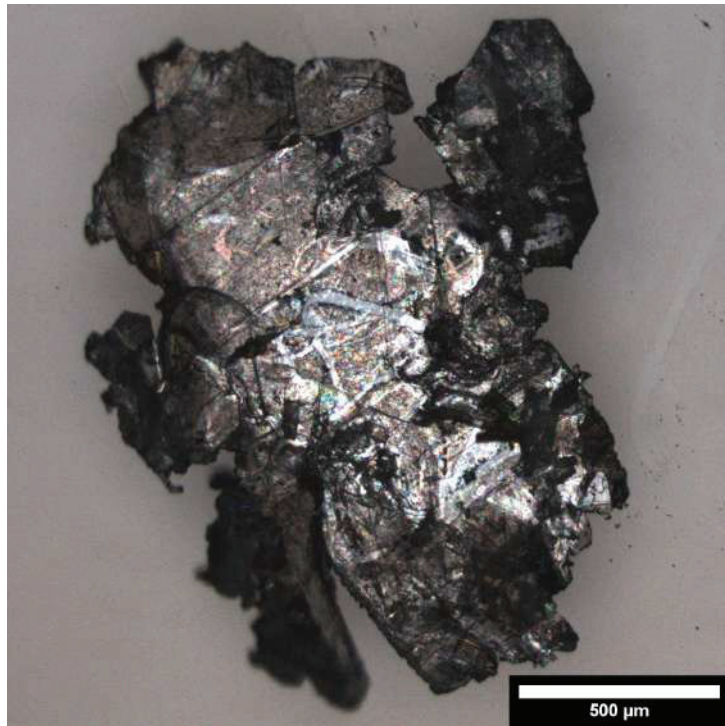
**Tableau 3.1** – Optimisation de la dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

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
HNO <sub>3</sub>	HIP	70	10 min	Grande
HNO <sub>3</sub>	HIP	50	10 min	Nulle
HNO <sub>3</sub>	Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> pur	50	Instantanée	Totale
H <sub>2</sub> O	Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> pur	50	Instantanée	Totale
H <sub>2</sub> O	HIP	90	20 min	Grande

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 °C permet finalement sa dissolution de manière efficace. Pour des raisons pratiques évidentes cette solution est retenue. **Ajouter DRX hBN seul**

Un cristal de hBN produit par une synthèse duale PDC-HIP est observé après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figure 3.5. Il présente un aspect brillant et sa taille dépasse le millimètre. La morphologie des cristaux de hBN sera étudiée partie 4.1. **Ajouter aussi MEB de hBN seul** 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.



(a)

**Figure 3.5** – Microscopie optique d'un cristal de hBN millimétrique produit par la synthèse duale PDC-HIP.

La synthèse duale PDC-HIP produit donc des cristaux de hBN de taille millimétrique. La dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  entraîne la séparation des cristaux et la destruction du lingot massif. La dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  permet ainsi l'observation de tous les cristaux de hBN d'un échantillon de manière individuelle.  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  serait donc présent dans la poudre pré-céramique initiale 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et après la synthèse duale PDC-HIP, mélangé aux cristaux de hBN dans le lingot produit. Afin d'étudier 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 observé.

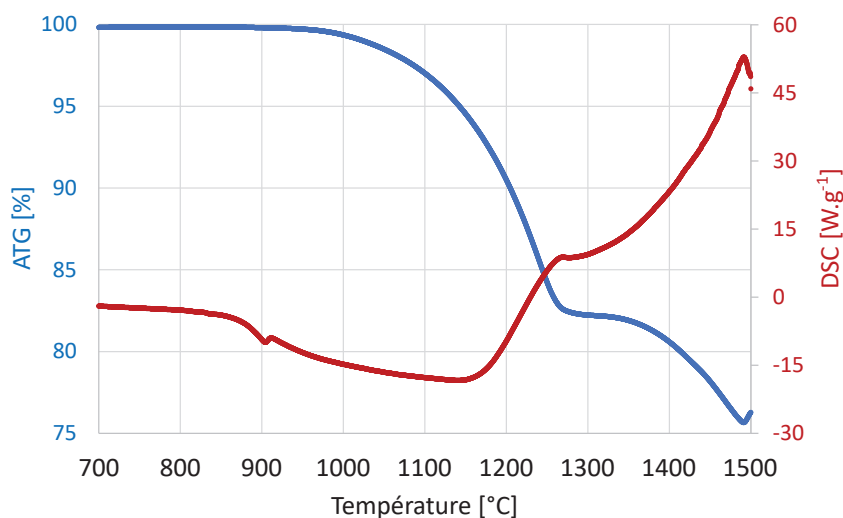
#### 3.1.3 Analyse thermique du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP

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 en



température 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 [1] : 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 enregistrée sur PBN seul partie 1.13, la perte de masse n'évolue pas significativement au delà de  $700^\circ\text{C}$ , ce qui indique sa stabilité. L'analyse thermique de PBN additivée à hauteur de 5 wt%  $\text{Li}_3\text{N}$  ( $\approx 9$  wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ) [1] (voir partie 1.2.4.3) présente une perte de masse de 5 wt% entre  $0^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$ . Cette perte de masse présente un caractère endothermique, elle a donc été attribuée à la fusion ( $T_f = 870^\circ\text{C}$ ) et à l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Une faible prise de masse entre  $1200^\circ\text{C}$  et  $1500^\circ\text{C}$  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 à pression atmosphérique sous flux de gaz inerte, de la température ambiante jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$  est présentée figure 3.6. La poudre ayant préalablement été traitée à  $650^\circ\text{C}$ , 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  $900^\circ\text{C}$ . Ce pic endothermique est 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  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , déjà observée à  $870^\circ\text{C}$  [6].



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

Une diminution du signal DSC est observée entre  $850^\circ\text{C}$  et  $1150^\circ\text{C}$ . Cette diminution est caractéristique d'un phénomène endothermique. Ce phénomène endothermique est concomitant à une perte de masse observée par ATG (courbe bleue), qui atteint 17% à  $1250^\circ\text{C}$ . Ces deux phénomènes seraient donc des manifestations d'une même réaction. Cette réaction est semblable à celle observée par Yangdi LI [1], 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 d'analyse dynamiques ne permettent pas à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  d'atteindre son équilibre statique de vapeur saturante. La perte de masse entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$

mesurée ici dans des conditions dynamiques 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 apparaît compensé par un phénomène exothermique. Sur cette plage de températures la perte de masse visible sur la courbe ATG et initiée à 800 °C n'apparaît pas modifiée par ce phénomène exothermique. La prise de masse liée à une oxydation observée sur cette plage de température dans le cas du mélange PBN + 5 wt% Li<sub>3</sub>N [1] n'est 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 également observé sur 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. [1]

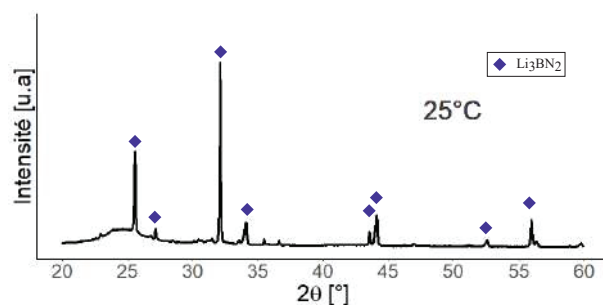
Seules, les conclusions de l'analyse thermique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> ne suffisent pas à décrire les réactions se produisant lors de son traitement thermique et, *a fortiori*, lors de la synthèse duale PDC-HIP. Un suivi réactionnel pourrait permettre d'identifier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

#### 3.1.4 Suivi réactionnel in situ de l'évolution thermomécanique du précurseur pré-céramique de la synthèse duale PDC-HIP

Le procédé HIP met en jeu une pression de gaz isostatique. Ces conditions sont relativement éloignées des conditions atmosphériques. Afin de reproduire ces conditions, le suivi réactionnel est effectué dans un système fermé sous contrainte mécanique uniaxiale à 480 MPa, fixée durant toute la durée du suivi réactionnel. Le système de traitement thermomécanique est décrit partie 2.4.5. Le suivi réactionnel est effectué par DRX à dispersion angulaire (DRXDA) d'un faisceau de rayons X synchrotron (ESRF).

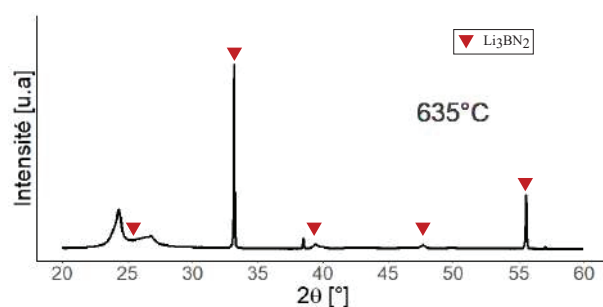
Le mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> sous contrainte a été chauffé jusqu'à 2300 °C. Du fait de difficultés techniques, la mesure de DRX a été réalisée à intervalles de température irréguliers, notamment en dessous de 1200 °C. Les diffractogrammes présentés ont été convertis en 2 $\theta$  équivalents aux raies K $\alpha$  du cuivre afin de permettre la comparaison avec les diffractogrammes obtenus par DRX de laboratoire.

**Améliorer figures en ajoutant les phases en présence** Le diffractogramme mesuré sur l'échantillon à température ambiante et 480 MPa est présenté figure 3.7. Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> apparaît comme la phase très majoritaire mélangé à quelques sous oxydes difficiles à identifier précisément. L'oxydation de l'échantillon durant sa préparation n'a pas pu être évitée. La bosse centrée sur 25°, caractéristique d'un phase amorphe, est attribuée à PBN.



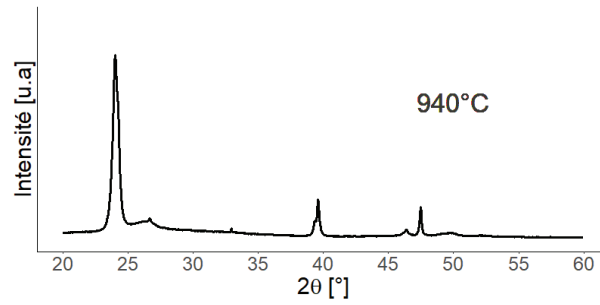
**Figure 3.7** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à température ambiante et 480 MPa.

Le diffractogramme mesuré sur l'échantillon à  $635^\circ\text{C}/480\text{ MPa}$  est présenté figure 3.8  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est toujours majoritaire mais sa structure cristalline a évolué. La phase tétragonale a disparu au profit de sa phase orthorombique. La phase orthorombique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a en effet été observé à haute pression par Solozhenko *et al.* (conditions du procédé HPHT). [7] La bosse amorphe s'est affinée en deux contributions distinctes, à  $24^\circ$  et  $26,7^\circ$ . La base de donnée utilisée attribue le pic à  $24^\circ$  à ammonia borane, un des précurseur de la borazine. Le large pic de faible intensité visible à  $26,7^\circ$  pourrait être attribué à une forme peu cristallisée de  $\text{hBN}(002)$ . Ce pic est cependant très peu défini à ce stade. La phase à l'origine des pics à respectivement  $39^\circ$  et  $48^\circ$  n'a pas pu être identifiée. Alors que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  fond à  $870^\circ\text{C}$ , aucune mesure n'a malheureusement été réalisée entre  $726^\circ\text{C}$  et  $940^\circ\text{C}$ .



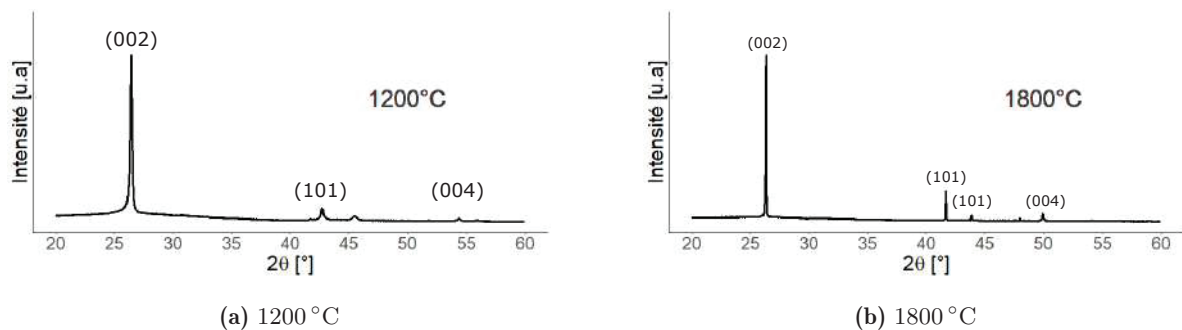
**Figure 3.8** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à  $635^\circ\text{C}$  et 480 MPa.

À  $940^\circ\text{C}$ , le diffractogramme figure 3.9 montre que le pic à  $24^\circ$  attribué à ammonia borane s'est intensifié. Le signal de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , dorénavant liquide, a disparu. Le pic à  $26,7^\circ$  n'a lui pas évolué entre les mesures à  $635^\circ\text{C}$  et à  $940^\circ\text{C}$ .



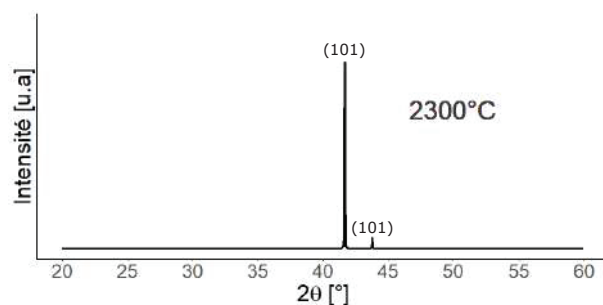
**Figure 3.9** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à 940 °C et 480 MPa.

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 enregistré sur l'échantillon n'évolue pas entre 1200 °C figure 3.10a et 1800 °C figure 3.10b. À 1200 °C, seule la contribution de hBN est détectée. hBN est donc formé dès 1200 °C/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.



**Figure 3.10** – 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.

Le (dernier) diffractogramme enregistré à 2300 °C/480 MPa figure 3.11 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.

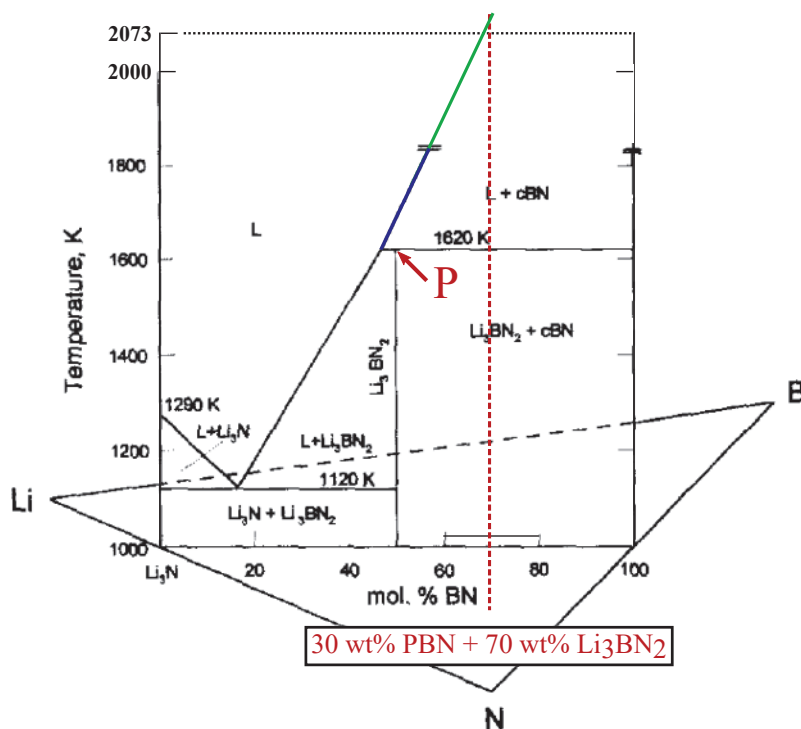


**Figure 3.11** – Diffractogramme de DRXDA (synchrotron) du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré à 2300 °C et 480 MPa.

Le suivi in situ montre 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 semblerait valider l’hypothèse d’une réorganisation de PBN en hBN durant le chauffage et qui serait favorisée par  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Cette hypothèse est formulée par Y. LI dans sa thèse. [1] Mais 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 déjà été réalisé par Solozhenko *et al.* [7] en 1997 dans le cadre d’une synthèse de cBN par le procédé HPHT. L’étude 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. Le diagramme de phase rapporté par Solozhenko *et al.* est présenté figure 3.12. Dans cette étude la température de fusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  observée à 1347 °C (1620 K) est supérieure à sa valeur à pression atmosphérique (870 °C). À 480 MPa, la fusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est observée entre 635 °C et 940 °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 observée à 1347 °C (indiquée par le point P sur le diagramme). Cette décomposition avait déjà été observée par DeVries *et al.*, mais à 1550 °C/5.5 GPa. [8] Ces études vont dans le même sens que l’hypothèse de la décomposition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  en hBN à 1200 °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  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .



**Figure 3.12** – Diagramme de phases du système  $\text{Li}_3\text{N}$ -BN à HPHT [7], annoté et extrapolé (segment vert) jusqu'à  $1800^\circ\text{C}$  ( $2073\text{ K}$ ).

Selon le diagramme de phase figure 3.12, 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  $1347^\circ\text{C}$  ( $1620\text{ K}$ ). Cette solubilité augmente progressivement jusqu'à quelques mol% à  $1577^\circ\text{C}$  ( $1850\text{ K}$ ). Cette limite de solubilité non nulle à  $1577^\circ\text{C}$  ( $1850\text{ K}$ ) 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 du cBN lors du refroidissement (surfusion). 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  $1800^\circ\text{C}$  ( $2073\text{ K}$ ). À cette température, la dissolution serait donc 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). Cependant, la mesure de DRXDA effectuée à  $2300^\circ\text{C}/480\text{ MPa}$  figure 3.11 montre au contraire une formation de hBN lors de la montée en température, et que la dissolution totale de hBN n'est pas atteinte à ces conditions de pression et de température.

Bien plus récemment, en 2020, Cai *et al.* ont proposé une modélisation numérique du système Li-B-N à HPHT ( $5.5\text{ GPa}$ ,  $2000^\circ\text{C}$ ). [9] 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. [10, 11] Dans le cadre de la synthèse HIP, à pression moindre, un mécanisme équivalent pourrait donc être aussi envisagé pour la nucléation de hBN au sein des grains de PBN désorganisée et à l'interface avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

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  $\text{Li}_3\text{BN}_2 \longrightarrow \text{Liquide} + \text{hBN}$ ;
- Précipitation de hBN à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN liquide à haute température.

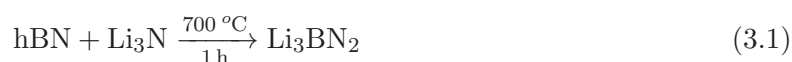
Chacune de ces hypothèses donne un rôle déterminant à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le comportement de ce composé à haute température doit donc être étudié.

## 3.2 Étude de $\text{Li}_3\text{BN}_2$ à haute température et à pression atmosphérique

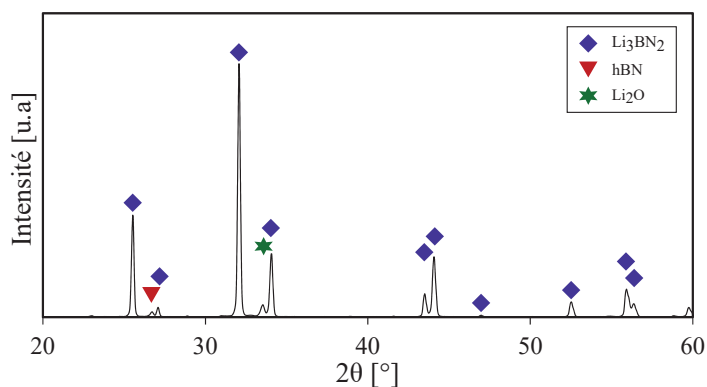
Cette partie se propose d'étudier le comportement de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de différents traitements thermiques dans le but de comprendre son rôle, supposé déterminant, dans la synthèse de hBN par le procédé dual PDC-HIP. Pour étudier le comportement de ce composé, il est d'abord nécessaire de le produire.

### 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  $1100^\circ\text{C}$ . Sahni *et al.* [2] ainsi que Goubeau *et al.* [6] le synthétisent entre  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  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.

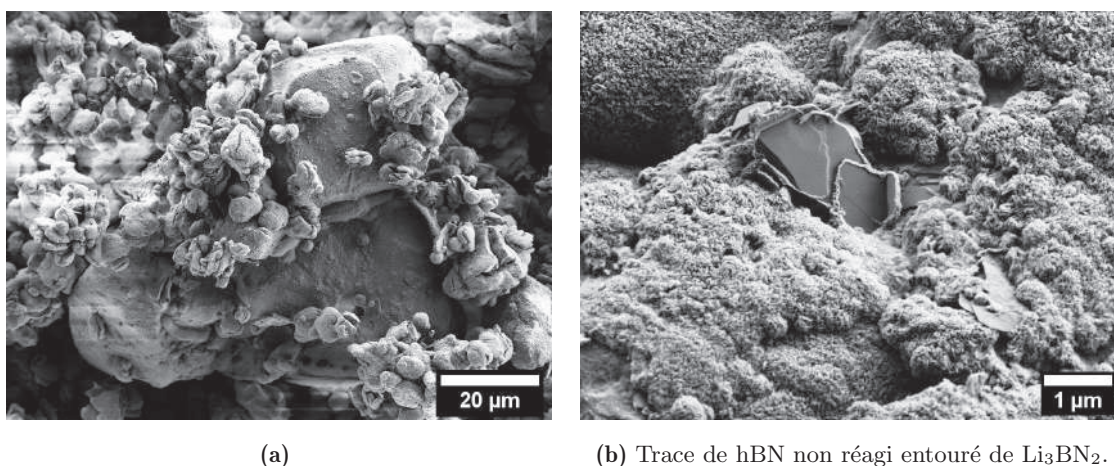


Un mélange de hBN et  $\text{Li}_3\text{N}$  (ratio molaire 1:1,1) traité à  $700^\circ\text{C}$  pendant 1h sous atmosphère inerte a produit un solide blanchâtre voire légèrement jaunâtre et peu dense. Le diffractogramme de la poudre ainsi obtenue est présenté figure 3.13. La phase tétragonale de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est détectée et 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 3.13** – DRX de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  synthétisé à partir de hBN commercial +  $\text{Li}_3\text{N}$ .

Observée par MEB figure 3.14, 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  $650^\circ\text{C}$  figure 3.2. Des amas de grains agglomérés sont notamment visibles sur la figure 3.14a. Un grandissement plus important figure 3.14a présente quelques cristallites de hBN résiduelles entourées de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .



**Figure 3.14** – Images MEB des grains 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  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

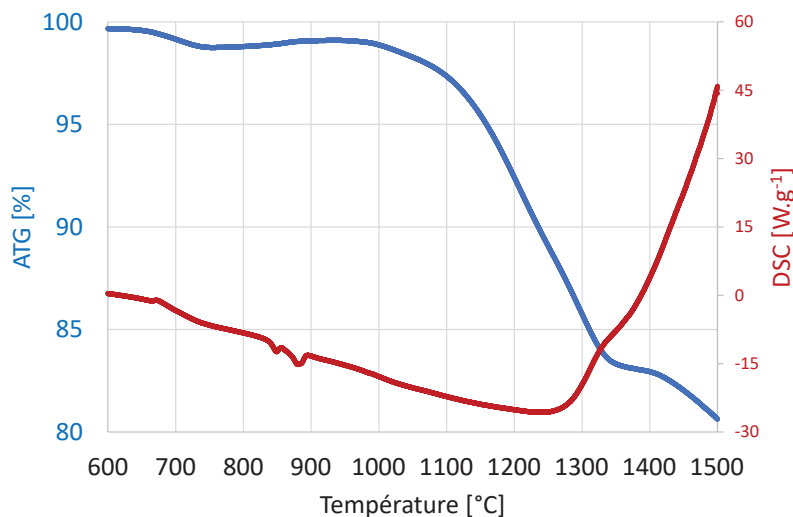
Ces résultats montrent que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a bien été synthétisé. La poudre obtenue est relativement pure. Le mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  étant sujet à de l'évaporation lors de son pré-traitement de stabilisation à  $650^\circ\text{C}$ , ce mélange pourra donc être effectué à partir de PBN stabilisé à  $650^\circ\text{C}$  seul et de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  synthétisé à  $700^\circ\text{C}$  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 donc suivi par ATG/DSC à pression atmosphérique sous balayage de gaz inerte, de la température ambiante jusqu'à  $1500^\circ\text{C}$ . Ces mesures sont



présentées figure 3.15a. Aucune perte de masse ni aucun signal DSC significatifs ne sont enregistrés en dessous de 600 °C (partie non représentée sur les courbes). Une légère perte de masse de 0,9% est visible entre 650 °C et 750 °C, elle est attribué à un résidu de matière volatile de la synthèse à 700 °C.



(a)

**Figure 3.15** – 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.

Un double pics orienté vers les valeurs négatives est observé sur le signal DSC à 850 °C et 870 °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 °C et 1250 °C, le signal DSC est négatif et diminue de manière continue. Ce signal est caractéristique d'une réaction endothermique. Entre 1000 °C et 1250 °C, ce signal est concomitant avec une diminution du signal ATG. La perte de masse ainsi détectée atteint environ 17 wt% à 1350 °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 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , elle a entraîné une perte de masse d'environ 17 wt% également mais s'est terminée à 1250 °C.

Entre 1250 °C et 1500 °C, un pic de grande amplitude est observé 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 °C et 1500 °C, qui représente environ 3 wt%. Cette seconde perte de masse exothermique a été détectée lors de l'analyse thermique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sur la même plage de température mais a entraîné une perte de masse d'environ 8 wt%.

Lors de l'analyse thermique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , une réaction exothermique a également été observée, entre 1180 °C et 1250 °C. Le signal DSC figure 3.15a n'augmente pas sur cette plage de température. Le phénomène associé, exothermique sans perte de masse, observé lors de l'analyse thermique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$

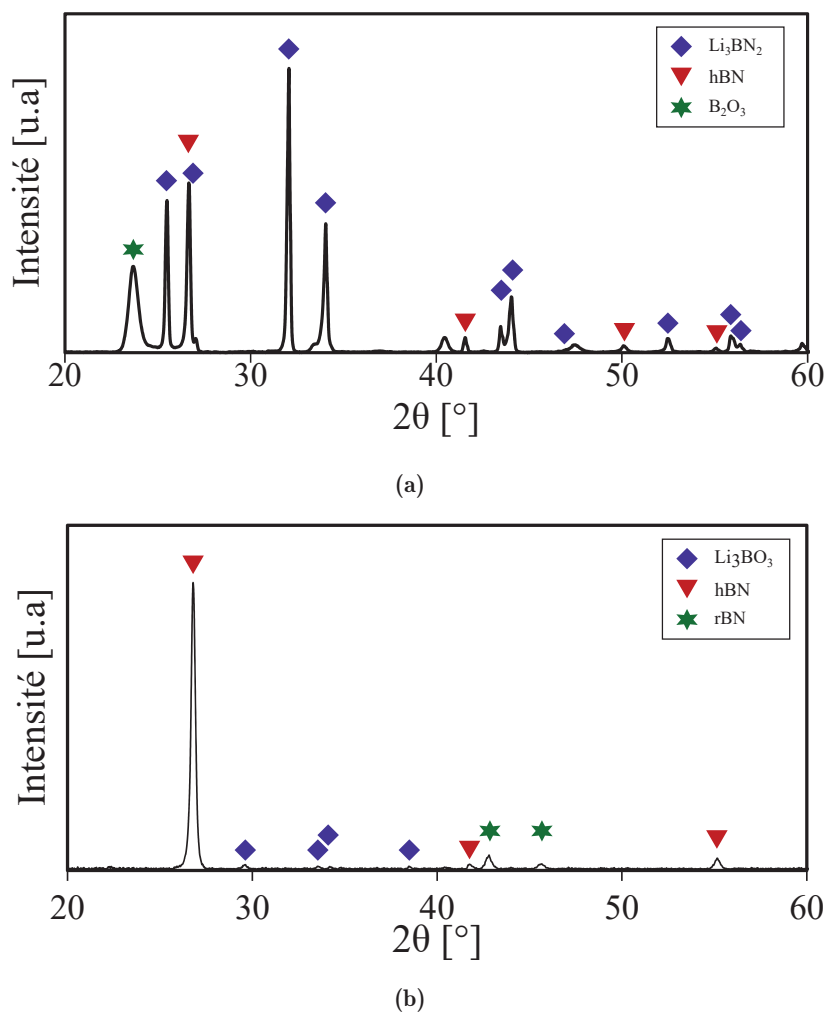
n'apparaît donc pas lors de l'analyse thermique de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> seul. Dans le mélange avec Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>, PBN est donc à l'origine d'une réaction exothermique sans variation de masse entre 1180 °C et 1250 °C.

D'après les hypothèses formulées partie 3.1.4 à propos de la formation de hBN à partir du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> vers 1200 °C, cette réaction supplémentaire pourrait être attribuée à la réorganisation de PBN en hBN. Cependant, elle pourrait également indiquer une dissolution de PBN dans Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> liquide. Enfin la réaction exothermique observée entre 1250 °C et 1500 °C associée à une perte de masse à partir de 1400 °C pourrait conforter l'hypothèse d'une décomposition de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>.

L'analyse thermique de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> ne permet donc pas seule de déterminer le mécanisme réactionnel de formation de hBN à partir du mélange Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. Les produits des traitements thermiques de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> doivent être analysés.

### 3.2.3 Analyse des résidus de traitements thermiques de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>

Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> a été soumis à deux traitements thermiques, à respectivement 1200 °C et 1300 °C, pendant 4h à pression atmosphérique et sous flux de gaz inerte. Les diffractogrammes des produits de ces deux traitements thermiques de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> sont présentés figure 3.16.



**Figure 3.16** – Diffractogrammes de DRX du produit de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  après traitement thermique à pression atmosphérique pendant 4h à (a)  $1200^\circ\text{C}$  et (b)  $1300^\circ\text{C}$ .

Le diffractogramme du produit du recuit de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à  $1200^\circ\text{C}$  présente des pics respectivement attribués aux phases hBN,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  tétragonal et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ce diffractogramme doit être comparé à celui de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  enregistré après sa synthèse à  $700^\circ\text{C}$  figure 3.13. Le produit du recuit à  $1200^\circ\text{C}$  présente des pics de hBN beaucoup plus intenses. En particulier, l'intensité du 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 traitement thermique.

Le diffractogramme du produit du recuit de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à  $1300^\circ\text{C}$  est présenté figure 3.16b. Le pic de hBN (002) domine largement ce diffractogramme et 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  $1300^\circ\text{C}$  pendant 4h, à pression atmosphérique et sous balayage de gaz inerte. Ainsi,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  se décomposerait pour former hBN.

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  $1300^\circ\text{C}$  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 °C. L'analyse thermique de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> suggère que cette décomposition pourrait avoir lieu dès 1000 °C.

Les traitements thermiques et analyses 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 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et l'équilibre statique de pression de vapeur saturante ne serait donc jamais atteint. Dans ces conditions dynamiques, les réactions impliquant la génération d'espèces gazeuses seraient donc favorisées.

Néanmoins, ces dernières observations permettraient de conclure qu'une décomposition de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> liquide en hBN et en des espèces LiX semblerait être à l'origine de la formation de hBN à pression atmosphérique. Dans ces conditions, l'hypothèse formulée de la décomposition péritectique (Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> → Liquide + hBN) pourrait donc être validée sous la forme Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> → LiX<sub>gaz</sub> + hBN<sub>solide</sub>. 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 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> dans la formation de hBN

L'analyse de la poudre pré-céramique utilisée pour la synthèse duale PDC-HIP est composée du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. La présence de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> observée mélangé avec hBN dans le produit de la synthèse PDC-HIP 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 du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> par DRXDA et l'étude de la littérature disponible ont permis de formuler trois hypothèses relatives à la formation observée de hBN :

- Réorganisation structurale de PBN en hBN catalysée par Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>;
- Décomposition péritectique Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> → Liquide + hBN;
- Précipitation de hBN à partir d'une solution Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-BN liquide à haute température.

Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>, synthétisé indépendamment, présente un point de fusion vers 870 °C. Un traitement thermique à pression atmosphérique indique que Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> se décomposerait en hBN<sub>(s)</sub> + LiX<sub>(g)</sub> à 1200 °C et éventuellement dès 1000 °C. L'évacuation permanente des espèces gazeuses par un flux de gaz permettrait notamment sa décomposition totale à 1300 °C. En effet, le résidu de cette décomposition est ainsi composé presque exclusivement de hBN.

Les conditions de pression et de température à l'origine de la décomposition totale de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> sont cependant différentes des conditions auxquelles est exposé le mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> durant la synthèse en PDC-HIP. Les conclusions tirées de l'étude du comportement de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> à haute température vont donc être appliquées à la synthèse de hBN dans les conditions HIP (1800 °C/180 MPa/2h), afin de développer un système réactionnel maîtrisé.

### 3.3 Étude du système Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-BN en conditions HIP

Le mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> traité thermiquement dans un réacteur HIP produit des cristaux de hBN de taille millimétrique environnés de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. Ce constat semble remettre en cause la décomposition totale de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> identifiée à pression atmosphérique dès 1300 °C et en conditions HPHT [7]. Une reformation de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> lors du refroidissement serait néanmoins possible. Il est donc nécessaire d'étudier la décomposition de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et le rôle de PBN dans les conditions particulières du réacteur HIP.

Afin de faciliter les comparaisons, les paramètres de température de traitement thermique, de durée de maintien à haute température et les vitesses de chauffage et de refroidissement seront maintenues constantes. La valeur de ces paramètres seront fixés identiques à ceux utilisés lors d'une synthèse PDC-HIP partie 3.1. Ces paramètres et leur valeur sont rappelés tableau 3.2. La valeur de la consigne de pression et la nature du gaz utilisé pourront être modifiées. Le système réactionnel composé d'une source de BN, de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et d'un creuset sera également modifié.

Tableau 3.2 – Paramètres de procédé HIP propres au chapitre.

Température de plateau	Vitesse de chauffe	Pression isostatique	Durée de plateau	Gaz	Refroidissement
1800 °C	100 °C/min	180 MPa	2h	Ar	Naturel ( $\approx -100$ °C/min)

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

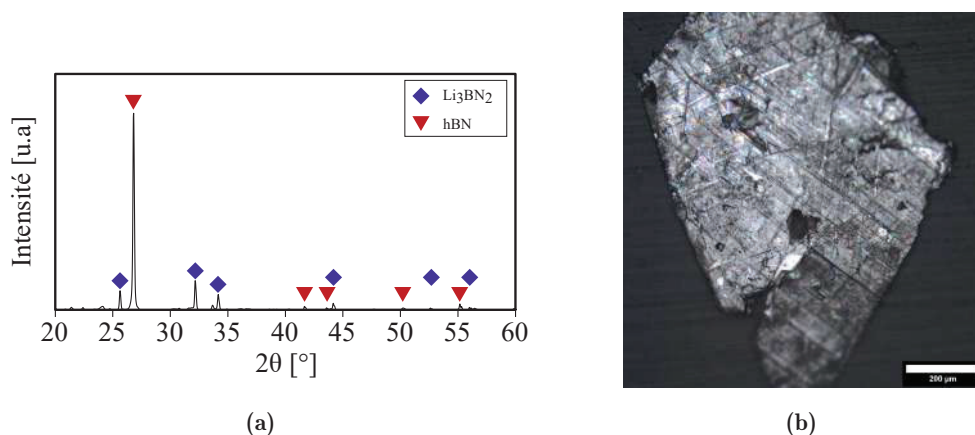
Pour rappel, le système réactionnel utilisé lors d'une synthèse PDC-HIP est composé du mélange 30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et d'un creuset en BN fritté présenté partie . Le système réactionnel utilisé pour la synthèse PDC-HIP s'écrira donc **[30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]BN**. Afin d'étudier les rôles respectifs de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et PBN en conditions HIP, le système [Li<sub>3</sub>N]BN est d'abord étudié.

#### 3.3.1 Étude du comportement de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> en conditions HIP

La synthèse de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> à partir de Li<sub>3</sub>N et hBN a été réalisée dès 650 °C partie 3.3.1. Un creuset BN représente une source de BN infinie. Le système [Li<sub>3</sub>N]BN devrait donc produire Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> lors d'un traitement thermique HIP, à partir de 650 °C.

Le traitement thermique de [Li<sub>3</sub>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 3.17a présente des pics associés aux phases  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  tétragonal et hBN. Les intensités relatives des pics associés à ces phases indiquent que hBN est majoritaire. Ce diffractogramme est donc similaire à celui obtenu avec le mélange [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN figure 3.4.



**Figure 3.17** – Produit du traitement thermique HIP du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  : (a) diffractogramme de DRX de l'échantillon réduit en poudre; (b) microscopie optique d'un cristal obtenu après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

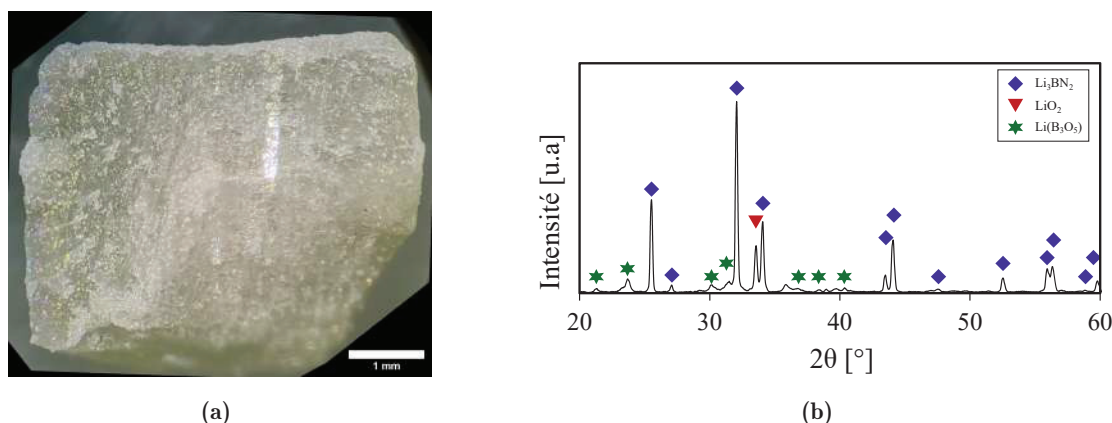
La dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  permet d'isoler les cristaux de hBN produits. Ces cristaux, dont un exemple est illustré figure 3.17b, présentent une taille latérale millimétrique et apparaissent bien cristallisés.

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 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  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Dans ce but, un creuset en molybdène est utilisé, ses dimensions sont présentées partie 3.3. 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 blanchâtre. Le clivage de ce lingot permet d'observer sa microstructure interne. Cette microstructure observée à la loupe binoculaire

figure 3.18a apparaît blanche, translucide et très dense. Aucun cristal n'est visible.



**Figure 3.18** – Échantillon produit par traitement thermique en HIP du système [Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]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 enregistré sur cet échantillon figure 3.18b présente les pics de la phase Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> tétragonal et de divers sous-oxydes de type Li<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Ce diffractogramme révèle surtout l'absence de pic associé à hBN. Le petit pic de hBN(002) résiduel observé après synthèse de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> (figure 3.13) a disparu.

La réaction de décomposition péritectique de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> en LiX + hBN n'est donc pas observée. 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 donc nécessaire à la formation de hBN à partir de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> dans le HIP. Elle 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 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-BN pourrait toujours être valide. Une introduction à la théorie classique de la croissance cristalline est proposée partie 2.1 Selon cette théorie, la précipitation d'une phase solide à partir d'une solution solvant-soluté pourrait 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 un **refroidissement**.

L'hypothèse d'une croissance activée par le refroidissement sera étudiée chapitre 4. L'éventuelle évaporation de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> comme moteur de cristallisation est étudiée dans la suite de ce chapitre, sans modification des paramètres de température du traitement thermique. La pression de gaz isostatique pourrait influencer cette évaporation, son influence doit donc être étudiée.

### 3.3.2 Influence de la pression sur le système Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-BN en conditions HIP

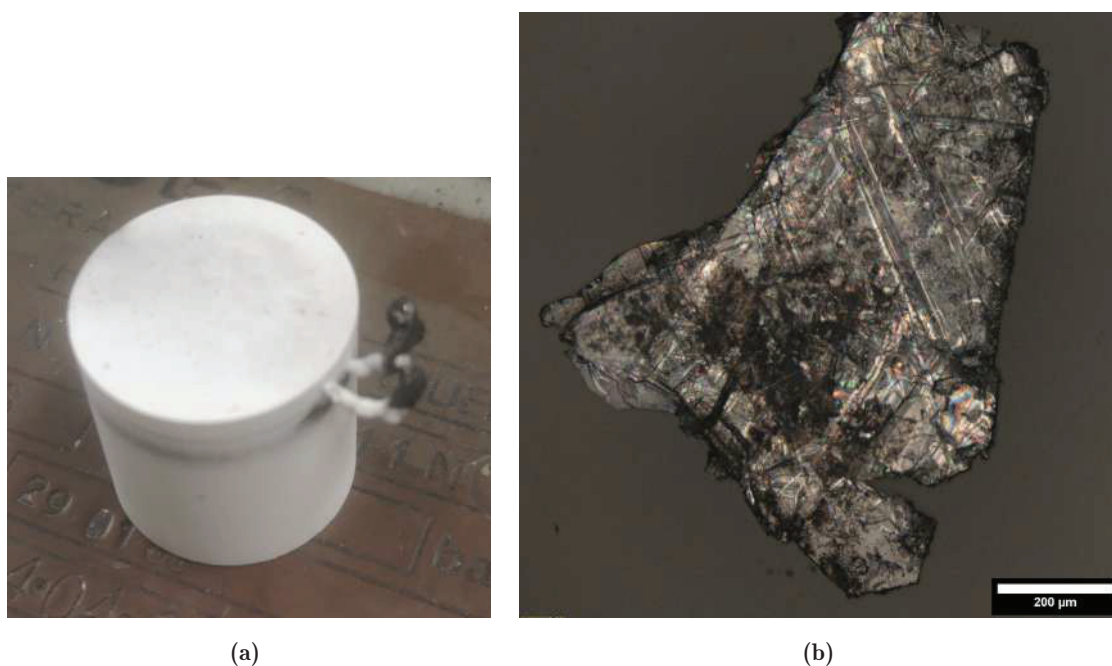
Les réactions de décomposition de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et d'évaporation de composés volatiles de type LiX ont été observées à pression atmosphérique (entre 1200 °C et 1300 °C). L'évacuation permanente des espèces volatiles par un flux de gaz avaient alors empêché le système d'atteindre son équilibre statique de vapeur saturante. La pression de gaz isostatique lors du traitement thermique pourrait donc influencer l'évaporation de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> observée à pression atmosphérique. Malheureusement, les grandeurs thermodynamiques relatives à l'équilibre de pression de vapeur saturante à haute température de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> 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 Li<sub>3</sub>N entre 470 °C et 590 °C [12]. Leurs mesures de spectrométrie de masse montre la coexistence de trois espèces gazeuses : Li<sub>(g)</sub>, Li<sub>2(g)</sub> et N<sub>2(g)</sub>. Leur étude présente également la valeur des pressions partielles à l'équilibre de ces trois espèces.

La décomposition de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> en hBN + LiX à pression atmosphérique pourrait indiquer que les espèces gazeuses relâchées pourraient être identiques à celles observées par Kimura *et al.*. Dans l'approximation des gaz parfaits, la pression ne modifie pas la pression de vapeur saturante, celle-ci dépendant uniquement de la température. La somme des pressions partielles de vapeur saturante (de Li<sub>(g)</sub>, Li<sub>2(g)</sub> et N<sub>2(g)</sub>) à 1800 °C extrapolées à partir des valeurs rapportées par Kimura *et al.* 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. 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 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> liquide.

Le système simple [Li<sub>3</sub>N]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 de gaz au sein de l'enceinte HIP sur le système Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>-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.

Le système [Li<sub>3</sub>N]Mo a ainsi été soumis à un traitement thermique HIP à 1800 °C/10 MPa/2h. Après ce traitement thermique, l'extérieur du creuset présente des traces d'une matière à ses interstices. Des excroissances de matière blanche visibles figure 3.19a sont notamment observées. L'intérieur du creuset présente un échantillon très volumineux et peu dense. L'échappement de matière observé est inédit.





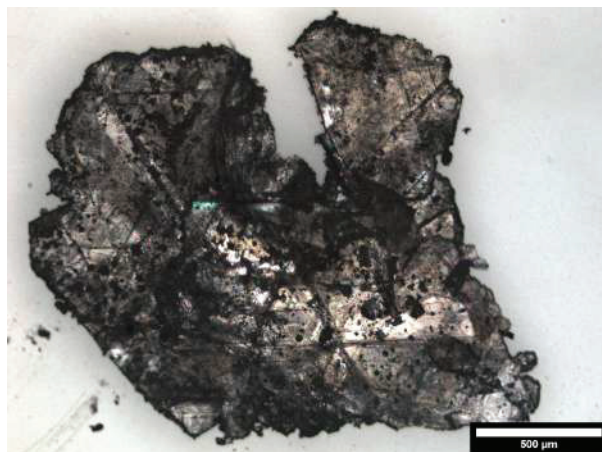
**Figure 3.19** – Produits du traitement thermique du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  à  $1800\text{ °C}/10\text{ MPa}/2\text{h}$ . (a) Photographie du creuset BN; (b) Microscopie optique d'un cristal de hBN après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Ces observations empiriques semblent indiquer une perturbation du milieu réactionnel à haute température. 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 donc être attribué à une ébullition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide due à une faible pression de gaz. Une faible pression (10 MPa) pourrait donc entraîner une évaporation accrue de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Des cristaux de hBN ont néanmoins été produits par le système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  lors de ce traitement thermique à relativement basse pression. L'observation d'un cristal de taille quasi-millimétrique issu de cet échantillon figure 3.19b est signe qu'une cristallisation efficace a eu lieu.

L'échantillon produit par le système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  traité à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  a été observé. Cet échantillon 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 3.20 présentent une taille latérale de l'ordre du millimètre.



**Figure 3.20** – 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  $10\text{ MPa}$  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 n'aurait donc pas été entièrement évaporé en dehors de la cavité interne du creuset. Le traitement thermique du système  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  à  $50\text{ MPa}$  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  $50\text{ MPa}$  paraît donc suffisante pour empêcher la perturbation par une éventuelle ébullition de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Le contrôle de la pression ne permet pas de contrôler efficacement l'évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'évaporation éventuelle de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  pourrait plutôt être contrôlée par l'étanchéité du creuset. L'étanchéité d'un creuset en BN fritté n'est cependant pas contrôlable. Afin de contrôler une éventuelle évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  par l'étanchéité d'un creuset, il est donc nécessaire de modifier la nature du creuset utilisé.

### 3.3.3 Vers un système fermé permettant la maîtrise des réactions au sein du système $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN en conditions HIP

Un système réactionnel fermé permettrait 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. La synthèse de hBN par HIP dans un creuset métallique n'a cependant pas été démontrée. 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 non serti.

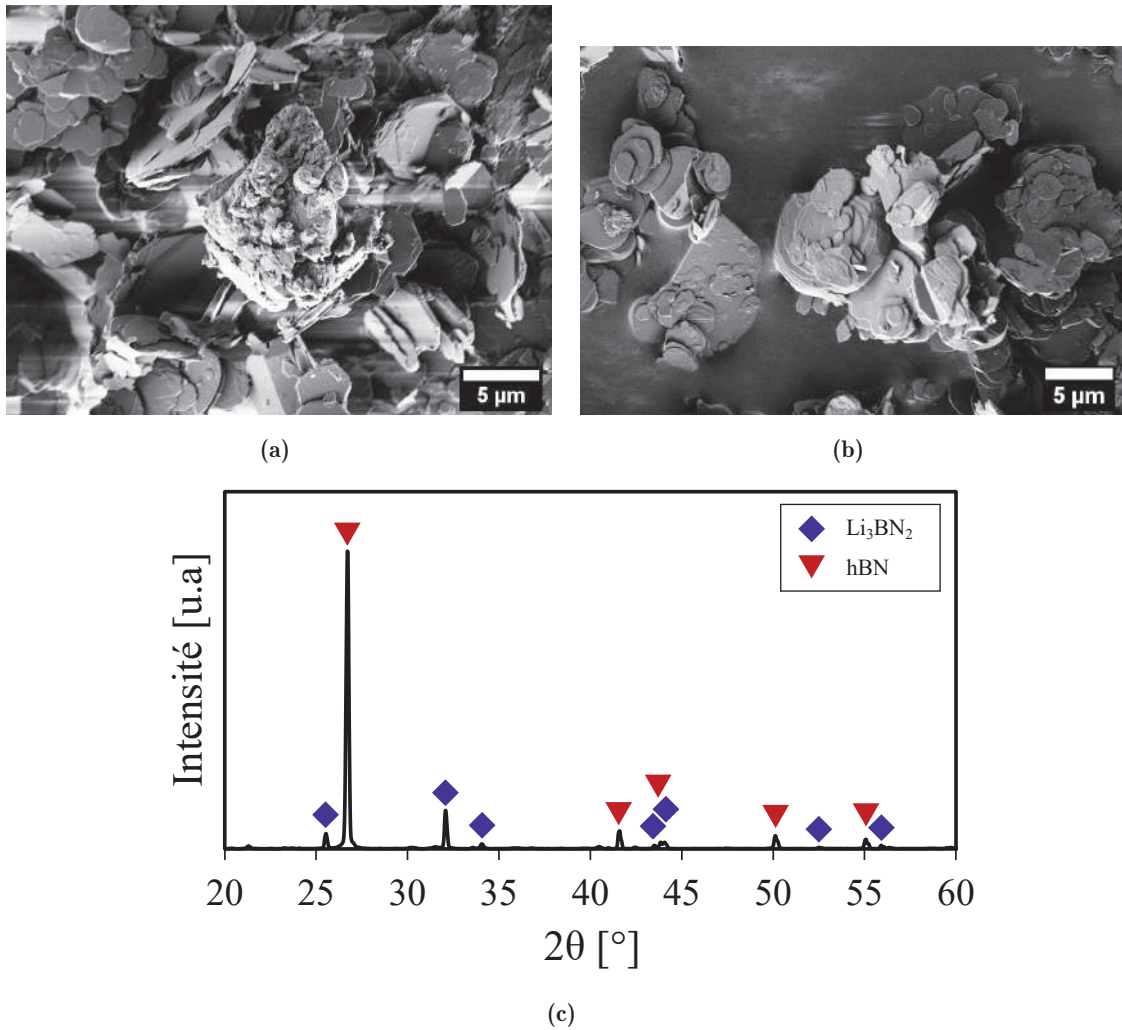
Des cristaux de hBN de taille millimétrique ont été obtenus par les systèmes  $[\text{Li}_3\text{N}]\text{BN}$  par le traitement en HIP à  $1800\text{ °C}/180\text{ MPa}/2\text{h}$ . Le creuset en hBN représentant une source infinie de

BN, la composition du système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN utilisé lors de la synthèse PDC-HIP pourrait ne pas correspondre à la composition effective du milieu réactionnel à haute température. L'utilisation d'un creuset métallique permet de supprimer cette contribution et de la substituer par un ajout maîtrisé de BN pour le mélange avec  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La source de BN est remplacée par de la poudre de hBN commerciale pré-traitée à des fins de purification (voir partie 2.2.2). Par conséquent, la composition du système [hBN +  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo permettant la synthèse de cristaux de hBN doit être ajustée. Dans ce but, trois compositions sont étudiées. Elles sont présentées tableau 3.3.

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 wt% hBN + 60 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo	60 wt%	40 mol%	Mo
[20 wt% hBN + 80 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo	80 wt%	63 mol%	Mo
[10 wt% hBN + 90 wt% $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo	90 wt%	77 mol%	Mo

**Tableau 3.3** – Compositions du système réactionnel [hBN +  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo étudiées. Les concentrations molaires sont exprimées par rapports aux espèces BN et  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Soumis à un traitement thermique 1800 °C/50 MPa/2h identique, ces trois compositions réagissent très différemment. L'échantillon produit par le mélange concentré en poudre de hBN commercial [40 wt% hBN + 60 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo est entièrement pulvérulent, aucun cristal brillant n'est visible en son sein. Cet échantillon observé par MEB figure 3.21a apparaît composé de plaquettes de hBN de taille micrométrique, similaires à celles de la poudre de hBN commercial initiale (3.21b)



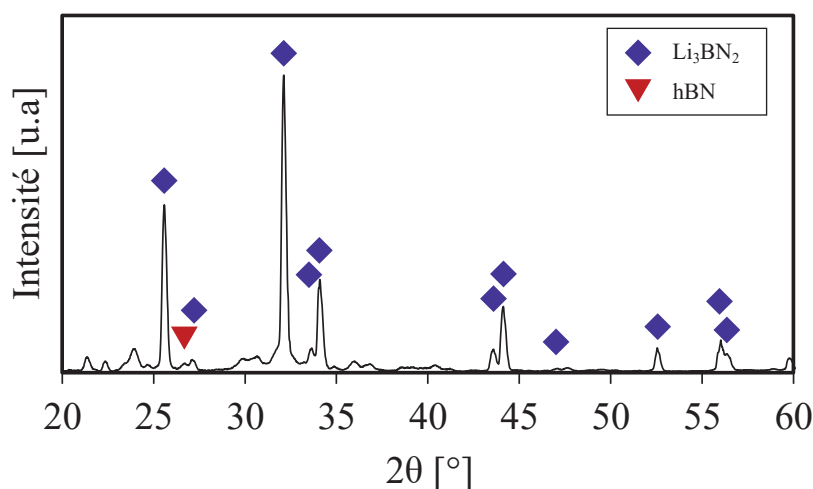
**Figure 3.21** – Images MEB de (a) système [40 wt% hBN + 60 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo traité thermiquement à 1800 °C/50 MPa/2h; (b) poudre de hBN commercial. (c) Diffractogramme enregistré par DRX sur la poudre de (a).

Au centre de l'image figure 3.21a apparaît un agglomérat de plaquettes environnée d'une matière présentant une morphologie différente. Cette morphologie est similaire à celle de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> observée figure 3.14a. Cet agglomérat pourrait donc être composé d'un mélange de hBN et Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>.

Le diffractogramme DRX de cette poudre figure 3.21c présente les pics associés aux phases hBN et Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. Les pics associés à hBN présentent une intensité relative supérieure à ceux associés à Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> et hBN sont donc toujours présents après le traitement thermique 1800 °C/50 MPa/2h du système [40 wt% hBN + 60 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo. Ce système n'a cependant pas permis la croissance cristalline de hBN.

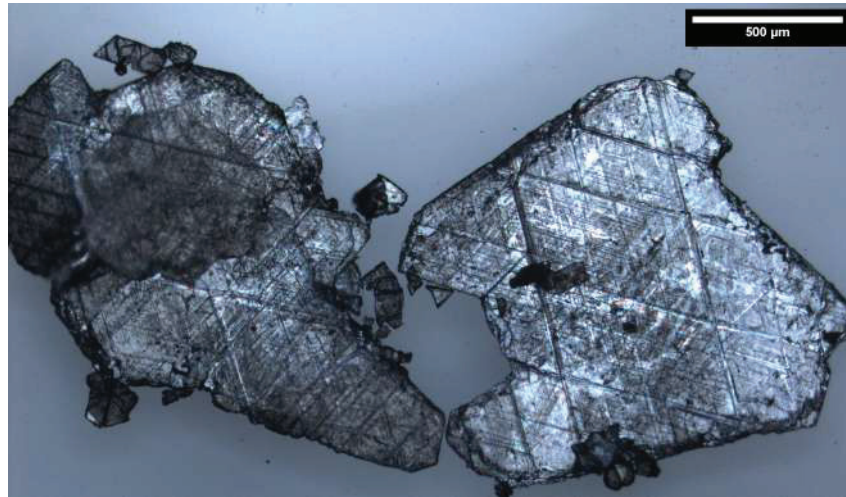
Le système réactionnel [10 wt% hBN + 90 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo forme, lui, un lingot totalement dense, blanc et sans cristal apparent. Clivé, il présente une microstructure dense et homogène sur l'ensemble du lingot. Le diffractogramme de cet échantillon figure 3.22 présente des pics associés Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>, et le pic à 26,7° associé à hBN(002). Divers pics associés à des espèces Li<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 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 °C/50 MPa/2h. hBN est donc une phase très minoritaire au sein de cet échantillon. La microstructure observée empiriquement au sein du lingot est similaire à celle observée figure 3.18a après un traitement thermique identique du système [Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo. La composition du système [10 wt% hBN + 90 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo ne permet donc pas la synthèse de hBN.



**Figure 3.22** – 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.

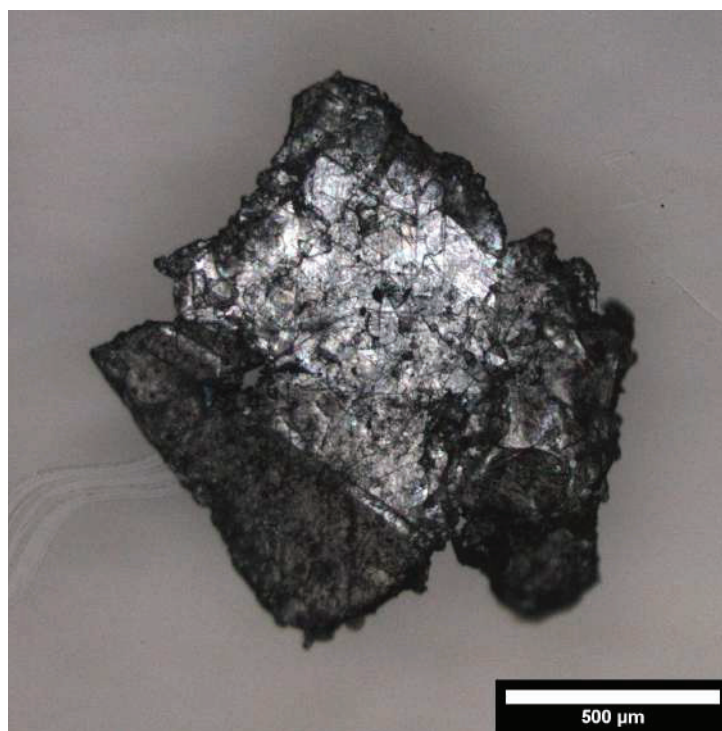
Le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo soumis au traitement thermique 1800 °C/50 MPa/2h a produit un lingot dense composé de blocs recouverts de cristaux de hBN. Deux cristaux extraits de cet échantillon [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo observés au microscope optique après dissolution de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> figure 3.23 présentent une taille latérale de plusieurs millimètres. Leur taille est équivalente à celle des cristaux produits par le système [30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]BN. Le lingot issu du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo est également très similaire à celui obtenu par le système [30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]BN figure 3.3a après un traitement thermique identique. Ce nouveau système réactionnel simplifié composé d'un creuset en molybdène et du mélange 20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> permet donc la synthèse de cristaux de hBN de taille millimétrique. La similarité des cristaux et des lingots produits indiquerait que ce nouveau système réactionnel a reproduit les conditions du système [30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]BN lors du traitement thermique 1800 °C/50 MPa/2h.



**Figure 3.23** – Cristaux produits par le système  $[20 \text{ wt\% hBN} + 80 \text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  lors du traitement thermique  $1800^\circ\text{C}/50 \text{ MPa}/2\text{h}$ , observés au microscope optique après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Le creuset en molybdène de ce système réactionnel n'est pas étanche et permet les échanges avec l'environnement du réacteur HIP, et 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  $[30 \text{ wt\% PBN} + 70 \text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{BN}$ . Selon l'hypothèse formulée partie 3.3.1, cette évaporation pourrait ainsi être un moteur de la cristallisation de hBN. Le traitement thermique  $1800^\circ\text{C}/50 \text{ MPa}/2\text{h}$  appliqué au mélange  $20 \text{ wt\% hBN} + 80 \text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2$  dans un creuset étanche permettrait donc d'étudier cette hypothèse.

Des creusets métalliques sertis (voir partie 3.3) assurent une étanchéité du système réactionnel. Ils sont notés *Mo-serti*. Le système  $[20 \text{ wt\% hBN} + 80 \text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo-serti}$  traité thermiquement à  $1800^\circ\text{C}/50 \text{ MPa}/2\text{h}$  produit un lingot composé de blocs recouverts de cristaux de hBN. Un cristal de hBN issu de cet échantillon est observé au microscope optique figure 3.24, après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Ce cristal présente une taille latérale millimétrique.



**Figure 3.24** – Cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti à  $1800^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$ , observé par microscopie optique après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

L’observation empirique de ce lingot et la présence de cristaux présentant une taille latérale millimétrique suggère que la morphologie du lingot produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti serait très similaire à celle produite par le même système, non fermé. Ces observations indiqueraient donc qu’une certaine évaporation de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  n’influerait 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.

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 donc 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. Différentes densités de contaminant au sein de cristaux de hBN pourraient être à l’origine de différentes propriétés optiques observables.

## 3.4 Comparaison des propriétés optiques des cristaux de hBN

La composition du système réactionnel déterminerait la taille des cristaux de hBN produits lors du traitement thermique en conditions HIP, 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 en effet avoir quatre origines hypothétiques :

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

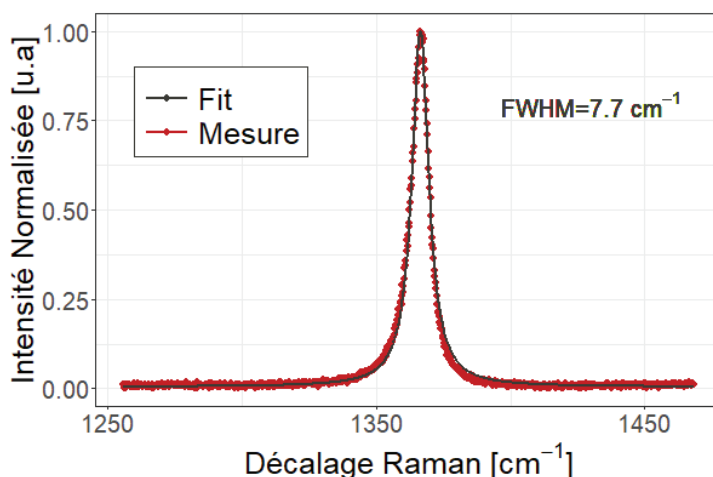
D'après l'étude de la littérature scientifique partie 1.3 cette contamination éventuelle peut être étudiée à travers les propriétés optiques de hBN. Cette partie est ainsi dédiée à l'étude des propriétés optiques des cristaux de hBN dans le but d'identifier l'origine d'éventuels défauts.

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

D'après l'étude de la littérature scientifique, la spectroscopie Raman appliquée à hBN est largement utilisée afin d'étudier la "cristallinité" de films minces 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 attribué à 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 serait attribuée à la présence indéterminée de défauts cristallins, de contamination, de joints de grains, de phases allotropiques (rBN, tBN) et/ou de phases désorganisées. La notion de "cristallinité" est généralement utilisée pour caractériser la présence de ces défauts et/ou phases annexes de hBN. L'amincissement de ce pic indiquerait ainsi l'augmentation de la cristallinité de hBN. Cet amincissement serait néanmoins limité à une valeur limite de FWHM de  $7.7\text{ cm}^{-1}$ , à température ambiante. Cette limite serait en effet causée par le désordre isotopique du bore. [13] Cette valeur FWHM limite a été initialement observée lors de la mesure de cristaux de hBN produits par le procédé HPHT [14]. Elle a également été observée lors de l'analyse de la réponse Raman des cristaux de hBN issus du procédé APHT [4] et des 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. [1]

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  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figure 3.25 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 3.25** – Mesure de spectroscopie Raman d’un cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo à 1800 °C/50 MPa/2h, enregistrée après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Le pic  $E_{2g}$  de hBN apparaît centré à  $1366\text{cm}^{-1}$  et son *fit* indique une FWHM de  $7,7\text{ cm}^{-1}$ .

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

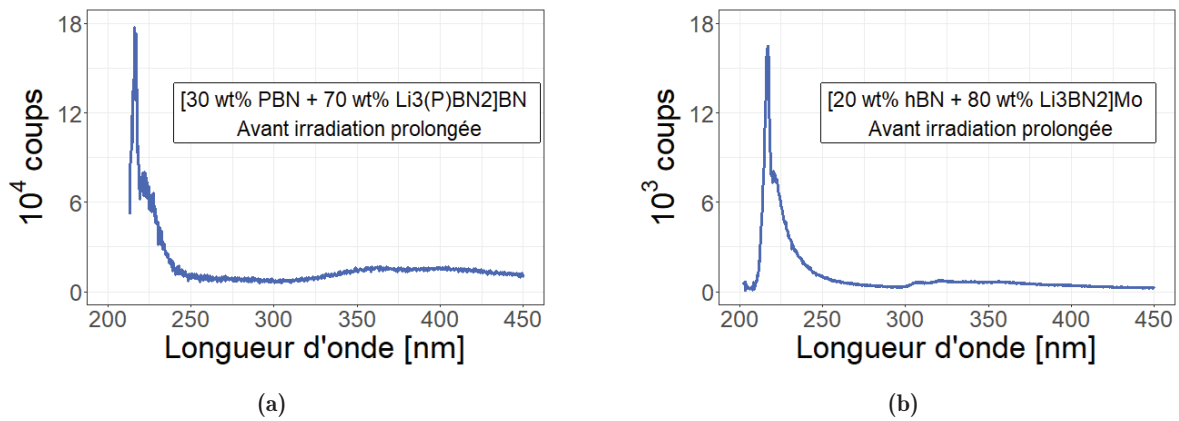
Cette mesure de spectroscopie Raman a été reproduite sur de nombreux cristaux de hBN produits par les systèmes [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN,  $[\text{Li}_3\text{N}]$ BN, [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo et [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti. Aucune variation significative de la FWHM du pic  $E_{2g}$ , de sa position ou de son rapport signal/bruit n’a été observée. L’ensemble de ces mesures seraient donc en accord avec les conclusions des précédentes observations concernant la spectroscopie Raman appliquée aux cristaux de hBN [4, 14]. Schue *et al.* ont montré que les propriétés de cathodoluminescence de hBN [14] seraient modifiées par la cristallinité de ces cristaux. L’étude des propriétés de CL pourrait donc permettre d’étudier la présence éventuelle de contamination au sein de ces cristaux. La contamination des cristaux de hBN produits par un système ouvert étant supposée plus grande, ils pourraient être utilisés comme référence.

### 3.4.2 Rôle d’une éventuelle contamination environnementale sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN

Des mesures de cathodoluminescence de hBN ont permis d’identifier son émission intrinsèque assistée par phonons à 215 nm. [15] Une émission présentant une structure excitonique similaire est également observée à 227 nm. Cette émission est attribuée à des défauts structuraux de hBN [14]. Un triplet observé entre 300 nm et 350 nm est généralement attribué à une contamination par des atomes extrinsèques [14] et plus particulièrement par des atomes de carbone [16]. Cette contamination serait introduite dans la structure de hBN lors de sa synthèse. Une étude [17] a remis en cause cette conclusion en montrant une modification de ce triplet après des recuits successifs (voir figure 1.32). 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 composants du 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, mesuré après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ , figure 3.26a présente un pic de forte intensité centré à 215 nm. Un signal supplémentaire apparaît au pied de ce pic, centré à 227 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 observés à température cryogénique. De manière analogue, le signal centré à 227 nm est attribué aux émissions de la série D apparaissant comme un unique signal à température ambiante. Aucun signal n'est détecté entre 250 nm et 450 nm. Cette absence indiquerait l'absence d'émission induite par une éventuelle contamination.

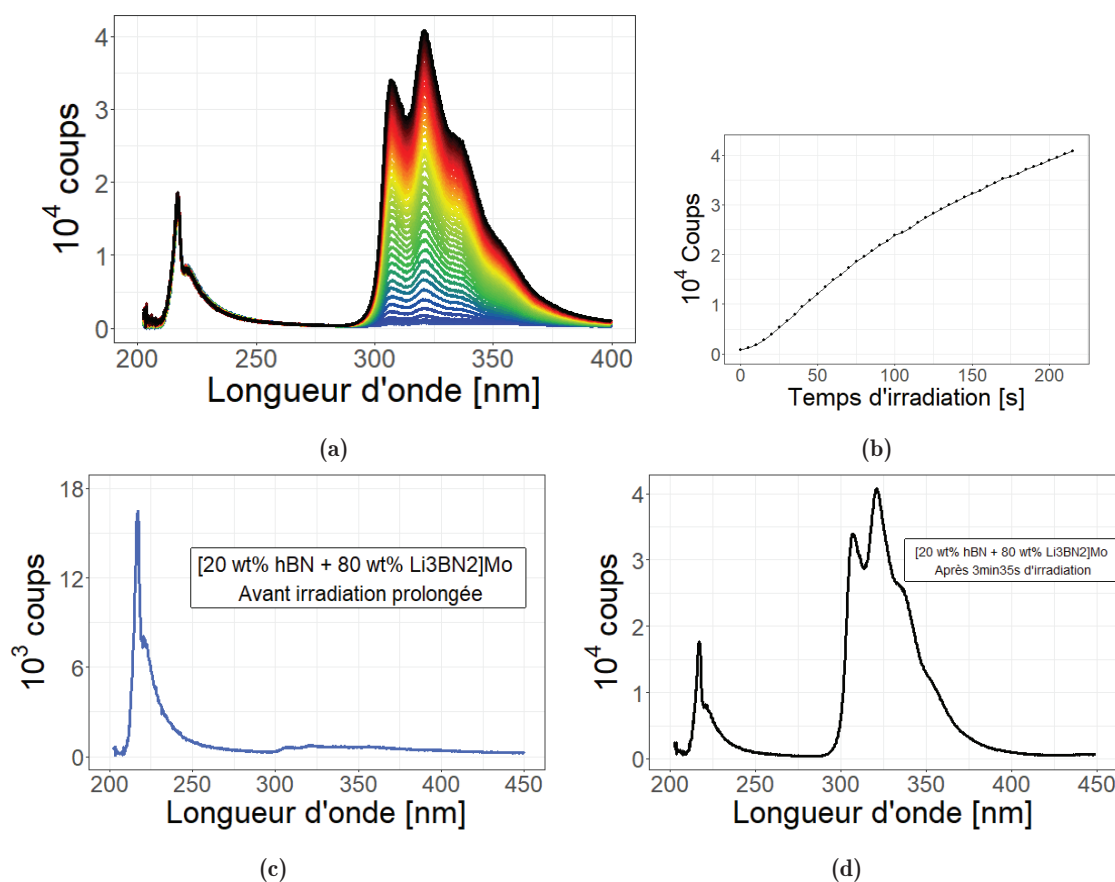


**Figure 3.26** – Spectres de CL mesurés sur deux cristaux de hBN produits par les systèmes (a) [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN et (b) [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La mesure est réalisée à température ambiante, sur l'intégralité de la surface d'un cristal et sans résolution spatiale.

Le spectre de cathodoluminescence d'un cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h mesuré après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figure 3.26b est tout à fait similaire à celui d'un cristal produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN.

L'évolution temporelle du signal de cathodoluminescence mesuré sur ce dernier cristal figure 3.27 présente cependant l'apparition d'un triplet entre 300 nm et 450 nm. La superposition de spectres enregistrés à intervalles de temps réguliers figure 3.27a montre que ce triplet, initialement très faible figure 3.27c, devient progressivement plus intense et finalement, figure 3.27d, dépasse largement l'émission intrinsèque à 215 nm. L'intensité de ce triplet augmente continûment. Son maximum présente une évolution figure 3.27b linéaire. Alors que l'intensité de ce triplet évolue rapidement et de manière significative, l'intensité du signal à 215 nm est stable

durant toute la durée de l'irradiation par des électrons.



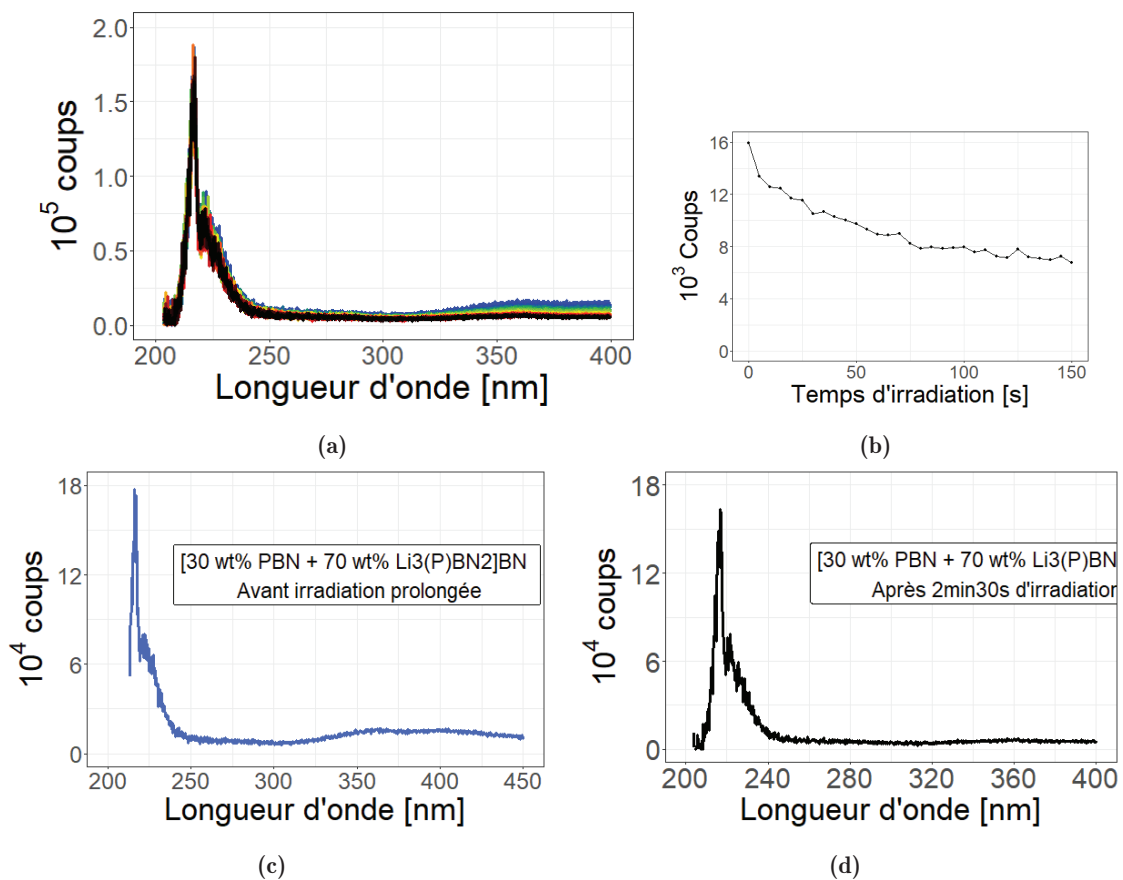
**Figure 3.27** – Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par des électrons d'un cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> : (a) Superposition des spectres de CL mesurés à 5 s d'intervalle entre 0 s (bleu) (c) et 220 s (noir) (d). 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).

L'augmentation significative de l'intensité de ce triplet suggérerait donc la formation de défauts à l'origine de cette luminescence. Cette augmentation est d'autant plus remarquable que l'intensité de l'émission intrinsèque n'évolue pas. La stabilité du signal à 215 nm 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 et sans irradiation et après une semaine d'exposition du cristal à l'environnement ambiant. L'observation de l'émission intrinsèque de hBN et l'intensité de cette émission indiqueraient néanmoins l'excellente cristallinité de ce cristal.

Fournier *et al.* ont démontré qu'il est possible de créer des émetteurs de photons uniques très reproductibles (à 437,5 nm), par irradiation de cristaux de hBN HPHT par des électrons à faible énergie (15 keV) [18]. Ils observent également que la génération de ces émetteurs n'est possible que lorsqu'un triplet est observé par PL entre 300 nm et 350 nm. L'évolution temporelle de ce

triplet observée figure 3.27 par irradiation d'électrons est inédite. Elle pourrait être un indice d'interactions entre des électrons et l'éventuelle contamination de hBN qui serait à l'origine de l'émission de ce triplet.

Un cristal produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN 1800 °C/180 MPa/2h présente un comportement significativement différent lors de la mesure figure 3.28 de ses propriétés de CL. La superposition de spectres de CL mesurés sur ce cristal à intervalle de temps régulier sous irradiation d'électrons figure 3.31a montre un signal très intense à 215 nm ainsi qu'un signal relativement moins intense à 227 nm mais aucun autre signal significatif n'est visible au-delà de 250 nm. L'évolution temporelle du maximum d'intensité entre 300 nm et 350 nm figure 3.28b atteste de la très faible évolution du signal à ces longueurs d'ondes.

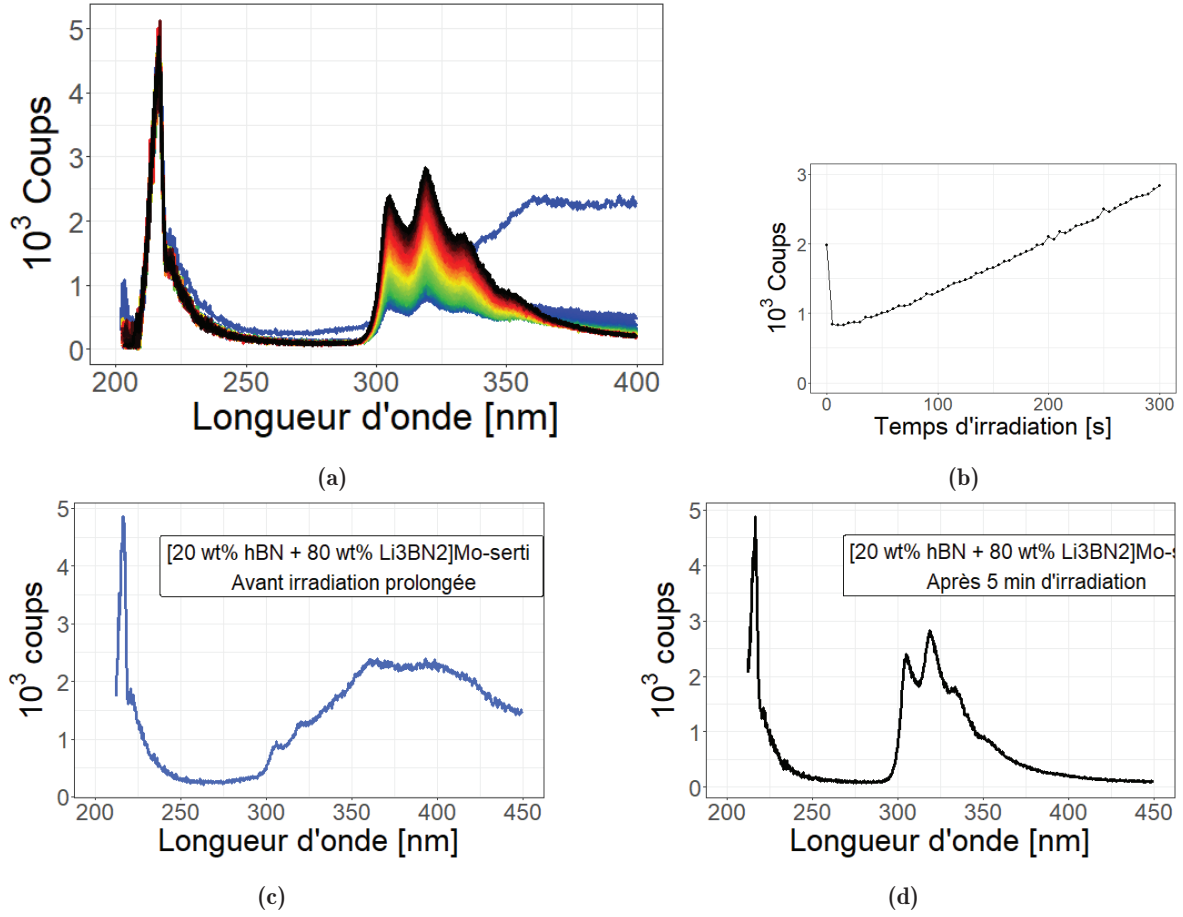


**Figure 3.28** – Variation temporelle des propriétés de CL sous l'effet d'une irradiation par faisceau d'électrons d'un cristal de hBN produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]BN à 1800 °C/180 MPa/2h, après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : (a) Superposition des spectres mesurés à 5 s d'intervalle sans interruption du faisceau d'électrons entre 0 s (bleu) (a) et 150 s (noir) (d). 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).

L'absence de triplet entre 300 nm et 350 nm indiquerait donc l'absence des défauts impliqués dans son émission au sein de ce cristal. De plus, l'observation d'une émission intrinsèque de hBN intense montrerait l'excellente qualité de ce cristal.

Les 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 présentent donc des propriétés de cathodoluminescence différentes. Cette différence réside notamment dans l'existence d'une émission prenant la forme d'un triplet entre 300 nm et 350 nm. Ces deux systèmes étant des systèmes ouverts (non-sertis), ils seraient pourtant exposés à la potentielle contamination environnementale au carbone de manière égale.

Un cristal de hBN produit par un système fermé n'a pas été exposé à cette potentielle contamination environnementale au carbone. 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 à 1800 °C/180 MPa/2h sont donc étudiées. Le premier spectre enregistré lors de la mesure de CL d'un tel cristal figure 3.29c 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 observé à 215 nm. Ce large signal n'est pas documenté dans la littérature scientifique traitant de la luminescence de hBN. Son caractère structuré et sa reproductibilité indiqueraient qu'il est causé par des défauts introduits au sein de la structure de hBN par le procédé de synthèse. Ces défauts seraient également capables d'interagir avec des électrons à faible énergie (15 keV).



**Figure 3.29** – 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% 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 0 s (bleu) (c) et 300 s (noir) (d). 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).

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 de ce spectre figure 3.29 présente une diminution très rapide du large signal observé entre 300 nm et 450 nm. Cette diminution rapide est illustrée par la diminution initiale du maximum d’intensité mesuré entre 300 nm et 350 nm figure 3.29b. L’émission associée à ce large signal est donc très rapidement éteinte lors de l’irradiation par des électrons. Inversement, l’intensité du triplet observé entre 300 nm et 350 nm augmente de façon linéaire. Le signal à 215 nm de l’émission intrinsèque de hBN est stable tout au long de l’irradiation.

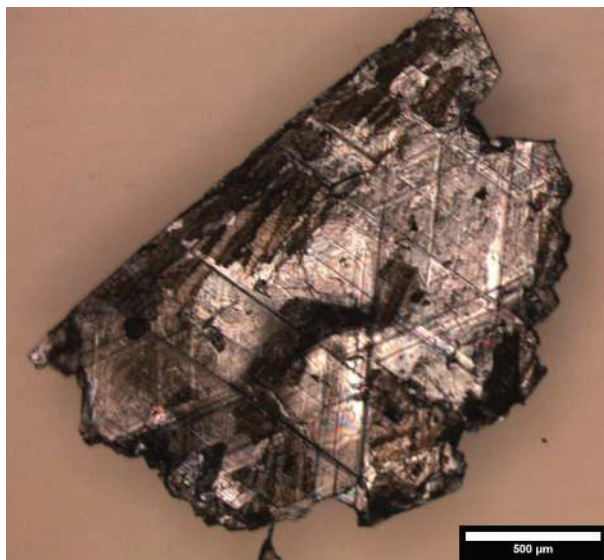
Les propriétés de cathodoluminescence de ce cristal montreraient donc que les défauts formés au sein de ce cristal de hBN durant sa croissance dans un système fermé sont de même nature que ceux générés au sein d’un cristal produit par un système ouvert dans un creuset Mo. L’exposition du système réactionnel à une potentielle contamination environnementale au carbone du réacteur

HIP ne serait donc pas corrélée avec l'observation du triplet de CL observé entre 300 nm et 350 nm. Les défauts à l'origine de cette émission proviendraient donc plutôt de la composition du système réactionnel, c'est-à-dire, dans le cas du système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-serti : de hBN commercial, de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et d'un creuset Mo-serti. Ce système réactionnel doit être adapté afin d'étudier son influence sur les propriétés de cathodoluminescence de hBN.

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

Les différentes propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN seraient influencées par la composition du système réactionnel à l'origine de leur synthèse. Un système réactionnel est donc spécialement conçu pour étudier cette influence. Ce système doit être composé de : une source de BN, un creuset et un solvant ( $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ). Pour s'affranchir de la potentielle contamination environnementale au carbone du réacteur HIP un système fermé est étudié : le creuset utilisé doit être Mo-serti. Pour s'affranchir de la potentielle contamination de la poudre commerciale de hBN, PBN est utilisé comme source de BN.  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est également synthétisé à partir de  $\text{Li}_3\text{N} + \text{PBN}$  selon le procédé partie 3.3.1. Ce composé est noté  $\text{Li}_3(\text{P})\text{BN}_2$ . Ce composé est ensuite mélangé à PBN selon les proportions déterminées partie 3.3.3.

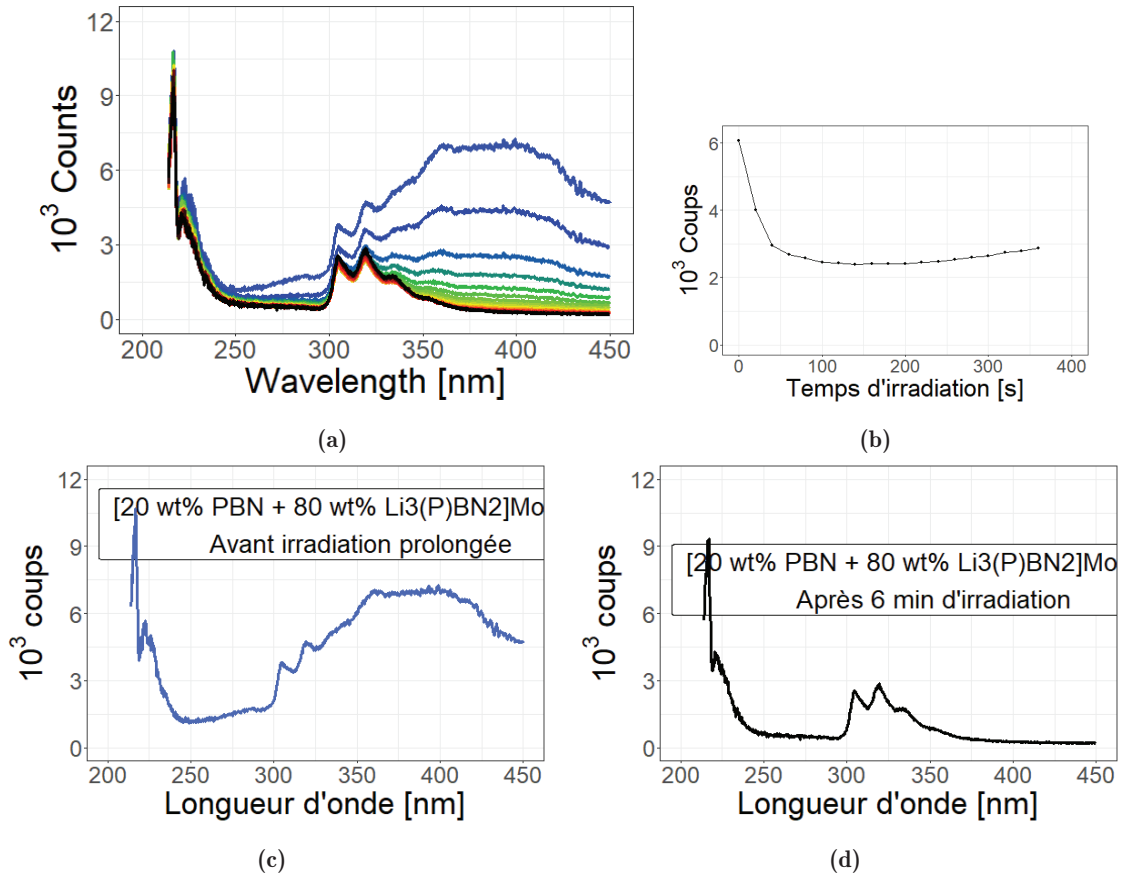
Un cristal de hBN produit par ce système [20 wt% PBN + 80 wt%  $\text{Li}_3(\text{P})\text{BN}_2$ ]Mo-serti, observé au microscope optique après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  figure 3.30 présente une taille latérale millimétrique. Ce nouveau système réactionnel adapté à partir de PBN uniquement permet donc également de produire des cristaux de hBN de taille millimétrique.



**Figure 3.30** – Cristal produit par le système [20 wt% PBN + 80 wt%  $\text{Li}_3(\text{P})\text{BN}_2$ ]Mo-serti à 1800 °C/50 MPa/2h, observé par microscopie optique après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Le 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. Son maximum à 360 nm présente une intense luminescence relativement au signal à 215 nm. Un triplet de faible intensité convolué avec le plus large signal

apparaît entre 300 nm et 350 nm. Son intensité est faible relativement à celle de l'émission intrinsèque. Ce triplet correspond au triplet observé par ailleurs sur cette plage de longueur d'onde. Un signal à 227 nm attribué à une émission causée par des défauts structuraux (série D) présente une intensité équivalente à celle mesurée précédemment sur les différents cristaux de hBN étudiés.



**Figure 3.31** – 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, 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 0 s (bleu) (c) et 360 s (noir) (d). 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).

L'évolution temporelle de ce spectre figure 3.31a présente une diminution du large signal observé entre 300 nm et 450 nm. L'émission associée à ce large signal apparaît donc rapidement éteinte sous l'effet de l'irradiation par des électrons. L'intensité du triplet observé entre 300 nm et 350 nm apparaît stable. Une légère diminution continue, visible sur l'intégralité de la plage de longueur d'onde, serait causée par une légère diminution du courant d'excitation. Excepté cette diminution globale, les émissions des séries S et D sont stables tout au long de l'irradiation par des électrons. L'évolution temporelle du maximum d'intensité mesuré entre 300 nm et 350 nm figure 3.31b montre une baisse initiale correspondant à la diminution du large signal observé entre 300 nm et 450 nm. Ce maximum n'évolue alors plus sur une large période temporelle.



Ce cristal de hBN présente donc des propriétés de CL comparables à celles d'un cristal produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-serti. La composition du système réactionnel n'influencerait donc pas les propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN qu'il produit. Les propriétés de cathodoluminescence observées sur des cristaux issus de différents systèmes réactionnels sont résumées tableau 3.4. Une étude complémentaire de l'influence des paramètres de traitement thermique sur les propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN synthétisés sera proposée partie 4.3.

**Tableau 3.4** – 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> (P)BN <sub>2</sub> ]BN	Non	Nulle	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 qui indiquerait la présence de défauts au sein du cristal. Ce large signal étant inédit, la nature de ces défauts est incertaine. Ces propriétés ont aussi montré une évolution temporelle d'un triplet observé en CL, 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 induire une 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.

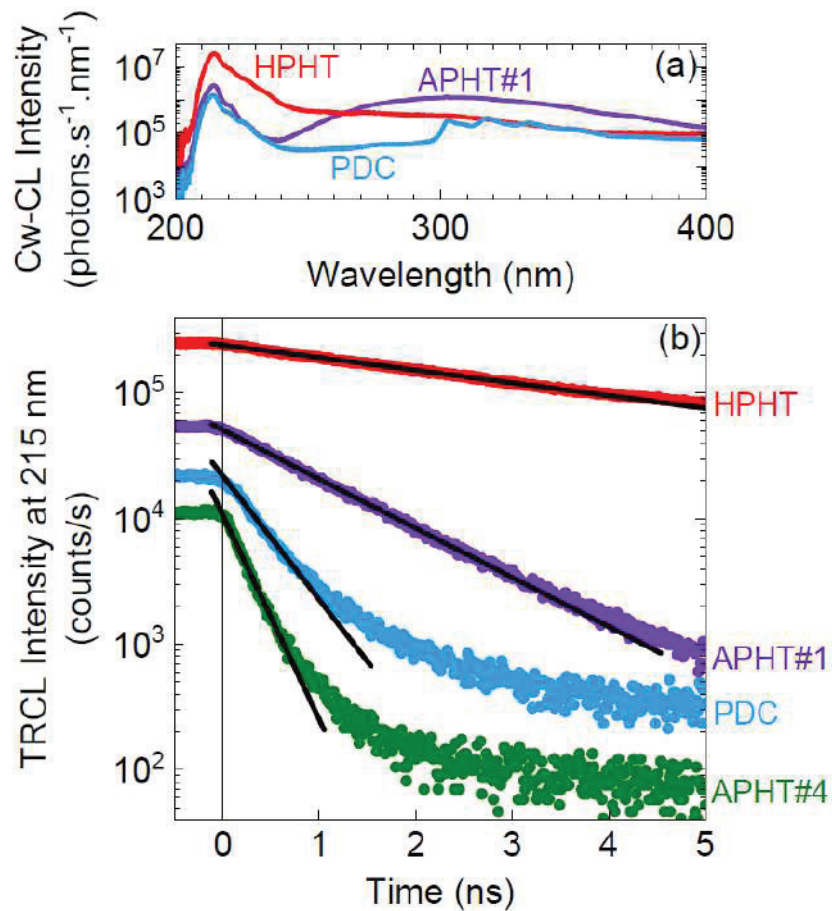
Une émission intrinsèque intense est invariablement observée au sein des cristaux de hBN produits par les différents systèmes réactionnels. L'observation de cette émission intrinsèque témoignerait de la grande qualité cristalline de ce hBN. L'émission intrinsèque de hBN peut également être perturbée par la présence de défauts. L'étude de cette émission intrinsèque pourrait donc également permettre d'étudier les défauts de hBN.

### 3.4.4 Vers la quantification des défauts de hBN

Dans le cadre d'une collaboration de longue date au sein du *Graphene Flagship* avec les laboratoires GEMaC (UVSQ) et LEM (ONERA), la décroissance de l'émission intrinsèque de cathodoluminescence d'un cristal de hBN produit par le système [30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo a été mesurée [19]. Cette mesure permet d'estimer la durée de vie radiative de cette émission, qui serait réduite par la présence de défauts dans la structure de bande électronique.

Lors de cette étude, Roux *et al.* se sont intéressés à des cristaux de hBN produits par les

procédés de synthèse HPHT [20], APHT [21] et PDC-HIP (notée simplement PDC) [4]. Les mesures de CL figure 3.32a montrent que l'émission intrinsèque à 215 nm est observée 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, non détecté figure 3.28c. L'intensité de ce triplet est cependant très faible relativement à l'émission intrinsèque. 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 3.32** – (a) Spectre de CL mesuré à température ambiante sur des cristaux HPHT, APHT et PDC-HIP (système [30 wt% PBN + 70 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]BN). (b) Décroissance temporelle de l'intensité du signal intrinsèque à 215 nm. Reproduit à partir de [19].

La mesure de la décroissance temporelle de l'émission intrinsèque à 215 nm de ces différents cristaux figure 3.32b présente une décroissance exponentielle. Cette décroissance exponentielle ( $I = K \exp^{-t/\tau}$ ) est universelle. Le temps caractéristique de cette décroissance  $\tau$  varie entre moins de 0,1 ns (limite de résolution du système) lors de la mesure 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 observations 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 [19]. Elle témoigne donc 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, qui apparaît donc jouer un rôle important lors de cette synthèse. Lors d'un traitement thermomécanique (480 MPa) du précurseur pré-céramique, hBN est formé lors du chauffage dès  $1200^\circ\text{C}$  et il constitue la seule phase détectée jusqu'à  $2300^\circ\text{C}$ . Cette formation a lieu au sein de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide, qui apparaît donc être déterminant. Par conséquent, le comportement de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à haute température a ensuite été étudié. À pression atmosphérique  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  fond à  $870^\circ\text{C}$  et se décompose au-delà de cette température en hBN et en des espèces volatiles LiX. Ce comportement n'est cependant pas observé dans des conditions de pression de gaz isostatique HIP. Dans ces conditions, une source de BN est nécessaire à la formation de hBN. Ces observations indiquent finalement que la formation de cristaux de hBN de taille millimétrique lors de la synthèse PDC-HIP serait permise 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 creuset en BN fritté utilisé lors d'une synthèse duale PDC-HIP étant une potentielle source de BN, un nouveau système réactionnel a été développé afin de maîtriser cette croissance en solution.

Les cristaux de hBN de taille millimétrique produits par ce nouveau système réactionnel utilisant un creuset étanche en molybdène (Mo-serti) présentent des propriétés optiques démontrant leur excellente cristallinité. Leur émission d'un triplet en cathodoluminescence pourrait être la signature d'une potentielle contamination. Le système réactionnel maîtrisé a donc été décliné afin d'étudier l'influence de ses différents composants sur cette potentielle contamination. Ces déclinaisons ne permettent pas de mettre en évidence une contamination provenant du système réactionnel. L'hypothèse d'une contamination environnementale au carbone lors de la synthèse semble également être exclue. La grande intensité de l'émission intrinsèque de ces cristaux attesterait finalement de leur excellente qualité.

# Références bibliographiques

- [1] Y. Li, “Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals : From bulk to nanosheets”, PhD thesis, INSA Lyon, 2019 (*cf.* pp. 106, 112, 113, 116, 135).
- [2] 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. 107, 118)
- [3] S. Yuan, “Elaboration de revêtements de Nitrures (h-BN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) par pyrolyse de polymères précéramiques. Caractérisations chimiques, structurales, mécaniques et tribologiques”, PhD thesis, 2013, ISBN: 9780857240897 (*cf.* p. 107).
- [4] 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. 108, 135, 136, 145)
- [5] 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. 110)
- [6] J. Goubeau & W. Anselment, “Über ternare Metall-Bornitride”, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **310** (1961), 248–260 (*cf.* pp. 112, 118)
- [7] 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. 114, 116, 117, 124)
- [8] 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.* p. 116)
- [9] 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. 117)
- [10] 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 Li<sub>3</sub>N-hBN system”, *Chinese Physics Letters* **31** (2014) (*cf.* p. 117)
- [11] 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. 117)
- [12] H. Kimura, M. Asano & K. Kubo, “Vaporization of solid lithium nitride”, *Journal of Nuclear Materials* **91** (1980), 200–204 (*cf.* p. 127)
- [13] 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.* p. 135)
- [14] 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. 135, 136)
- [15] G. Cassabois, P. Valvin & B. Gil, “Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor”, *Nature Photonics* **10** (2016), 262–266 (*cf.* p. 136)

- [16] 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.* p. 136)
- [17] 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.* p. 136)
- [18] 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. 138)
- [19] 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. 144–146)
- [20] 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.* p. 145)
- [21] 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.* p. 145)

# 4

## Mécanismes de la croissance cristalline en solution

### Sommaire

---

<b>4.1 Morphologies témoignant d'une croissance cristalline en solution . . . . .</b>	<b>150</b>
4.1.1 Preuve de la dissolution de hBN . . . . .	150
4.1.2 Observation de phénomènes dendritiques et d'autres défauts de croissance . . . . .	154
4.1.3 Microstructure d'un lingot . . . . .	158
<b>4.2 Étude de la croissance en solution des cristaux de hBN . . . . .</b>	<b>164</b>
4.2.1 Influence de la température . . . . .	164
4.2.2 Influence du temps de maintien à haute température . . . . .	166
4.2.3 Vers un contrôle de la densité de nucléation . . . . .	170
4.2.4 Conclusion sur la croissance de hBN en solution . . . . .	171
<b>4.3 Étude de l'influence des conditions de synthèse de cristaux de hBN sur leurs propriétés de luminescence . . . . .</b>	<b>173</b>
4.3.1 Effet de la vitesse de refroidissement . . . . .	174
4.3.2 Origine thermique des défauts impliqués dans la luminescence de hBN . . . . .	175
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>178</b>

---

Les résultats présentés dans le chapitre 3 [ajouter renvoi](#) ont permis de disqualifier les hypothétiques mécanismes de réorganisation de PBN, de décomposition péritectique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et de son évaporation en conditions HIP dans le cadre de la croissance de cristaux de hBN. Le chapitre 3 [ajouter renvoi](#) a aussi proposé la conception d'un système réactionnel maîtrisé à partir du mélange  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN qui a permis la synthèse reproductible de cristaux de hBN millimétriques.

Ce quatrième chapitre propose une étude des mécanismes à l'oeuvre au sein de ce système réactionnel maîtrisé, lors d'un traitement thermique dans les conditions HIP. Dans une première partie, la formation d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN sera étudiée. Les observations morphologiques et microstructurales après traitement thermique permettront également de conforter l'hypothèse d'un mécanisme de croissance des cristaux de hBN à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN liquide à haute température. Dans une seconde partie, les principales étapes du procédé de croissance en solution seront analysées :

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

Ces différentes étapes du procédé de croissance en solution seront analysées à partir de l'influence de différents paramètres procédé sur les distributions de tailles de cristaux de hBN. Les propriétés de luminescence des cristaux de hBN synthétisés selon ces différents paramètres procédé seront enfin étudiées.

Dans tout ce chapitre, hors mention particulière, le système réactionnel fermé [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]**Mo-serti** permettra d'assurer des conditions maîtrisées et reproductibles décrites chapitre ([ajouter ref](#)).

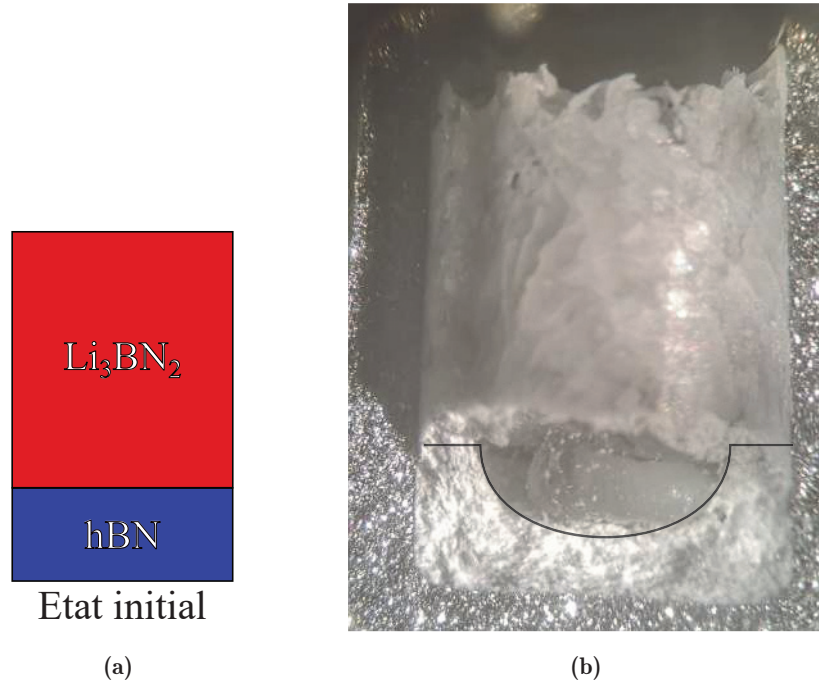
## 4.1 Morphologies témoignant d'une croissance cristalline en solution

Les mécanismes de transport de matière inhérents à la croissance d'un solide en solution peuvent être à l'origine de morphologies ou de structures spécifiques. Ainsi, cette partie propose des observations microstructurales et morphologiques des lingots et des cristaux obtenus après traitement thermique HIP qui témoignent du mécanisme de croissance cristalline en solution.

### 4.1.1 Preuve de la dissolution de hBN

Le point de départ de la croissance cristalline en solution est la formation d'une solution. La fusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et les équilibres de phases ont été discutés dans le chapitre ([ajouter ref](#)) mais l'existence d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN suspectée n'a pas été formellement identifiée. La dissolution éventuelle des cristallites de la poudre hBN commercial au sein du mélange homogène  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN dans le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]**Mo** aurait lieu localement et serait favorisée par une grande surface de contact. Elle est donc difficile à observer. Pour envisager

la dissolution et les transports de matière dans le liquide, il convient de séparer la source de hBN du solvant  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  afin de former une interface solide-liquide. Une géométrie d'échantillon en strates est étudiée dans ce but, elle est décrite figure 4.1a. Deux échantillons préparés selon cette géométrie ont été soumis à deux traitements thermiques différents.

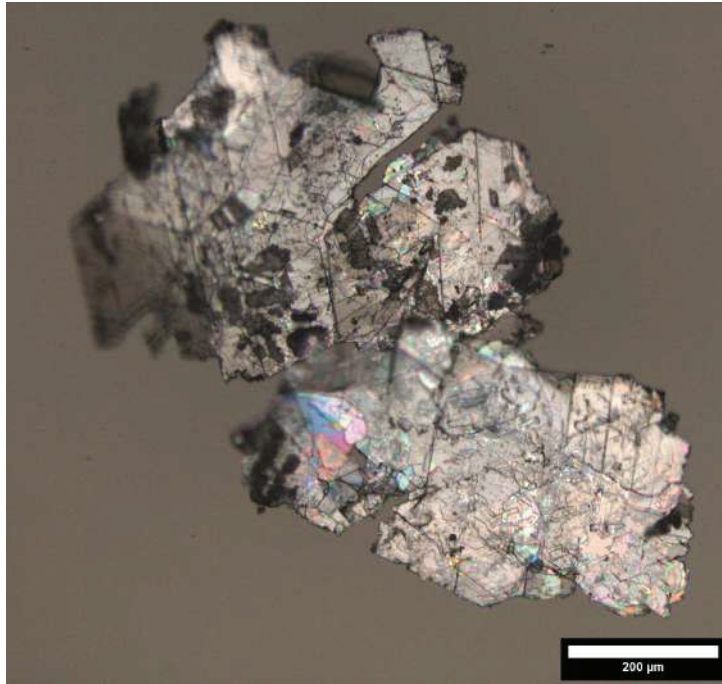


**Figure 4.1** – (a) Schéma d'un échantillon préparé selon une géométrie en strates à partir du système  $[20 \text{ wt\% hBN} + 80 \text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$ . (b) Observation par loupe binoculaire du lingot d'un tel échantillon obtenu après un chauffage rapide jusqu'à  $1800 \text{ °C}/50 \text{ MPa}$  directement suivi d'une trempe.

Le premier creuset a été chauffé ( $100 \text{ °C}/\text{min}$ ) jusqu'à  $1800 \text{ °C}/50 \text{ MPa}$  en réacteur HIP puis directement refroidi (environ  $-100 \text{ °C}/\text{min}$ ). Ce traitement thermique très dynamique permettrait d'empêcher le système d'atteindre son équilibre à haute température, il s'apparenterait donc à une trempe. Le lingot obtenu figure 4.1b présente une structure inhomogène. 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. Le trait noir souligne la frontière entre ces deux parties. Des cristaux de hBN de taille millimétrique ont pu être observés au sein de la partie supérieure (figure 4.2). Observé à la loupe binoculaire, la partie supérieure de ce lingot présente une morphologie relativement similaire au lingot obtenu habituellement avec le système  $[20 \text{ wt\% hBN} + 80 \text{ wt\% Li}_3\text{BN}_2]\text{Mo}$  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 a été creusée lors du traitement thermique. Une cavité s'est formée, 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  $1800 \text{ °C}$ . 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.

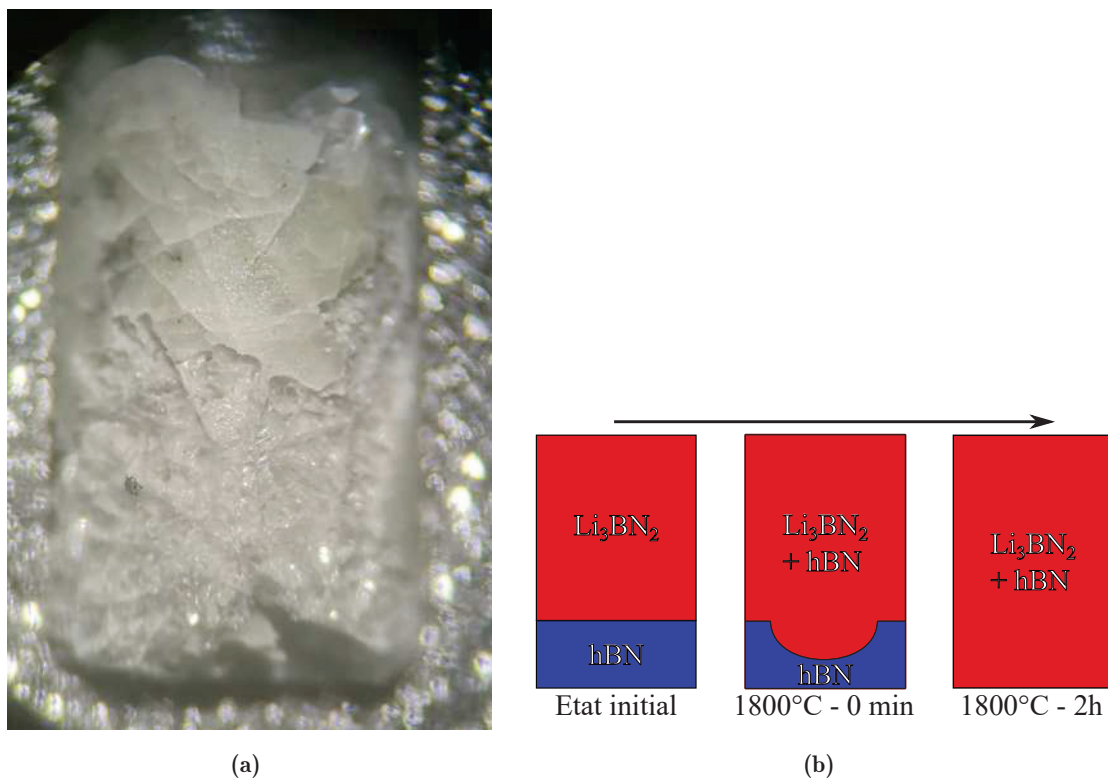


**Figure 4.2** – Microscopie optique d'un cristal issu d'un échantillon préparé selon la géométrie en strates traité thermiquement par un chauffage rapide jusqu'à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}$  directement suivi d'une trempe.

La présence d'une partie importante de la strate inférieure intacte montre que le liquide ne serait pas bien mouillant, ce qui ne faciliterait pas son mélange rapide avec la poudre de hBN commercial. Cette observation conforte les conclusions faites après les observations du mélange concentré [40 wt% hBN + 60 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo après traitement thermique dans le chapitre (Ajouter ref ch.3). Enfin, la dissolution n'a pas eu le temps d'être aboutie à l'arrivée au palier à  $1800\text{ °C}$  dans cette géométrie. La quantité de hBN dissout est estimée à environ 1/3 de la quantité totale initiale d'après la figure 4.1b. La dissolution incomplète implique que la concentration effective globale de BN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide à  $1800\text{ °C}$  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 du mélange dilué (Ajouter ref ch.3) (10 wt% hBN + 90 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ). Or ce mélange n'avait pas produit de cristaux après un traitement thermique en HIP à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  et son analyse DRX avait révélé l'absence de pic de hBN. Un cristal présentant une taille latérale de plusieurs centaines de microns et provenant de la strate supérieure est pourtant présenté figure 4.2. Ce cristal a été sélectionné parmi les nombreux cristaux similaires observés au sein de cet échantillon. Plus petit que les cristaux synthétisés à  $1800\text{ °C}/50\text{ MPa}$  pendant 2h, ce cristal atteint néanmoins une taille latéral de plusieurs centaines de microns. L'existence de tels cristaux est donc 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 cristaux 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. Le maintien de 2h à 1800 °C favorise l'évolution du système vers son état d'équilibre à cette température. L'observation à la loupe binoculaire du lingot obtenu est présentée figure 4.3a. Il est cette fois homogène de bas en haut et présente de nombreux cristaux de taille millimétrique. Ce lingot est similaire à celui produit par le système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo traité dans les mêmes conditions. 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 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> a visiblement dissout ou dispersé la totalité de hBN.



**Figure 4.3** – (a) Lingot de l'échantillon préparé selon la géométrie en strates, obtenu après un traitement thermique de 2h à 1800 °C et observé à la loupe binoculaire; (b) Schéma de la dissolution d'une strate de hBN par Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> : mécanisme postulé à partir des observations présentées dans le texte.

L'évolution temporelle potentielle du système à haute température, déduite à partir des observations après refroidissement, est décrite figure 4.3b. 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% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>. 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 façon homogène dans le liquide durant le maintien à haute température. Cependant la poudre de hBN ne se mélangeant pas efficacement avec

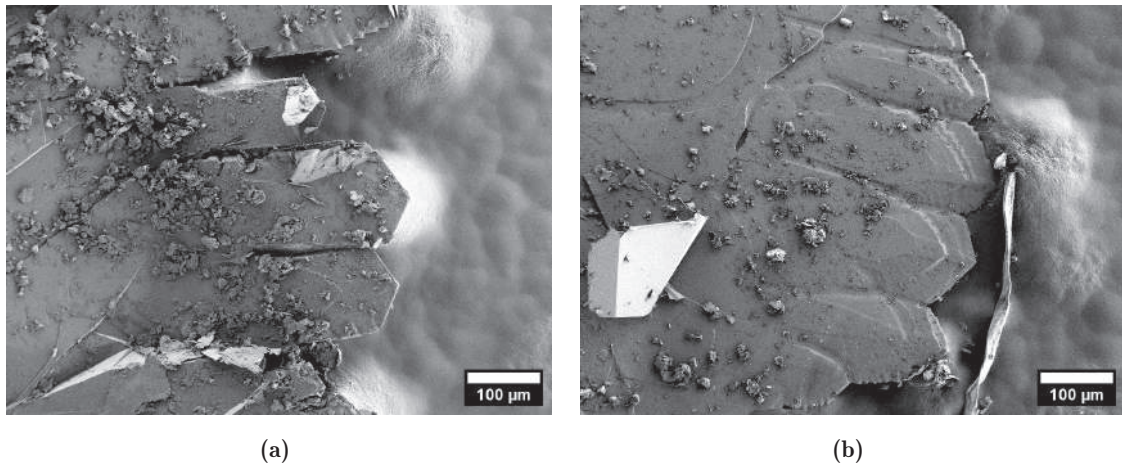
$\text{Li}_3\text{BN}_2$  (liquide peu ou pas mouillant), sa différence de densité avec le liquide pourrait tendre à une ségrégation de la poudre non dissoute, ce qui n'a pas été observé. La quantité de poudre non dissoute après un maintien de 2h à 1800 °C serait donc *a priori* petite. En conclusion 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 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 aussi 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 semblerait donc suffisant pour permettre l'homogénéisation de la solution dans le cas habituel d'un mélange intime des poudres.

#### 4.1.2 Observation 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 dans ([Ajouter renvoi](#)) et plus largement étudiée dans le chapitre 16 dédié à la croissance dendritique du *Handbook of Crystal Growth* [1]. Une dendrite est souvent décrite comme étant un mono-cristal. Sa morphologie présente en effet 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 [1].

Deux exemples de cristaux de hBN présentant une morphologie dendritique sont présentés figure 4.4. Ceux-ci ont été produits par le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo lors d'un traitement thermique en HIP (1800 °C/50 MPa/2h). Le premier cristal, illustré figure 4.4a, présente un de ses bords terminé par 3 excroissances. Ces excroissances sont linéaires et parallèles les unes aux autres. Elles sont notamment terminées par un angle rigoureusement identique, de 120°. Cet angle est identique à l'angle interne du cycle hexagonal dans la maille de hBN.

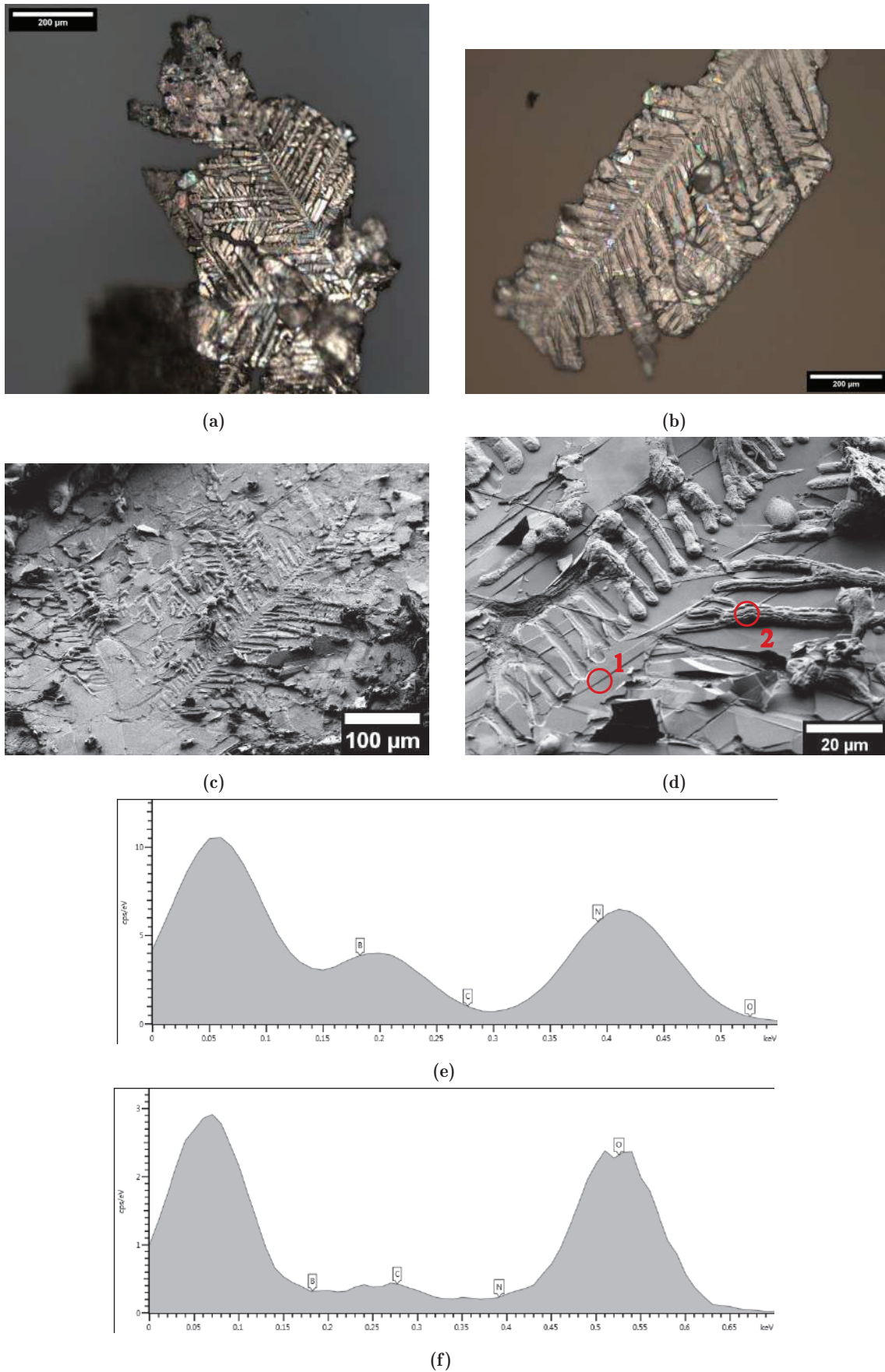


**Figure 4.4** – Observations MEB de cristaux de hBN présentant des morphologies dendritiques : (a) Morphologie présentant des dendrites séparées; (b) Morphologie présentant des dendrites intégrées au volume du cristal. Le scotch carbone support est visible sur la partie droite des clichés.

Un autre exemple de morphologie dendritique est présenté figure 4.4b. Des structures rappelant celles du premier cristal figure 4.4a sont observées. Ces 6 structures sont également terminées par un angle à  $120^\circ$ . 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. *Ajouter les angles sur les images*

Tous les systèmes réactionnels présentés dans le chapitre 3 (*Ajouter renvoi*) et traités à  $1800^\circ\text{C}$  ont produits quelques cristaux comportant des morphologies dendritiques. Les cristaux comportant des dendrites représentent une faible proportion de la population des cristaux produits à  $1800^\circ\text{C}$ . Ces dendrites sont 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. Elles révéleraient néanmoins le phénomène de croissance cristalline en solution.

Des synthèses ont été réalisées à plus basse température, elles sont décrites partie 4.2. En particulier, des cristaux synthétisés à  $1600^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  ont révélé pour certains cette croissance dendritique particulière. Deux exemples de tels cristaux sont présentés figures 4.5a et 4.5b. Dans ces nouveaux exemples, le cristal de hBN apparaît (en microscopie optique) avec une forme entièrement dendritique. En particulier, le cas 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  $120^\circ$  s'écartent et forment la majorité du cristal.



**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-sert à  $1600^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  présentant des dendrites; (c,d) Clichés MEB à deux grossissements différents 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).

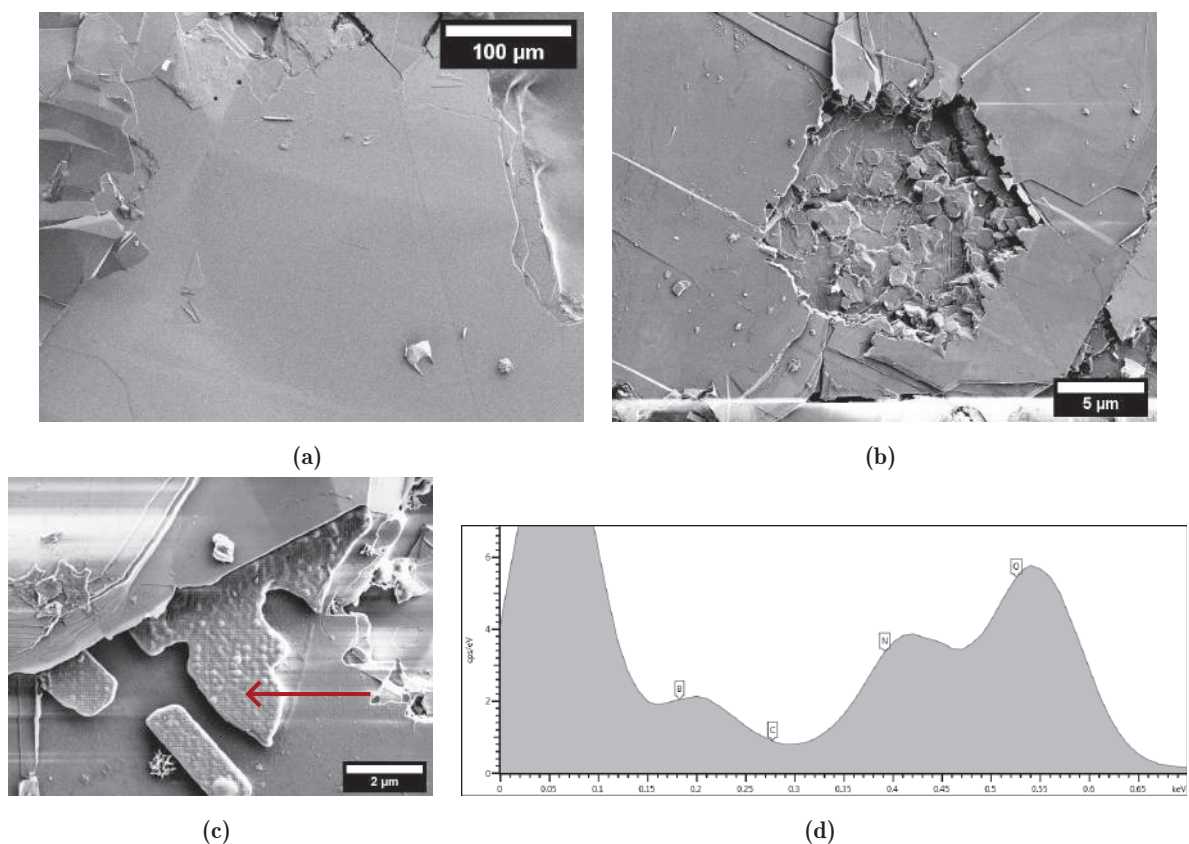
Ces dendrites très visibles en microscopie optique ne sont cependant pas observées par MEB. Les dendrites figures 4.5a et 4.5b observées au MO se situent donc au coeur du cristal, elles sont recouvertes par une couche de hBN.

À la différence des cristaux de hBN obtenus après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (voir [Ajouter renvoi](#)) observés figures 4.5a et 4.5b, les clichés présentés 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 en MEB. La dendrite observée est effectivement composée de BN d'après les mesures EDX présentées figure 4.5e. Les clichés révèlent la présence d'un matériau dans les espaces séparant les dendrites secondaires (zone 2 figure 4.5d). L'analyse EDX figure 4.5f révèle que ce matériau présente une signature chimique différente de hBN, plus riche en O et dépourvue de B et de N. Le matériau est aussi très rapidement dégradé sous l'effet du faisceau d'électrons lors des analyses EDX. L'analyse EDX est insensible au lithium et ne permet donc pas de conclure seule. Néanmoins, la présence de solution de croissance piégée dans l'espace séparant les dendrites est régulièrement observée lors de la croissance dendritique. [1] Le matériau indiqué par la zone 2 figure 4.5d pourrait donc correspondre à  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide piégé au coeur du cristal. L'analyse EDX révélerait donc une forme oxydée de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  ( $\text{Li}_x\text{O}_y$ ), produite lors de son exposition à l'air. L'étude des dendrites révélerait donc 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 a permis la séparation du cristal en 2 sous-cristaux épais. Les sous-cristaux obtenus présentent des surfaces planes à l'échelle du cristal en MEB. Un exemple de grande surface plane à l'échelle du cristal est illustré figure 4.6a. Cette surface sans défaut apparent témoigne de la croissance homogène à 1800 °C. Le clivage a aussi révélé l'existence de défauts de croissance au coeur des cristaux. Une zone de croissance incomplète au milieu d'une surface plane par ailleurs est illustrée figure 4.6b. Ce défaut révèle un apport de matière localement insuffisant lors de la croissance.

L'inclusion d'un matériau différent au coeur d'un cristal de hBN est aussi observée figure 4.6c. Le spectre EDX mesuré sur l'intégralité de cette zone est présenté figure 4.6d. L'analyse EDX englobe donc le signal issu de hBN et celui issu de l'inclusion. Le spectre mesuré correspond à la superposition des spectres EDX de hBN (figure 4.5e) et du matériau observé entre les dendrites d'un cristal synthétisé à 1600 °C (figure 4.6d). L'inclusion illustrée figure 4.6c présente également une dégradation sous l'effet du faisceau d'électrons similaire à la dégradation du matériau observé entre les dendrites. Cette inclusion serait donc également une inclusion de solvant  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  sous une forme oxydée produite lors de son exposition à l'air. Présente au coeur du cristal, cette inclusion n'a donc 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. [1] Grâce à la transparence de hBN, ces défauts de croissance au coeur des cristaux peuvent souvent être devinés dans les clichés de microscopie optique.



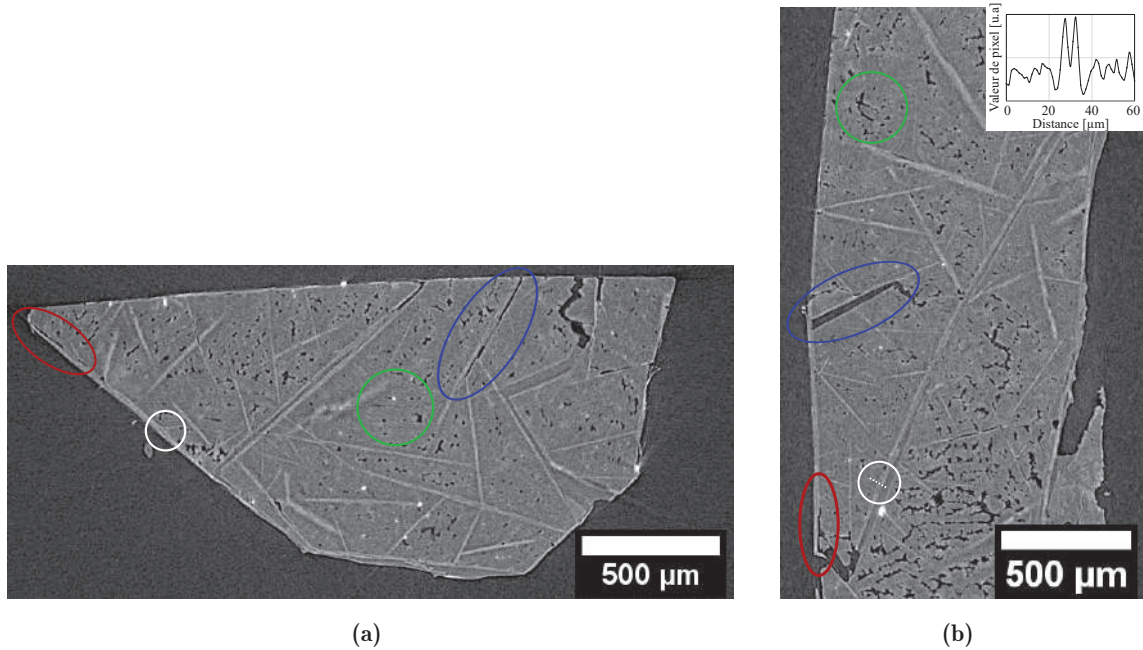
**Figure 4.6** – Observations MEB d’un cristal clivé : (a) Surface de hBN plane et sans défaut à grande échelle; (b) Défaut de croissance incomplète; (c) Inclusion de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (indiqué par une flèche rouge) au sein d’un cristal de hBN clivé et (d) la mesure EDX réalisée sur la zone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

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 transferts thermiques et/ou de transport de matière. L’apparition de défauts de croissance pourrait aussi être favorisée par une trop forte densité de cristaux en croissance. Enfin et surtout, ils sont des marqueurs convaincants du mécanisme de croissance en solution. L’observation de la répartition spatiale des cristaux au sein d’un lingot pourrait alors permettre d’identifier des dynamiques de croissance.

### 4.1.3 Microstructure d’un lingot

La tomographie aux rayons X ([ajouter renvoi](#)) permet d’observer la microstructure d’un lingot obtenu après traitement thermique. La différence d’absorption des rayons X entre les phases  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et hBN crée un contraste en tomographie X. 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 été analysé par tomographie X. Des images issues d’une coupe du volume analysé sont présentées figure 4.7. Plus absorbant, hBN apparaît plus clair que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et le vide

apparaît noir. 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.



**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 ligne en pointillés blancs est tracé en insert. Les lignes blanches correspondent aux cristaux de hBN, la couleur grise à la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et le noir indique le vide. Les zones entourées par des ovals de couleur sont discutées dans le texte.

L'analyse d'images permet notamment de mesurer les proportions volumiques de chaque phase à partir du contraste de tomographie. La mesure des proportions volumiques 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. Au sein du lingot, 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. La variabilité entre les mesures de ces sous-volumes est de quelques %. 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. En particulier, la proportion mesurée de hBN varie entre 9% et 12% au sein des divers sous-volumes analysés qui composent le volume de l'échantillon dont est issue la coupe figure 4.7. 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 horizontale et une des coupes verticale du même volume de tomographie X sont présentées figures 4.7a et 4.7b. Confrontées, toutes les coupes permettent d'appréhender le volume global. L'orientation des cristaux de hBN (en blanc) au sein de la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  (en gris) apparaît aléatoire sur les deux coupes perpendiculaires. Aucune direction de croissance privilégiée n'est donc observée à l'échelle globale 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 blanches 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 limiterait la taille des cristaux synthétisée et serait causée par une densité de cristaux trop importante. La tomographie X révèle donc un potentiel d'amélioration : limiter la densité de cristaux pourrait permettre de favoriser leur croissance.

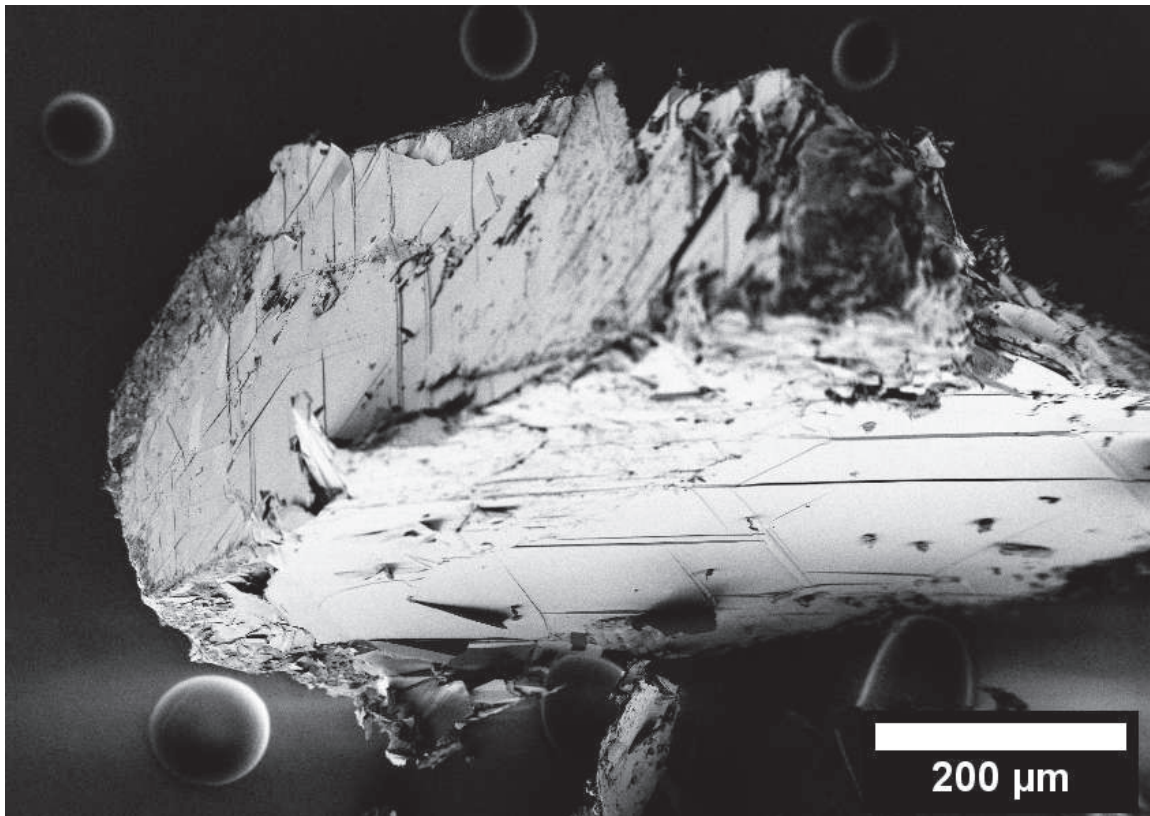
Les **cercles blancs** représentés figures 4.7a et 4.7b indiquent des petites zones grises ( $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ) entourées de blanc (hBN). Le profil des niveaux de gris le long de la ligne en pointillés blancs figure 4.7b, tracé en insert, montre la présence de deux maximums séparés d'environ 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 maximums 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 de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  au sein d'une phase de hBN. Ces inclusions observées en tomographie X pourraient donc correspondre à une inclusion de solvant au sein d'un cristal de hBN comme observée par MEB partie 4.1.2 (figure 4.6c).

De nombreuses porosités sont visibles figures 4.7a et 4.7b. Des exemples de ces porosités sont entourés par deux **cercles verts**. Le refroidissement et la solidification d'un bain fondu sont souvent source de porosité. Les porosités sont notamment critiques dans le domaine de la fonderie, qui consiste à solidifier un métal liquide selon une forme particulière. [1] Dans les conditions de solidification d'un bain fondu, les porosités peuvent provenir d'hétérogénéités de dilatation thermique ou de zones localement inaccessible au liquide et leur formation est favorisée par un refroidissement rapide. Les conditions de refroidissement rapide de l'échantillon étudié pourraient donc être propices à la formation de porosité. La formation d'un bain liquide à haute température et la dissolution de la poudre de hBN pendant un palier de 2h ne semblent pas mettre en avant l'hypothèse de zones rendues localement inaccessible. Les porosités seraient donc causées par le retrait de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de sa solidification.

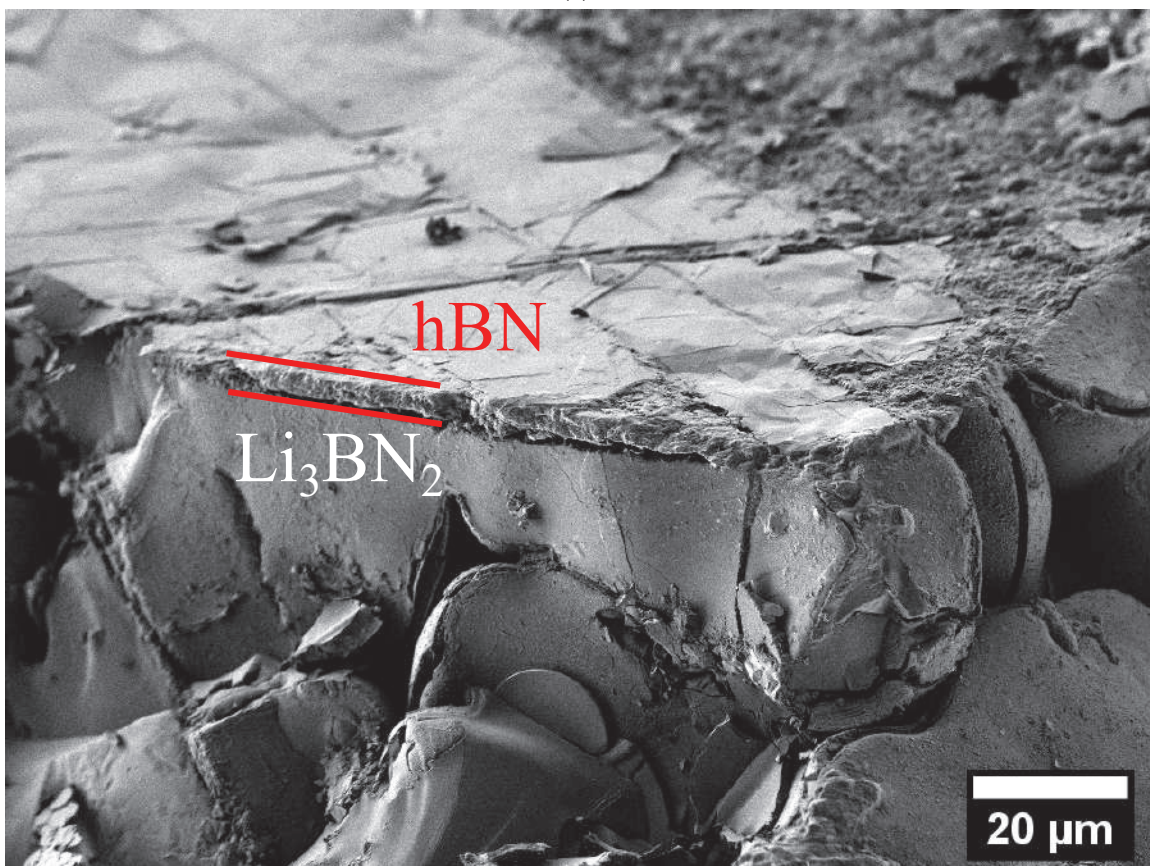
En effet, localement, le retrait de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  lors de sa solidification est plus ou moins empêché par l'entrecroisement des cristaux de hBN. Les **ovales rouges** figures 4.7a et 4.7b indiquent des zones présentant une décohésion entre  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et hBN. Cependant, à l'échelle du volume global,  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  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** représentés 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 figure 4.7 est dense et dur. Il n'est pas aisément sécable. Il a pourtant été aisément séparé du lingot initial occupant un volume d'environ 10 mm x  $\phi$  5 mm. Ce lingot initial est d'ailleurs composé exclusivement de blocs denses et facettés semblables à celui analysé par tomographie X figure 4.7. Les contours blancs du volume sur les images figure 4.7 semblent indiquer 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. À faible grossissement, figure 4.8a, il présente des surfaces entièrement plates comportant des lignes très géométriques. Ces surfaces sont donc effectivement composées de hBN, très reconnaissable, parcouru de *striae*. Le clivage préférentiel à l'origine de ces surfaces aurait donc aussi permis l'observation des dendrites figures 4.5c et 4.5d.



(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>]Mosserti à 1800 °C/2h/50 MPa, observé par MEB. (a) Cliché à faible grossissement révélant deux surfaces constituées de hBN. (b) Faciès de rupture.

Le faciès de rupture d'un bloc facetté recouvert de hBN est illustré figure 4.8b. L'essentiel de l'image (partie inférieure) est composé de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . La zone composée  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  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 donc aux porosités indiquées par les cercles verts des figures 4.7a et 4.7b.

La morphologie très plane parcourue de *striae* d'un cristal de hBN apparaît à la surface du bloc facetté. 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 couche plus épaisse, délimitée par deux traits rouge figure 4.8b, qui apparaît séparée par une fissure du 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 et séparée par une fissure de la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  environnante indique donc que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  est cohésif avec la couche de hBN et que le relâchement des contraintes thermiques favorise une rupture mécanique au sein de la matrice de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

Les observations de la morphologie d'un bloc facetté, qui compose le lingot obtenu après traitement thermique HIP, sont concordantes avec l'hypothèse d'une croissance cristalline au sein d'une solution à haute température suivie de la solidification du bain liquide. Différents mécanismes attribués à la solidification ont été identifiés et notamment la rupture du lingot en blocs facettés.

Pour résumer, la présente partie ?? a illustré la dissolution de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide à  $1800^\circ\text{C}$ . À cette température, sans palier, le transport de matière permet la croissance de cristaux de hBN loin de la source de BN initiale. Ce transport de matière est donc rapide. Dans le cas d'un mélange intime de poudres à  $1800^\circ\text{C}$ , le palier fixé à 2h semblerait plus que suffisant pour permettre la dissolution de hBN. L'observation de dendrites et d'autres défauts de croissance caractéristiques de la croissance en solution seraient des indices supplémentaires du mécanisme de croissance cristalline en solution. L'observation de structures dendritiques évoquerait 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. 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 ([Ajouter renvoi](#)) confirmeraient 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. L'introduction à la théorie classique de la croissance cristalline ([Ajouter renvoi](#)) a montré que le procédé de croissance cristalline en solution comporte deux étapes majeures : 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). Cette étape de nucléation est donc influencée par la dissolution thermiquement activée 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. Afin d'étudier ces mécanismes complexes, il est donc nécessaire d'étudier l'ensemble de ces cristaux. Une méthode de mesure de la distribution de tailles d'une population de cristaux de hBN a été développée partie [Ajouter renvoi](#) dans ce but. Les influences de la température (de 1400 °C à 1800 °C) d'une part et du temps de palier (de 0h à 8h) d'autre part sur la distribution de tailles des cristaux produits seront étudiées dans cette partie. Cette étude permettra l'analyse des mécanismes réactionnels de nucléation et de croissance.

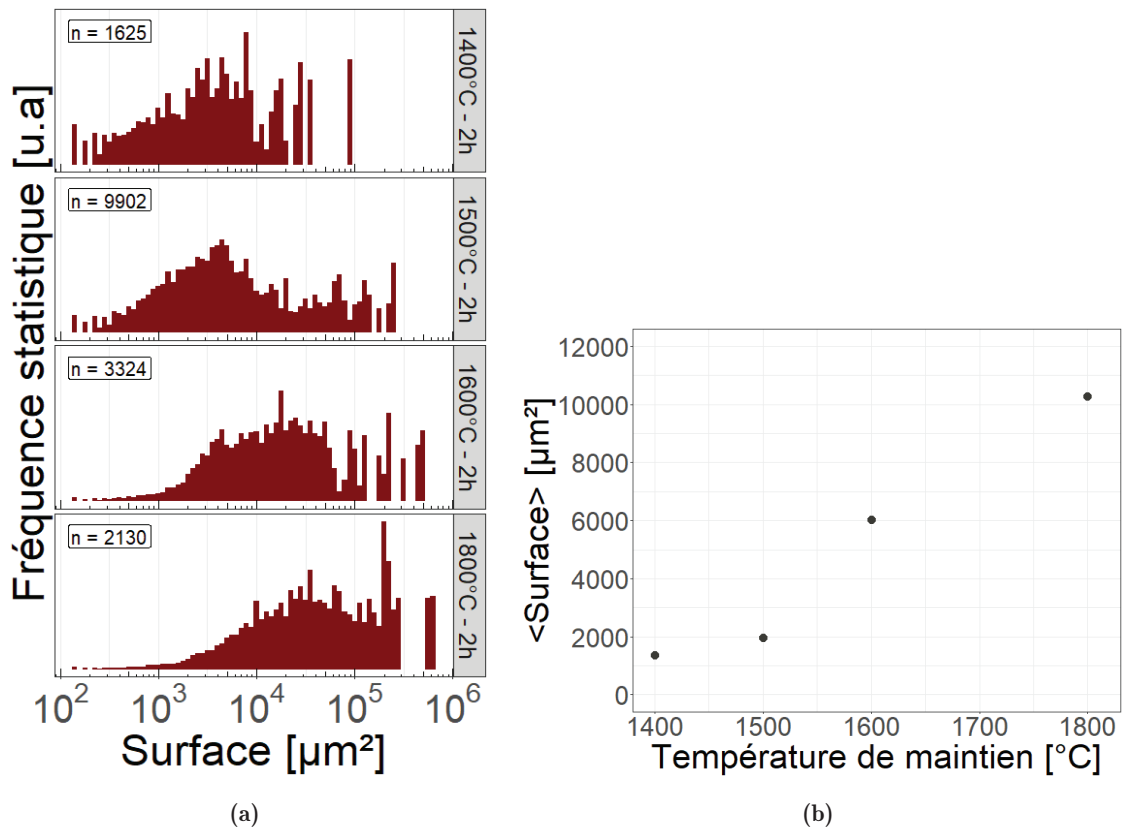
### 4.2.1 Influence de la température

L'influence de la température du traitement thermique sur la population des cristaux de hBN synthétisés est étudiée entre 1400 °C et 1800 °C. Afin de permettre la formation d'une solution homogène, le temps de palier à haute température est fixé à 2h pour toutes les températures étudiées. Les autres paramètres du traitement thermique sont rappelés tableau [4.1](#).

**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 distributions de surfaces mesurées sur les échantillons traités à quatre températures différentes entre 1400 °C et 1800 °C sont présentées figure 4.9a. Ces mesures montrent que, à toutes les températures étudiées, les surfaces des cristaux sont distribuées sur une large plage de valeur (environ 3 décades). En particulier, la distribution de population mesurée sur l'échantillon produit par un traitement à 1400 °C présente une population importante de cristaux présentant une surface  $> 10^3 \mu m^2$ . Ces cristaux sont nécessairement issus d'une réaction de recristallisation. Une réaction de recristallisation est donc observée lors d'un traitement thermique dès 1400 °C.



**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 son traitement thermique à 50 MPa/2h : (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.

La fréquence d'observation des cristaux dont la surface est comprise entre  $10^2 \mu m^2$  et  $10^3 \mu m^2$  diminue rapidement et de manière continue lorsque la température de traitement augmente.

En proportion non négligeable après un traitement thermique 1400 °C, ces petits cristaux sont présents en très faible proportion après des 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 population des cristaux dont la surface est comprise entre  $10^5 \mu m^2$  et  $10^6 \mu m^2$  est inexistante après un traitement thermique 1400 °C, mais elle apparaît conséquente après un traitement thermique à 1800 °C. La part de cette population dans la population totale augmente de manière continue avec l'augmentation de la température de traitement. Ces grands cristaux ont nécessairement été formés par une réaction de cristallisation, qui apparaît favorisée par l'augmentation de la température.

Lorsque la température de maintien augmente, les populations sont donc déplacées vers les grandes surfaces. Cette évolution est mesurée par l'évolution de la surface moyenne en fonction de la température figure 4.9b. La surface moyenne d'un échantillon traité à 1800 °C est un ordre de grandeur plus grande que celle d'un échantillon traité à 1400 °C. L'augmentation de la température de traitement thermique entraîne donc la formation de cristaux de hBN de plus grande taille. Cette augmentation de la température ne modifie cependant pas significativement la dispersion des tailles au sein d'une population de cristaux. Cela indique que la phase de croissance lors du refroidissement n'influencerait pas la dispersion des tailles des cristaux de hBN lors de leur formation.

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

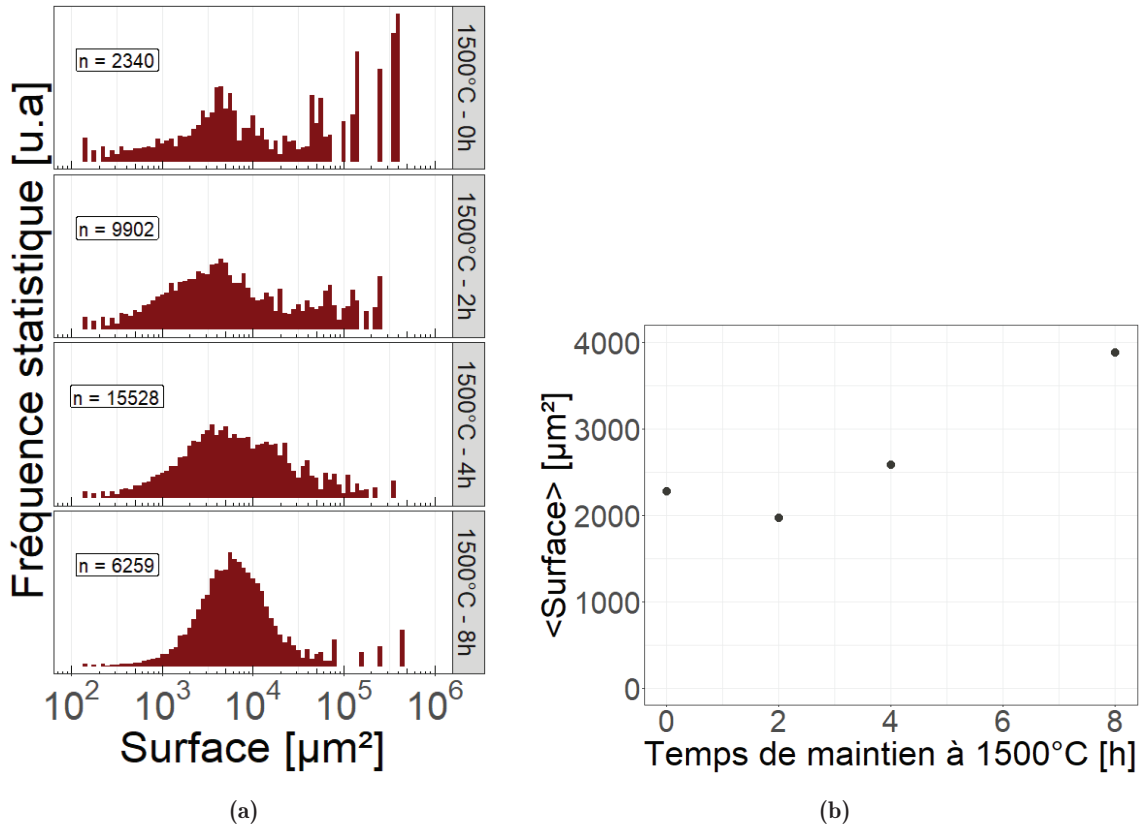
La phase de croissance n'influence pas la dispersion des tailles de cristaux de hBN lors de leur formation.

D'après cette hypothèse, la dispersion observée serait donc induite lors de 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  $Li_3BN_2$ , de l'homogénéisation de la concentration de BN dans la solution ainsi formée, et de la dispersion d'éventuels cristallites de hBN non dissouts. Ces mécanismes de dissolution et de transport de matière sont thermiquement activés mais sont limités par des aspects cinétiques. L'état du milieu réactionnel 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 °C pendant 2h a produit la population de cristaux présentant une distribution de surfaces la plus étendue (figure 4.9a), avec une proportion marquée de cristallites d'environ  $10^2 \mu m^2$  et une proportion notable de cristaux dont la surface dépasse  $10^5 \mu m^2$ . 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).

L'évolution des distributions de surfaces des cristaux de hBN en fonction du temps de maintien à 1500 °C lors du traitement thermique de leur synthèse est présentée figure 4.10. L'échantillon traité à 1500 °C pendant un temps très court (10 min) a produit de grands cristaux ( $> 10^5 \mu m^2$ ) mais présente également une population de petits cristaux (entre  $10^2 \mu m^2$  et  $10^3 \mu m^2$ ) marquée. Ce maintien court est à l'origine de la plus grande dispersion des surfaces de cristaux.



**Figure 4.10** – Évolution des surfaces des cristaux de hBN au sein d'un échantillon [20 wt% hBN + 80 wt%  $Li_3BN_2$ ]Mo-serti traité à 1500 °C/50 MPa pendant des durées variables : (a) Histogrammes pondérés des distributions de surfaces mesurées après traitement thermique. 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 à 1500 °C. La durée désignée par 0 h correspond à un temps de maintien de 10 min.

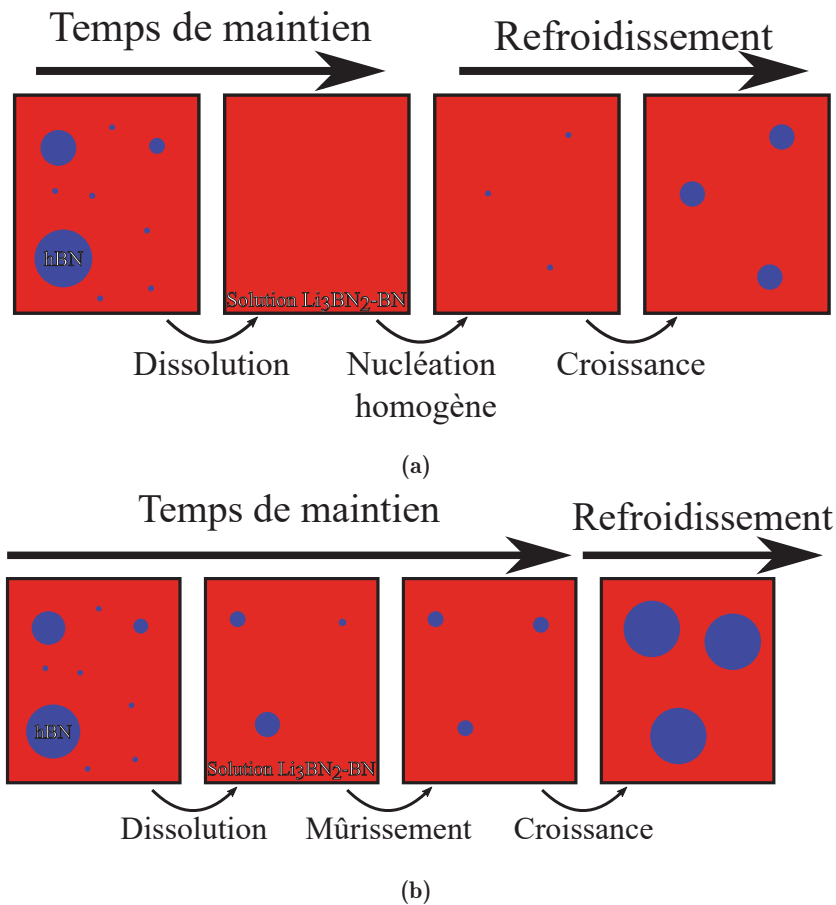
Après un temps de maintien de seulement 10 min, le milieu réactionnel est potentiellement très hétérogène. Les mécanismes de transport de matière pourraient en effet ne pas avoir eu le temps d'homogénéiser la concentration de la solution  $Li_3BN_2$ -BN, ni la dispersion d'éventuelles cristallites de poudre de hBN. Ces hétérogénéités pourraient être à l'origine de mécanismes de croissance très locaux, et par conséquent, de la formation des grands cristaux ( $> 10^5 \mu m^2$ ) observés au sein de cet échantillon. L'observation 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 °C induit la réduction progressive de la proportion des petits cristaux ( $10^2 \mu m^2$  à  $10^3 \mu m^2$ ) dans la distribution de surfaces des



cristaux produits. Une évolution similaire est observée concernant la proportion des grands cristaux ( $> 10^5 \mu\text{m}^2$ ). Après un traitement thermique de 8 h à  $1500^\circ\text{C}$ , la quasi-totalité des cristaux produits présentent une surface comprise entre  $10^2 \mu\text{m}^3$  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 lors de 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  $1500^\circ\text{C}$  lors du traitement thermique de leur synthèse serait donc induit par une évolution de l'étape de nucléation. Selon le mode de nucléation, deux interprétations peuvent être envisagées. Elles sont décrites schématiquement figure 4.11.



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

- **Cas de la nucléation homogène** figure 4.11a: La dispersion hétérogène des agglomérats des cristallites de la poudre commerciale de hBN présentant une taille également hétérogène 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 la concentration en BN de la solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$ . À partir d'une solution homogène (concentration en BN identique en tout point de la solution) et sans soluté résiduel, la nucléation homogène sur une certaine plage de température pendant le refroidissement serait à l'origine de la distribution resserrée observée après 8 h de maintien.
- **Cas de la nucléation hétérogène** figure 4.11b : les cristaux de hBN croissent à partir de germes de hBN non dissouts. Lors du maintien à haute température, la solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$  est donc saturée en BN et s'homogénéise progressivement. Les germes non dissouts sont également progressivement dispersés et leur taille est progressivement harmonisée par un phénomène de de mûrissement d'Oswald (voir partie [Ajouter Renvoi](#)). La phase de croissance n'influençant pas la dispersion de la distribution de tailles, les cristaux formés à partir des germes hétérogènes harmonisés par mûrissement serait à l'origine de la distribution resserrée observée après 8 h de maintien.

Les deux modes de nucléation pourraient coexister et ainsi expliquer la dispersion des populations de cristaux de hBN lors des traitements thermiques courts ( $< 8\text{h}$ ). Un seul mode semble cependant impliqué dans la distribution mesurée après un traitement thermique à  $1500\text{ }^\circ\text{C}/8\text{h}$ . Or, la barrière de nucléation hétérogène serait souvent la plus faible [1]. 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 exclus des distributions de surfaces. L'éventuelle dissolution totale de hBN ne peut donc pas être vérifiée de cette façon. Si les distributions ne permettent pas de déterminer définitivement le mode de nucléation, elles participent à sa discussion.

Le resserrement de la distribution de surfaces n'est pas accompagné d'une modification significative de la surface moyenne figure 4.10b. D'après la théorie de la croissance cristalline [1], à concentration égale, la vitesse de croissance est principalement influencée par la force motrice de cristallisation, donc par la température et par la vitesse de refroidissement. Or tous les traitements thermiques utilisés pour produire les échantillons étudiés figure 4.10 ont été réalisés avec des températures et des vitesses de refroidissement identiques. L'observation d'une taille moyenne uniforme au sein de ces échantillons est donc en accord avec la théorie.

Dans le cas hypothétique d'une croissance de hBN à partir d'un mécanisme de nucléation homogène, une réduction de la vitesse de refroidissement réduirait l'éventuelle densité de nucléation homogène (voire partie [Ajouter renvoi](#)). Cette moindre densité de nucléation réduirait alors la compétition entre les cristaux pendant leur croissance, et favoriserait donc la formation de cristaux de plus grande taille.

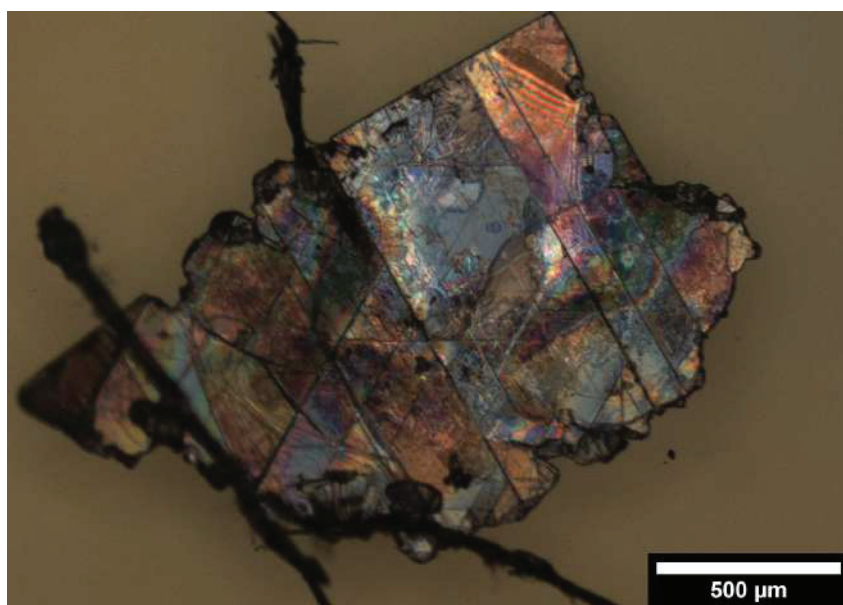
Dans le cas hypothétique d'une croissance de hBN à partir d'un mécanisme de nucléation hétérogène, la densité de nucléation ne dépend pas de la vitesse de refroidissement. La taille

des cristaux synthétisés, limitée par la compétition entre eux, dépendrait donc uniquement de la quantité de poudre commerciale de hBN initiale.

Afin de conclure sur ces mécanismes hypothétiques, les influences de la vitesse de refroidissement et de la concentration sur la densité de nucléation sont étudiées.

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

Un système [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 traité thermiquement dans les mêmes conditions mais soumis au refroidissement deux ordres de grandeur plus rapide habituel (entre -100 °C/min et -200 °C/min). L'observation empirique de ce lingot inique qu'il 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 apparaît homogène de haut en bas. Un exemple d'un cristal issu de ce lingot est illustré figure 4.12. Il présente une taille latérale millimétrique.

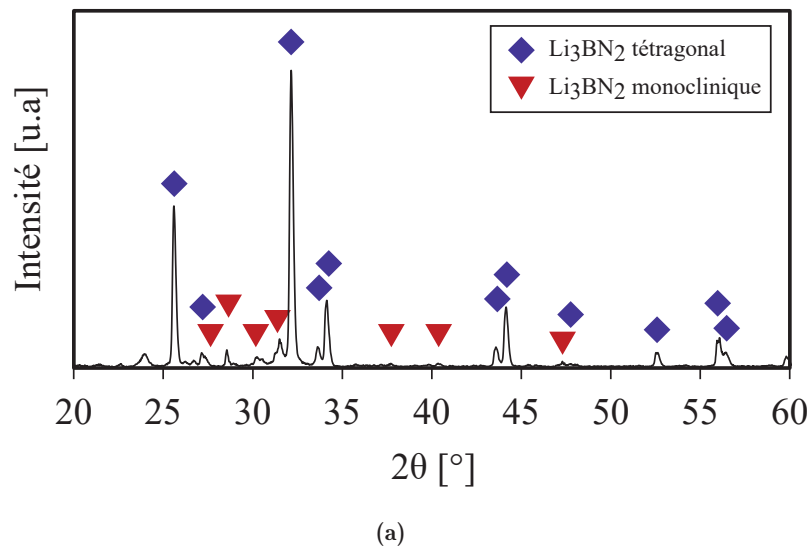


**Figure 4.12** – Microscopie optique d'un cristal issu de l'échantillon [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo traité à 1800 °C/2h et refroidi lentement (-3 °C/min), observé après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ .

La méthode de mesure des distributions de surfaces par analyse d'images appliquée à des cristaux de taille millimétrique induit des erreurs (voir partie [Ajouter renvoi](#)). Cette méthode ne permet donc malheureusement pas de comparer significativement les populations de cristaux produits à 1800 °C en fonction de la vitesse de refroidissement. Les observations morphologiques et structurales ne permettent cependant pas d'identifier de différence significative entre deux échantillons identiques [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 apparemment pas produit de cristal de hBN de taille significativement supérieure. Cette observation indique donc que la croissance cristalline de hBN au sein de la solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN

impliquerait donc un mécanisme de nucléation hétérogène.

La densité de nucléation déterminant la taille des cristaux dépendrait donc de la quantité initiale de poudre commerciale de hBN. 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) 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. 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.



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

La dissolution totale de hBN a entraîné la disparition de tous les germes hétérogènes potentiels impliqués dans la croissance de hBN. L'absence de cristallisation au sein de cet échantillon confirmerait donc que la nucléation est effectivement hétérogène. Cette absence indiquerait donc également que la limite de solubilité de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à 1800 °C se situe 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 de cristaux de hBN à l'aune des observations et conclusions du chapitre 3 [Ajouter renvoi](#) et du présent chapitre. Les deux premières parties reviennent ainsi sur la formation de hBN observée à différentes conditons.

différentes observations du chapitre 3 [Ajouter renvoi](#) donc l'interprétation est maintenant possible.

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

Une évaporation d'espèces de type LiX a été observée dès 1000 °C par analyse thermique de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'analyse de résidus de recuits a montré que  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  formait hBN dès 1200 °C. Or la dissolution de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  a été observée partie 4.1.1. Le BN produit par la

réaction de décomposition  $\text{Li}_3\text{BN}_2 \longrightarrow \text{LiX}_{\text{gaz}} + \text{BN}$  serait donc initialement dissout dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide. La pression atmosphérique et l'évacuation permanente des espèces évaporées favorisant l'évaporation, ces conditions favoriseraient indirectement l'augmentation de la concentration de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide en BN. La concentration en BN 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.

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

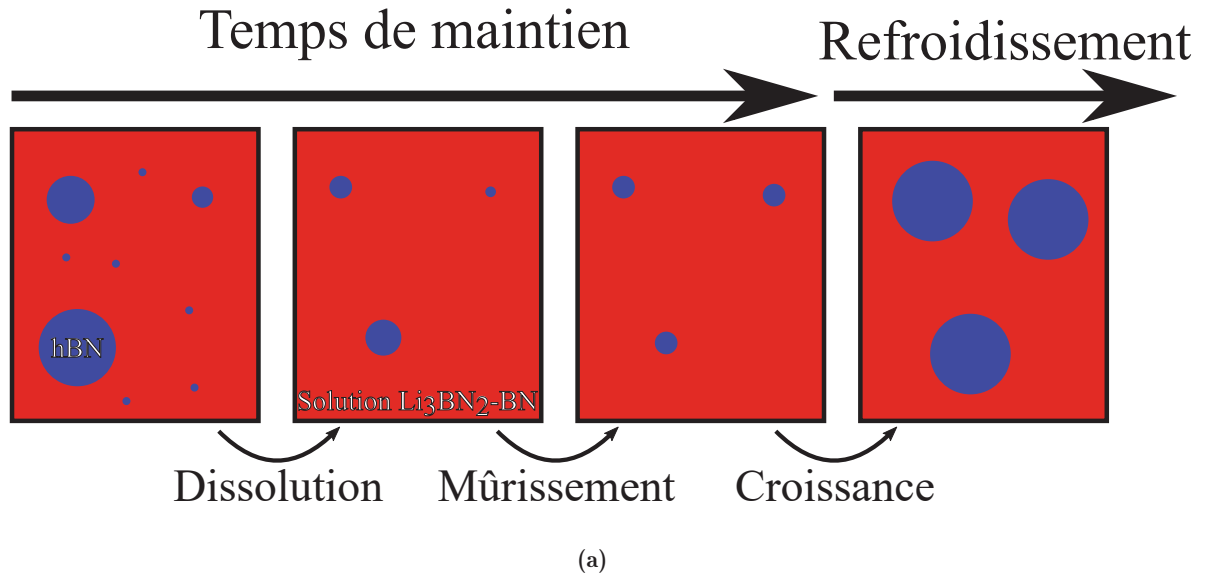
La formation de hBN lors de la montée en température a été observée par suivi réactionnel thermomécanique du mélange 30 wt% PBN + 70 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à 480 MPa, dès 1200 °C [Ajouter renvoi](#). Dans ces conditions, hBN ne serait pas formé par un mécanisme réactionnel de croissance en solution. L'hypothèse mise en avant par les travaux de thèse de Y. Li [2] 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  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  [3], également valable.

#### **Croissance cristalline de hBN à haute température dans des conditions de pression isostatique.**

$\text{Li}_3\text{BN}_2$  devient liquide au-delà de 870 °C et agit comme solvant de BN. La poudre de hBN apparaît en effet entièrement dispersée et/ou dissoute après 2h à 1800 °C dans les proportions du mélange 20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'analyse de la morphologie du lingot produit par cet échantillon 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  $10^6 \mu\text{m}^2$ ). L'évolution de différentes distributions de tailles de cristaux montre que cette dispersion n'est pas influencée par la température de maintien. L'augmentation de la température de maintien favorise néanmoins la croissance des cristaux de hBN et le 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 °C et en forte proportion à 1800 °C.

L'augmentation du temps de maintien à haute température entraîne le resserrement des populations de cristaux autour d'une valeur moyenne commune. Le maintien prolongé à haute température permettrait ainsi l'homogénéisation du milieu réactionnel (solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN, éventuels phénomènes de dispersion de soluté et de 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. La croissance de cristaux de hBN aurait donc selon le mécanisme réactionnel résumé figure 4.14. Il met en jeu une dissolution incomplète de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à haute température. Cette dissolution incomplète permet la nucléation hétérogène à partir de germes non dissouts.



**Figure 4.14** – Schéma du mécanisme déduit de nos observations de la croissance cristalline de hBN à partir du système  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$  lors du traitement thermique en conditions HIP.

D'après 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, et donc d'augmenter la taille des cristaux de hBN synthétisés.

De plus, une vitesse de refroidissement plus faible pourrait permettre de limiter la vitesse de croissance de hBN et donc 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 Étude de l'influence des conditions de synthèse de cristaux de hBN sur leurs propriétés de luminescence

La grande qualité des cristaux de hBN produits à  $1800^\circ\text{C}/2\text{h}/50\text{ MPa}$  a été démontrée chapitre 3(Ajouter renvoi). La luminescence intrinsèque intense (à 215 nm) de ces cristaux de hBN est un témoin de la qualité de ces cristaux. Une émission de luminescence de hBN structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm a également été observée, elle a été attribuée de façon controversée [4] par la littérature à la présence de contamination au carbone [5] (voir aussi partie Ajouter renvoi). Un comportement inédit de ce triplet sous l'effet d'une irradiation par des électrons a également été observé Ajouter renvoi. La modification du système réactionnel supposée empêcher la contamination environnementale des cristaux de hBN par des atomes de carbone a 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 inédite.

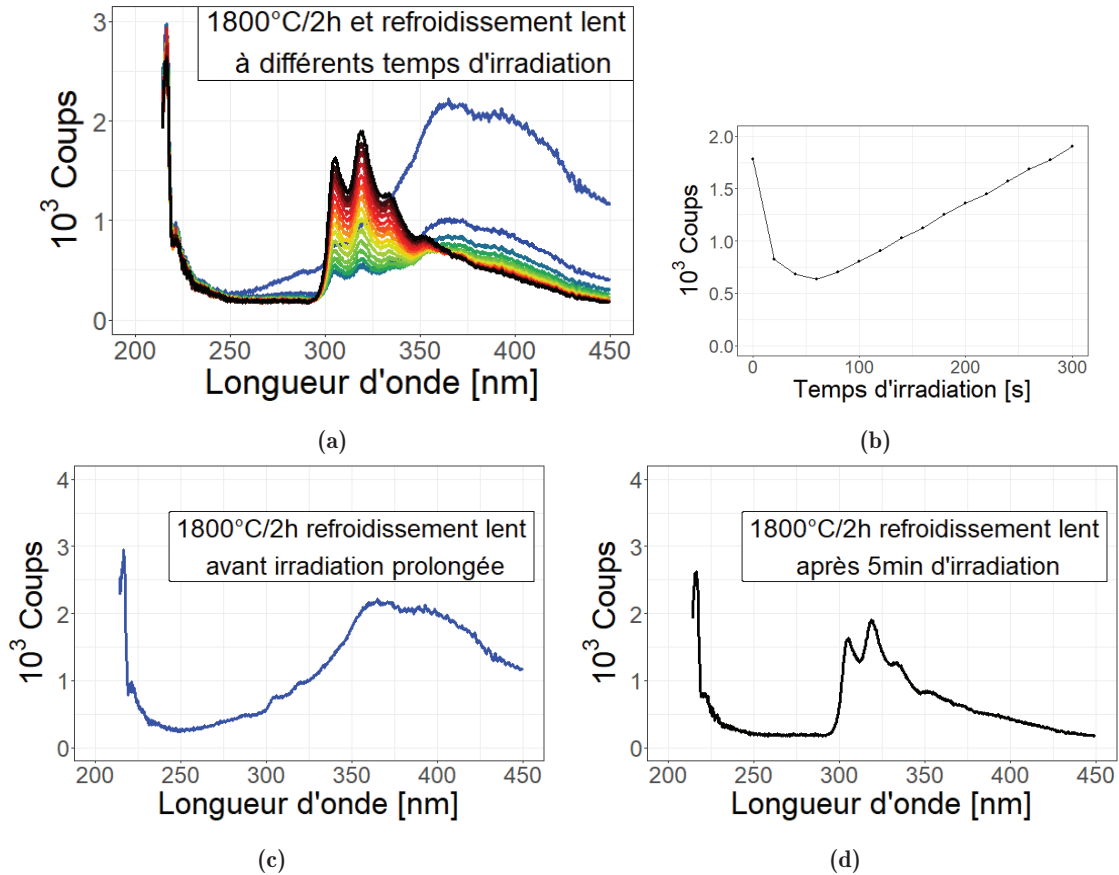
Faisant suite à l'étude des propriétés de CL de hBN par cathodoluminescence chapitre 3

(Ajouter renvoi), cette dernière partie étudie les propriétés de luminescence des cristaux de hBN synthétisés dans les différentes conditions présentées ce chapitre 4. En particulier, elle étudie l'effet de la vitesse de refroidissement à partir de 1800 °C et l'influence de la température.

#### 4.3.1 Effet 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-Sert à 1800 °C/50 MPa/2h avec un refroidissement naturel (-100 °C/min) ont été mesurées par CL chapitre 3 (Ajouter renvoi). Ces mesures présentaient un large signal entre 300 nm et 450 nm avant irradiation prolongée par des électrons. L'irradiation prolongée a entraîné 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 (partie 4.2.3) dans les mêmes conditions mais avec un refroidissement lent sont présentées figure 4.15. Les propriétés des cristaux de hBN produits par ces deux systèmes et leur évolution sous l'effet d'une irradiation par des électrons sont totalement similaires.



**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 ( $-3^\circ\text{C}/\text{min}$ ), après dissolution de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  : (a) Superposition des spectres mesurés à 20 s d’intervalle sans interruption du faisceau d’électrons entre 0 s (bleu) (c) et 360 s (noir) (d). 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).

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-Sert à 1800 °C/50 MPa/2h avec un refroidissement lent ( $-3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sont donc identiques à celles d’un cristal produit dans les mêmes conditions avec un refroidissement lent. La réduction de la vitesse de refroidissement n’aurait donc pas permis d’empêcher la formation de défauts ponctuels générés au sein d’un cristal de hBN lors de sa synthèse.

La formation de ces défauts pouvant être modifiée par la température, les propriétés optiques de cristaux de hBN produits à plus basse température sont étudiées.

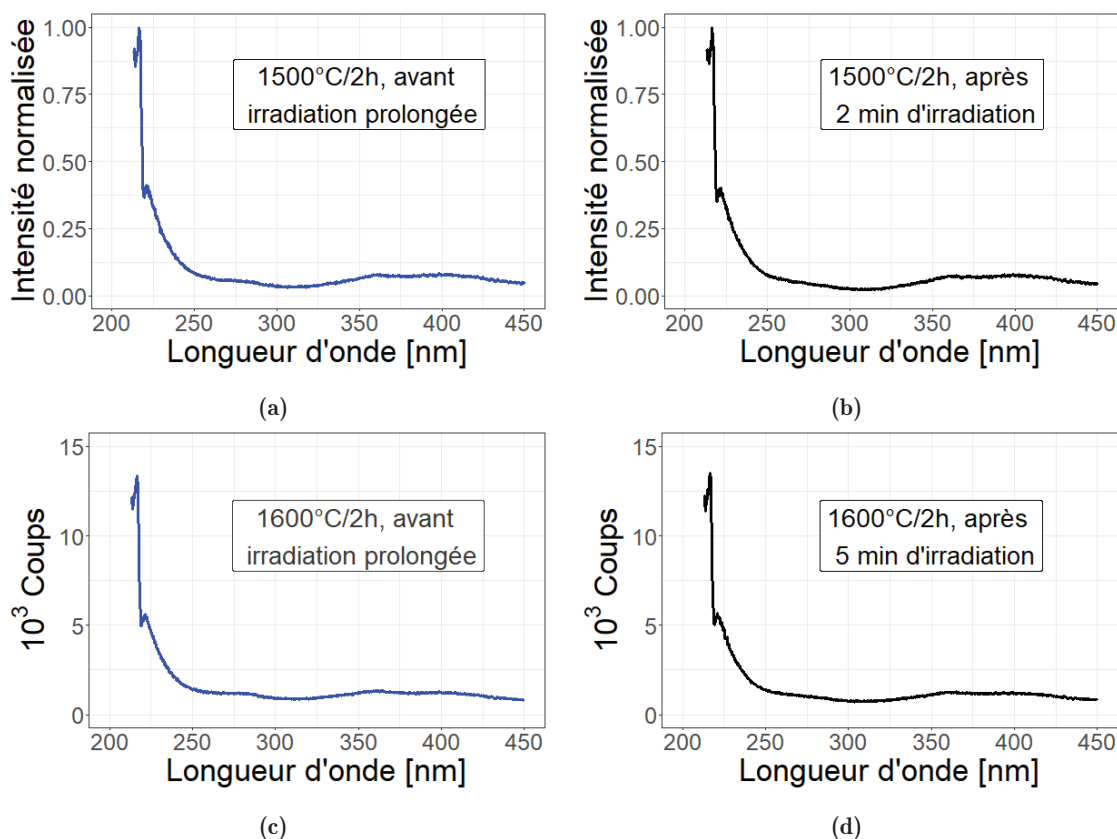
#### 4.3.2 Origine thermique des défauts impliqués dans la luminescence de hBN

Le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti traité à des températures inférieures à 1800 °C a produit des cristaux de hBN de tailles très diverses partie 4.2. À 1400 °C, les cristaux produits sont trop petits pour pouvoir être analysés ([Ajouter renvoi méthodes](#)). Seuls les cristaux produits à 1500 °C et 1600 °C ont donc été analysés.

Les spectres de CL mesurés sur deux cristaux de hBN synthétisés à respectivement 1500 °C



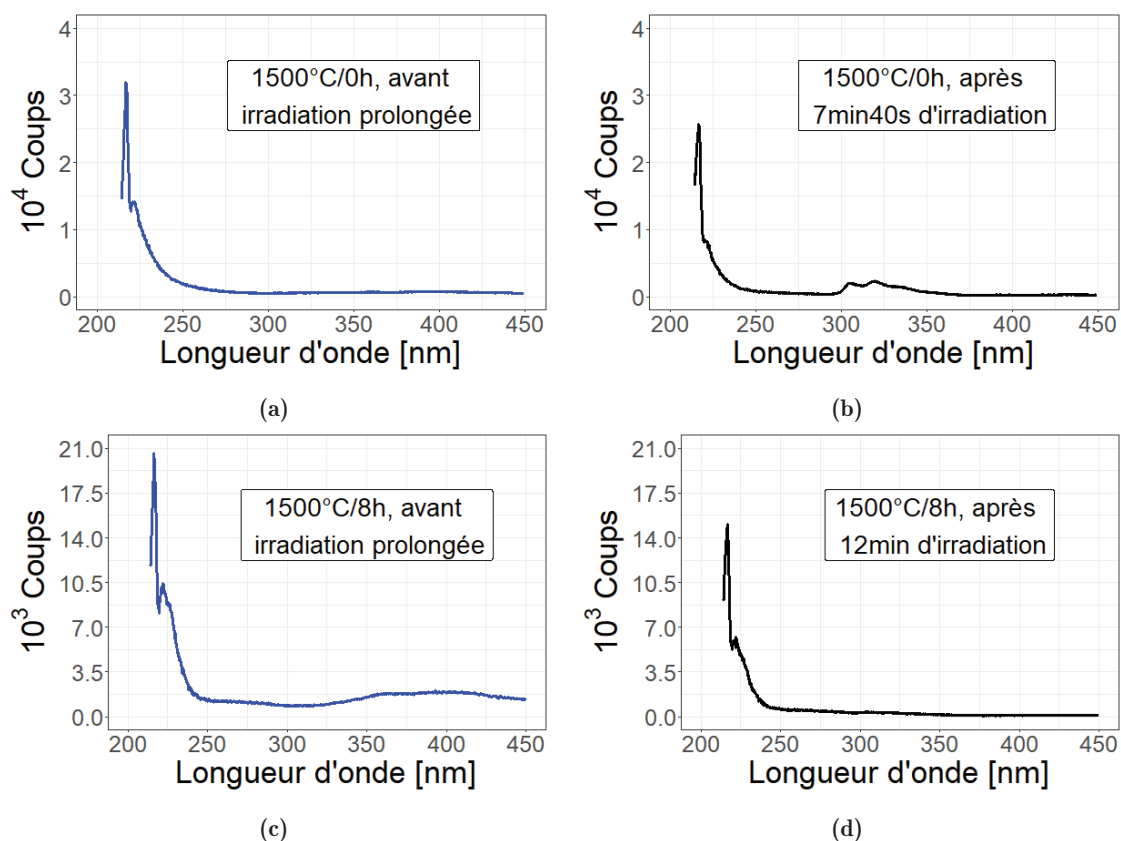
et 1600 °C présentés figure 4.16 sont largement dominés par l'émission intrinsèque (série S) à 215 nm et aucun autre signal significatif n'est détecté. Ces observations restent valables après une irradiation prolongée par des électrons.



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

L'observation 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 1500 °C ou 1600 °C attestent de leur excellente qualité. L'absence d'émission à plus basse énergie pourrait être un signe de l'absence des défauts à l'origine de ces émissions.

Le procédé de synthèse à 1500 °C a été décliné avec différents temps de maintien à haute température partie 4.2.2. Les propriétés de CL des cristaux issus des traitements à 1500 °C avec un temps de maintien à haute température de 0h (10 min) et 8h, mesurées avant et après irradiation prolongée par des électrons, sont présentées figure 4.17.



**Figure 4.17** – Spectres de cathodoluminescence mesurés sur des cristaux de hBN synthétisés à 1500 °C à partir de système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-Serti avec un temps de maintien à haute température variable, avant et après irradiation prolongée par des électrons : Cristal produit avec un maintien de 10 min à 1500 °C, (a) avant irradiation prolongée et (b) après 7 min 40s d’irradiation; Cristal produit avec un maintien de 8h à 1500 °C, (c) avant irradiation prolongée et (d) après 12 min d’irradiation.

Les propriétés de CL de ces cristaux sont très similaires. 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.

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.

Les cristaux de hBN produits par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo-Serti présentent des réponses en CL très différentes en fonction de leur température de synthèse. L’émission structurée en triplet entre 300 nm et 350 nm et le signal élargi structuré entre 300 nm et 450 nm n’apparaissent en effet qu’à 1800 °C ou de manière moins marquée lors d’un maintien court (10 min) du système à 1500 °C. Les deux vitesses de refroidissement étudiées à partir de 1800 °C n’ont, elles, pas eu d’effet significatif.

L’apparition des défauts à l’origine de ces émissions semblerait donc être activée par la tem-

pérature et/ou par une mauvaise homogénéisation de la solution de croissance. Ces corrélations ne permettent cependant pas d'exclure le rôle d'une contamination au carbone.

L'intense émission intrinsèque des cristaux de hBN produits par ces différents traitements thermiques en conditions HIP attestent de leur grande qualité.

## Conclusion

Ce chapitre a étudié les mécanismes réactionnels de la croissance cristalline de hBN au sein du système réactionnel maîtrisé [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti, développé chapitre 3(Ajouter ref). La dissolution à haute température de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  liquide a été observée. Cette observation met en évidence la formation d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN qui suggère une croissance cristalline en solution. Cette hypothèse est renforcée par l'observation de structures dendritiques, ainsi que d'autres défauts de croissance, caractéristiques du mécanisme de croissance cristalline en solution. Ces structures indiquent également une croissance rapide par rapport aux mécanismes de transport de matière et/ou de transfert thermique. À l'échelle d'un lingot, la microstructure observée par tomographie aux rayons X a montré l'enchevêtrement des cristaux de hBN au sein d'un grand volume de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . Cet enchevêtrement indique que la croissance de hBN serait limitée 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 grâce à la mesure statistique de la distribution de surfaces au sein de populations de cristaux de hBN. Ces différentes populations, issus de traitements thermiques à différentes températures et pendant des durées variables, ont montré des différences significatives. Leur analyse a révélé que l'augmentation de la température de synthèse favorise la formation de cristaux de grande taille. La phase de croissance apparaît ne dépendre que de la température, à vitesse de refroidissement fixée. Pour une température donnée, la phase de nucléation serait alors déterminante dans la distribution des tailles de cristaux. Or, la nucléation dépend essentiellement de l'état du milieu réactionnel avant refroidissement. Ainsi, un maintien à haute température est nécessaire car il permet l'homogénéisation du milieu réactionnel. L'homogénéisation du milieu réactionnel comprend l'homogénéisation de la solution liquide  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ -BN, la dispersion homogène d'éventuels germes non dissouts à l'origine de la nucléation hétérogène, 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 proportion de hBN dans le système [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti pourrait toujours être optimisée entre 20 wt% et 11 wt%. Le traitement thermique  $1800^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  de système réactionnel maîtrisé [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo-Serti réunit néanmoins toutes les conditions favorisant la croissance cristalline la plus grande, parmi toutes les conditions envisagées.

Les propriétés de luminescence des cristaux de hBN produits lors des différentes synthèses étudiées dans ce chapitre ont été étudiées. Des corrélations entre les conditions de synthèse et l'apparition d'émissions particulières ont ainsi été découvertes. 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, 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 observations pourraient donc indiquer 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 pourraient néanmoins aider à étudier la nature de ces défauts. L'intensité de l'émission intrinsèque des cristaux de hBN étudiés attesterait de leur grande qualité cristalline.

# Références bibliographiques

- [1] N. Tatau, *Handbook of Crystal Growth*, ed. by Elsevier, Second, vol. I, Elsevier, 2015, p. iii, ISBN: 9780444563699 (*cf.* pp. [154](#), [157](#), [158](#), [160](#), [169](#)).
- [2] Y. Li, “Innovative synthesis and characterization of large h-BN single crystals : From bulk to nanosheets”, PhD thesis, INSA Lyon, 2019 (*cf.* p. [172](#)).
- [3] 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.* p. [172](#))
- [4] 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.* p. [173](#))
- [5] 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.* p. [173](#))

# 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>182</b>
5.1.1	Propriétés diélectriques de BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP . . . . .	183
5.1.2	Transistor au graphène à haute mobilité encapsulé par hBN issu du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li <sub>3</sub> BN <sub>2</sub> ]Mo . . . . .	189
<b>5.2</b>	<b>Article : From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures</b> . . . . .	<b>194</b>
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>206</b>

---

La découverte des propriétés particulières des matériaux 2D ont suscité un intérêt croissant à leur égard. L'association de plusieurs matériaux 2D a ainsi permis de concevoir des empilements verticaux présentant des propriétés inédites. Ces empilements verticaux de plusieurs matériaux 2D sont appelés hétérostructures de van der Waals. Au sein d'une hétérostructure de van der Waals, les différents matériaux 2D sont généralement très sensibles à leur environnement diélectrique. [1–3] Les nano-feuillets de hBN exfolié (dénommés BNNS pour *Boron Nitride Nano Sheet* en anglais) sont des substrats de premier choix pour ces technologies, à la faveur de leur surface atomiquement plane dépourvue de liaison pendante. Parmi les nombreuses applications des hétérostructures de van der Waals, les applications électroniques et optoélectroniques sont particulièrement étudiées. 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. Une introduction aux hétérostructures de van der Waals et leurs applications a notamment été proposée dans le chapitre [Ajouter renvoi](#).

Ce cinquième chapitre explore le potentiel applicatif, dans le cadre de collaborations externes, 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, présentés dans le chapitre [Ajouter renvoi](#). Dans une première partie, les propriétés diélectriques de BNNS issus de ces cristaux sont étudiées et démontrent leur bonne résistance à la rupture diélectrique. La bonne résistance à la rupture diélectrique de ces BNNS permettra l'étude de transistors dans un régime de fortes tensions. L'étude de ces G-FET démontreront l'applicabilité de ces BNNS à des transistors de puissance. Les dispositifs électroniques présentés 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*. [4] Cet article est le fruit de collaborations entre 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). Les propriétés optiques de deux dispositifs optiques permettent d'observer la qualité des BNNS utilisés.

### 5.1 Dispositifs électroniques préparés à partir de hBN

Les 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, présentés dans le chapitre [Ajouter renvoi](#), 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). Les propriétés diélectriques de plusieurs BNNS seront d'abord étudiées et démontreront leur bonne résistance à la rupture diélectrique. Des transistors à effet de champ au graphène (notés G-FET pour *Graphene Field Effect Transistor* en anglais) encapsulés à partir de ces BNNS démontreront ensuite leur applicabilité à des transistors de puissance.

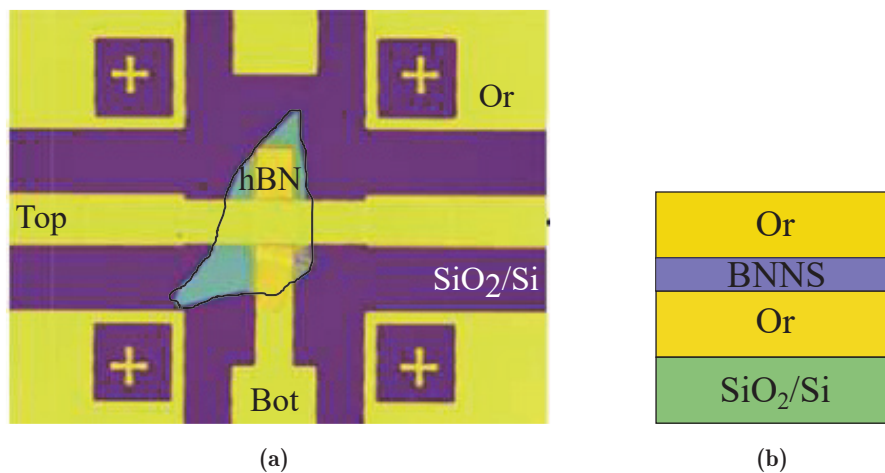
### 5.1.1 Propriétés diélectriques de BNNS issus de la synthèse duale PDC-HIP

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.* [5] et sa composante selon l'axe  $c$  est généralement considérée entre 3 et 4 (sans unité). [6] Une collaboration avec le laboratoire LPENS (ENS Paris) a notamment eu pour but de préciser cette valeur à partir de la mesure de capacité d'un relativement grand nombre de condensateurs plans Au-hBN-Au. Le caractère intrinsèque de la constante diélectrique est étudié en utilisant deux sources différentes de hBN :

- cristaux de hBN issus de la synthèse duale PDC-HIP présentée dans ce manuscrit ([Ajouter renvoi](#)),
- cristaux de hBN issus du procédé HPHT [7].

Cette étude fait suite à une étude préliminaire initiée à la fin de la thèse de Y.LI et a été publiée en 2022 par A. Pierret *et al.* [6] dans le cadre du projet *Graphene Flagship* ("Graphene Core 3 N°881603").

Les condensateurs Au-hBN-Au préparés sur un substrat de silicium recouvert de  $\text{SiO}_2$  sont décrits à la figure 5.1. Des électrodes en or ont été préparées par dépôt d'or et gravure de manière 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 [Ajouter renvoi biblio](#)) 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. La séquence d'empilement des différents matériaux est présentée figure 5.1b, l'échelle des épaisseurs relatives n'y est pas respectée. 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 appliqué entre les deux électrodes.



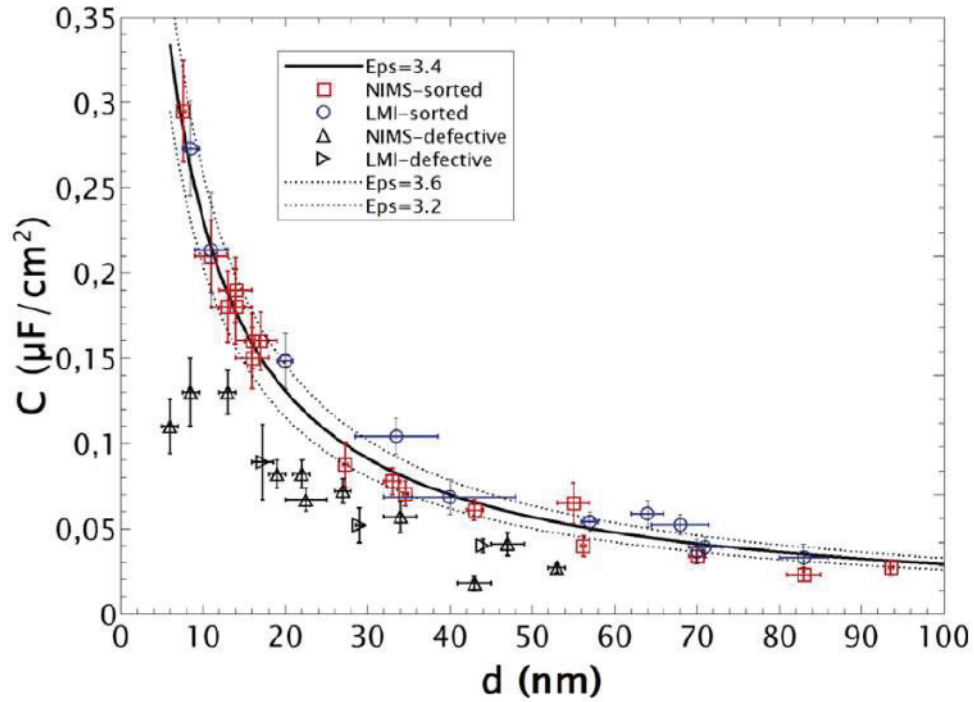
**Figure 5.1** – Condensateur Au-hBN-Au : (a) Microphotographie d'un dispositif; (b) Schéma de l'empilement vertical. Reproduit à partir de [6].



L'empilement des matériaux selon l'arrangement conducteur/isolant/conducteur 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  $L = 10 \mu\text{m}$  et  $W = 10 \mu\text{m}$  désignent les tailles latérales des électrodes.  $d$  désigne l'espace séparant les électrodes, donc l'épaisseur de BNNS. 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 monocouches atomiques) et 98 nm (environ 300 monocouches 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.

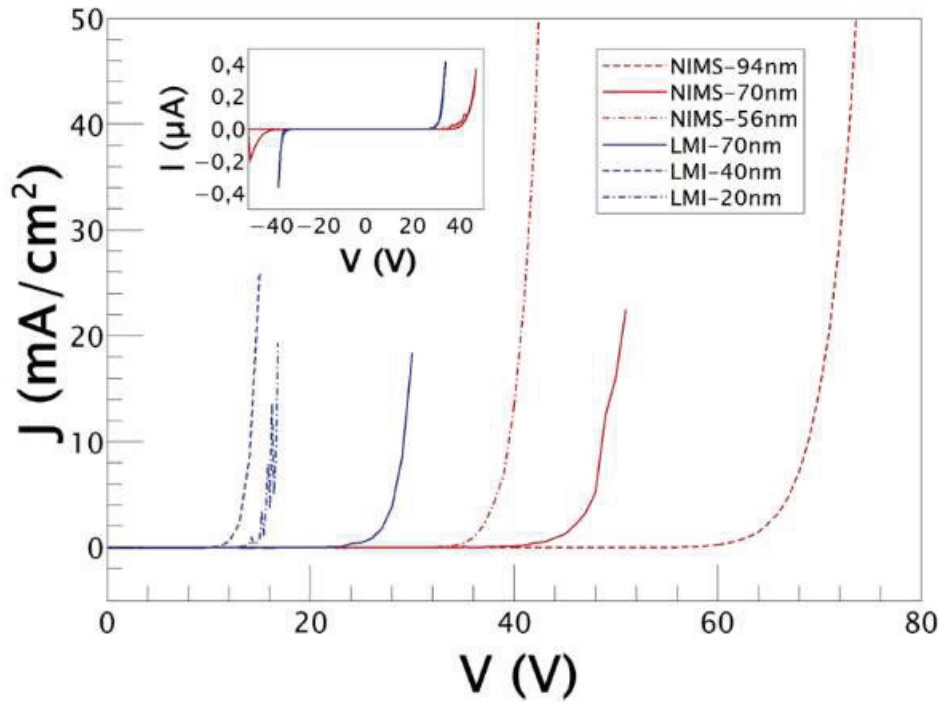
La capacité des différents condensateurs a été mesurée à la fois en régime stationnaire et en régime fréquentiel. Son indépendance vis à vis de la fréquence a ainsi pu être vérifiée. Les mesures de capacité des différents condensateurs Au-hBN-Au sont présentées figure 5.2. Les deux sources de hBN sont 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 noté *LMI-sorted*). Les dispositifs repérés par des symboles noirs (notés *NIMS-defective* et *LMI-defective*) 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...). Le large échantillon de dispositifs retenus (27) présente une constante diélectrique s'approchant d'une valeur commune aux deux sources 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  $c$ ,  $\epsilon_{\parallel} = 3,4 \pm 0,2$ , coïnciderait donc avec la valeur théorique [5] et conforterait ainsi également les résultats précédents. Les cristaux issus de la synthèse duale PDC-HIP a donc produit des BNNS présentant une constante diélectrique identique à celle mesurée sur des BNNS issus de cristaux de hBN produits par le procédé HPHT.

La forte augmentation de la tension appliquée à un BNNS isolant au delà d'une valeur seuil peut entraîner sa dégradation et ainsi 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 est appelé rupture diélectrique. L'étude de la rupture diélectrique est nécessaire aux applications des transistors de puissance, qui impliquent l'application un champ électrique intense. Les diélectriques régulièrement utilisés dans ce cadre sont  $\text{SiO}_2$  [8] et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [9]. Le phénomène de rupture diélectrique peut être causé par de nombreux mécanismes, mais met souvent en jeu des défauts cristallins dans le volume du matériau diélectrique [10], y compris dans le cas de hBN épais (défauts de Frenkel-Poole). [11] 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. [12, 13] Cette étude, menée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LPENS (ENS Paris), a ainsi également eu pour but d'étudier le mécanisme de rupture diélectrique et de préciser la

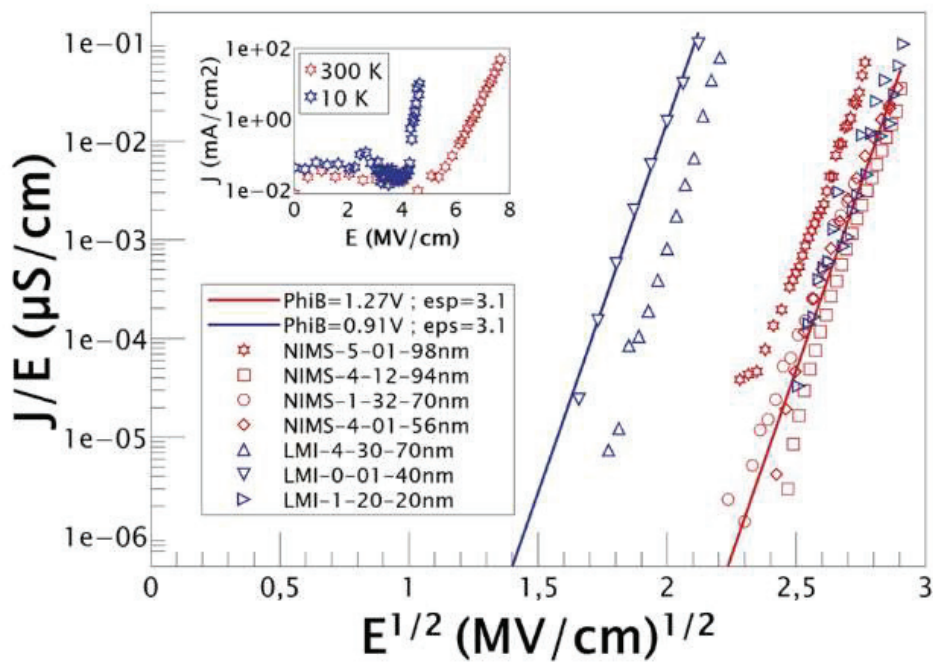


**Figure 5.2** – Mesure de la constante diélectrique de hBN  $\epsilon_{\parallel}$  à partir d’une série de 41 condensateurs de capacité  $C$ , d’épaisseur variant de 6 nm à 98 nm et de dimensions latérales  $L \times W = 10 \times 10 \mu m$ . Un échantillon de 27 dispositifs (17 HPHT et 10 PDC-HIP) 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 [6]

valeur de champ électrique de claquage d’un BNNS. Les dispositifs non défectueux figure 5.2 ont été retenus pour mener à bien cette étude, ses résultats sont présentés figure 5.3.



(a)



(b)

**Figure 5.3** – Mesures de 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) à température ambiante, 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. 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. 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 [6].

L'insert figure 5.3a présente la densité de courant mesurée  $J$  en fonction de la tension appliquée à  $V \leq V_{BD}$  dans un régime de tensions proches de la rupture diélectrique pour deux dispositifs modèles, respectivement fabriqués à partir de cristaux de hBN issus du procédé HPHT (courbe rouge) et de la synthèse duale PDC-HIP (courbe bleue). La densité de courant de pré-rupture diélectrique en fonction de la tension appliquée à  $V \leq V_{BD}$  apparaît symétrique. 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. L'observation de ce régime et de sa reproductibilité ont cependant causé la destruction d'un certain nombre de dispositifs expérimentaux lors de la mesure. La rupture diélectrique a pu être mesurée sur 7 dispositifs ayant survécu assez longtemps, dont 4 fabriqués à partir de hBN issu du procédé HPHT (noté NIMS, courbes rouges) et 3 à partir de hBN la synthèse duale PDC-HIP (noté LMI, courbes bleues). La densité de courant mesurée  $J$  en fonction de la tension appliquée  $V$  de ces dispositifs est présentée figure 5.3a. L'épaisseur du BNNS étudié est indiquée en légende figure 5.3a. La tension de claquage apparaît ainsi fortement dépendante de l'épaisseur des BNNS. Cette dépendance indiquerait que la rupture diélectrique serait causée par des phénomènes volumiques. Afin d'appréhender ces phénomènes, il est nécessaire de s'affranchir de l'épaisseur des BNNS.

Dans ce but, il faut considérer le champ électrique  $E$  plutôt que la tension appliquée. Ainsi une relation de proportionnalité entre  $\ln(J/E)$  et  $\sqrt{E}$  apparaît figure 5.3b. Son coefficient de proportionnalité est indépendant du dispositif mesuré. Cependant, les mesures de quatre dispositifs produits à partir de hBN issu du procédé HPHT et 1 dispositif produits à partir de hBN issu de la synthèse duale PDC-HIP s'alignent sur une même droite (en rouge); alors les mesures de deux dispositifs produits à partir de hBN issu de la synthèse duale PDC-HIP s'alignent sur une droite distincte (bleue). Une dispersion est donc observée entre deux populations de dispositifs. L'étude de la relation de proportionnalité  $\ln(J/E)$  et  $\sqrt{E}$  permet d'étudier l'origine de cette dispersion. Cette relation de proportionnalité est en effet caractéristique de l'effet Poole-Frenkel. [14] L'effet Poole-Frenkel décrit la conduction électrique due à des défauts activés thermiquement dans le volume d'un matériau. L'observation d'une forte influence de la température en insert figure 5.3b ainsi que l'origine volumique de la rupture diélectrique confirmeraient finalement l'effet Poole-Frenkel.

L'effet Poole-Frenkel décrit la libération thermiquement activée d'électrons piégés au sein de défauts dans le volume d'un matériau, à l'origine d'une augmentation de la conductivité  $J/E$  à travers ce volume. Sans contribution extérieure, cette 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 de 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, le champ électrique de claquage, est notée  $E_{BD}$ . Lorsque  $E_{BD}$  est atteint, les défauts dans le volume du matériau sont alors totalement ionisés. Dans le régime

de conduction à fort champ, proche de la rupture diélectrique, le 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  $N_T$ ). Le modèle de Poole-Frenkel équation 5.1 est valable dans le régime  $E_{FN} \leq E \leq E_{BD}$  ou  $J = 10^{-4} - 10^{-1} \mu A cm^{-2}$ , où  $E_{FN}$  désigne le champ électrique limite de l'effet tunnel Fowler-Nordheim à travers une fine barrière sans défaut. [6]

Les données figure 5.3b ont été *fittées* selon le modèle de Poole-Frenkel équation 5.1. Les valeurs *fittées* de  $\Phi$  et de  $\epsilon_{BD}$  sont rapportées figure 5.3b. 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 (droites bleu et rouge). À l'inverse, le facteur pré-exponentiel  $\sigma_{BD} \exp \left( -\frac{e\Phi}{k_B T} \right)$  présente de fortes variations entre les deux populations de dispositifs. Les variations de ce facteur pré-exponentiel entre les populations n'ont pas pu être *fittées* seulement 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 observée. L'algorithme de *fit* indique que le potentiel de piégeage  $\Phi$  est plus faible au sein des dispositifs alignés sur la droite bleue ( $\Phi = 0,91V$ ) que celui potentiel de piégeage présenté par les dispositifs alignés sur la droite rouge ( $\Phi = 1,27 \pm 0,3V$ ). La valeur de potentiel de piégeage est supposée propre à un type de défauts. [14] L'observation de cette différence de potentiel de piégeage serait donc le signe de la présence de défauts d'une nature différente au sein des BNNS.

La correspondance des valeurs de  $J/E = f(\sqrt{E})$  d'une population de condensateurs (droite rouge figure 5.3b) révèle une résistance à la rupture diélectrique maximale commune aux BNNS issus de hBN produits par le procédés HPHT et par la synthèse duale PDC-HIP. 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  $E_{BD} \approx 5 MV/cm$ , et donc de préciser sa valeur expérimentale encore débattue. [12, 13] La résistance à la rupture diélectrique de hBN décrite par le potentiel de piégeage est équivalente à celle des diélectriques utilisés dans le domaine de la microélectronique,  $Si_3N_4$  ( $\Phi \approx 1,3 \pm 0,2 eV$ ) ou  $SiO_2$  ( $\Phi \approx 1 eV$ ).

L'étude de Pierret *et al.* a donc montré 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 a également été observée. Certains BNNS issus de cristaux de hBN produits par la synthèse duale PDC-HIP ont également présenté une résistance à la rupture diélectrique inférieure qui serait décrite par la présence de défauts d'une nature différente au sein du volume de ces BNNS.

Le potentiel de piégeage des défauts quasi-intrinsèques de hBN est semblable à celui des diélectriques usuels dans le domaine de la micro-électronique. hBN serait donc un matériau diélectrique convaincant et cette étude a permis d'en préciser la constante. La résistance à la rupture diélectrique relativement plus faible de certains BNNS est par ailleurs suffisante pour les applications visées. D'après ces résultats, ces BNNS peuvent être utilisés pour la préparation de transistors (G-FET) de puissance.

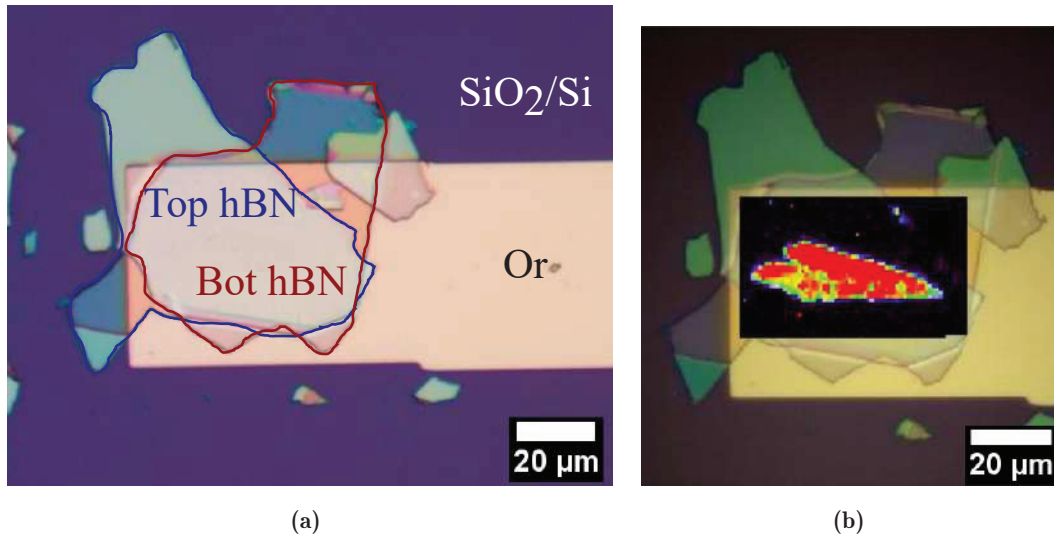
### 5.1.2 Transistor au graphène à haute mobilité encapsulé par hBN issu du système [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo

L'un des intérêts majeurs de hBN dans la famille des matériaux 2D et que sa surface, sans liaison pendante, est à l'origine d'une augmentation d'un ordre de grandeur de la mobilité des porteurs de charge d'un feuillet de graphène lorsque le feuillet de graphène est encapsulé par hBN par rapport à celle d'un feuillet de graphène déposé sur SiO<sub>2</sub> [15]. Sur SiO<sub>2</sub>, la mobilité d'un monofeuillet de graphène mesurée par effet Hall à température cryogénique (4 K) vaut 25 000 cm<sup>2</sup>/Vs [15] alors qu'elle est de 200 000 cm<sup>2</sup>/Vs lorsque un monofeuillet de graphène est suspendu (donc sans substrat) [16, 17] et qu'elle atteint 275 000 cm<sup>2</sup>/Vs sur hBN [18]. Cette mobilité dépend également de la qualité (cristallinité, densité de défauts, impuretés) de BNNS utilisé [2].

Certains feuillets de graphène encapsulés par hBN au sein de G-FET à haute mobilité ont montré des propriétés d'électroluminescence à fort champ électrique [19]. Ces propriétés d'électroluminescence sont le sujet d'études menées en collaboration avec le laboratoire LPENS (ENS Paris) dans le cadre d'un projet ANR "ELuSeM" (ANR-21-CE24-0025-01). Afin d'atteindre le régime d'électroluminescence d'un feuillet de graphène au sein d'un G-FET, le transistor doit résister à une forte tension et présenter une mobilité élevée à température ambiante. La propriété de résistance à la rupture diélectrique de hBN est donc déterminante. La valeur de 10 000 cm<sup>2</sup>/Vs est généralement considéré comme le seuil de mobilité minimale d'un G-FET à température ambiante [19]. L'encapsulation du feuillet de graphène doit donc se faire 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 cm<sup>2</sup>/Vs [18] mesurée par effet Hall à température cryogénique.

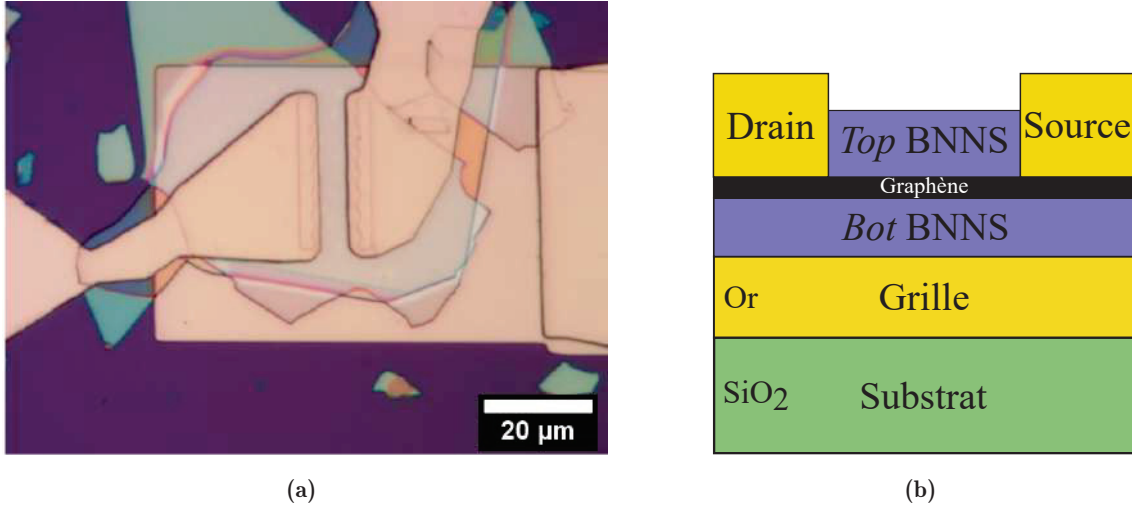
2 G-FET encapsulés par des BNNS issus de hBN produit par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo (voir [Ajouter renvoi](#)) traité en HIP à 1800 °C/50 MPa/2h ont notamment été étudiés dans le cadre d'un article publié très récemment par A. Schmitt *et al.* [20]. Schmitt *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'observer l'applicabilité des BNNS issus de cristaux de hBN produits par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt% Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub>]Mo aux G-FET à haute mobilité, et en particulier pour l'observation de l'électroluminescence d'un feuillet de graphène.

Une image de microscopie optique du dispositif en cours de fabrication est présentée figure 5.4a. Une électrode en or est préalablement préparée par dépôt puis gravure sur un wafer Si/SiO<sub>2</sub>. Cette électrode servira de grille au transistor. La fabrication d'un G-FET encapsulé dans hBN requiert l'exfoliation indépendante de 2 BNNS et d'un feuillet de graphène. Le procédé d'exfoliation et d'assemblage de l'empilement BNNS/graphène/BNNS est détaillé dans l'article de Shmitt *et al.*[20] Un empilement BNNS/graphène/BNNS est ensuite déposé sur l'électrode de grille. Le contraste optique permet d'identifier les 2 BNNS dont les tailles latérales atteignent plusieurs dizaines de microns. L'épaisseur du *Top* BNNS, mesurée à l'AFM, atteint 49 nm et celle du *Bot* hBN, 142 nm. Le monofeuillet de graphène, bien présent entre les deux BNNS, est lui invisible au microscope optique. La cartographie Raman centrée sur la position du pic 2D de graphène figure 5.4b révèle ce feuillet.



**Figure 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.

Une fois l'empilement BNNS/graphène/BNNS déposé sur la grille, le *Top* BNNS est partiellement gravé afin d'exposer le feuillet de graphène et permettre d'établir des contacts électriques. Les deux contacts électriques établis au dessus de l'empilement sont visibles figure 5.5a. Ces deux électrodes sont préparées par un dépôt d'or suivi d'une gravure. Elles joueront le rôle de drain et de source au sein du G-FET, dont le schéma simplifié est présenté figure 5.5b. La zone qui sépare le drain de la source est appelée canal (parfois noté *ch* pour *channel* en anglais). Les paramètres géométriques du canal du transistor figure 5.5a sont  $L \times W \times d = 9 \mu m \times 9 \mu m \times 142 nm$ .



**Figure 5.5** – Transistor au graphène encapsulé dans hBN et contacts en or. (a) Microphotographie du transistor hBN-graphène-hBN. La ligne ondulée visible à l'extrémité des électrodes est destinée à réduire leur résistance de contact. (b) Schéma de l'empilement G-FET.

Pour analyser les caractéristiques d'un transistor, il est préalablement nécessaire de mesurer différentes résistances électriques qui influent sur ses propriétés. La résistance mesurée d'un transistor  $R_{ds} = V_{ds}/I_{ds}$  correspond à la somme des résistances de contact (drain et source)  $R_{contact}$  et de la résistance de canal  $R_{canal}$ . La résistance de contact  $R_{contact}$  entre une électrode 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 propriété majeure d'un feuillet de graphène est que sa densité de porteurs de charge évolue en fonction de la tension de grille appliquée. La résistance drain-source  $R_{ds}$  d'un G-FET dépend donc de la tension de grille appliquée  $V_g$ , selon la relation 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.

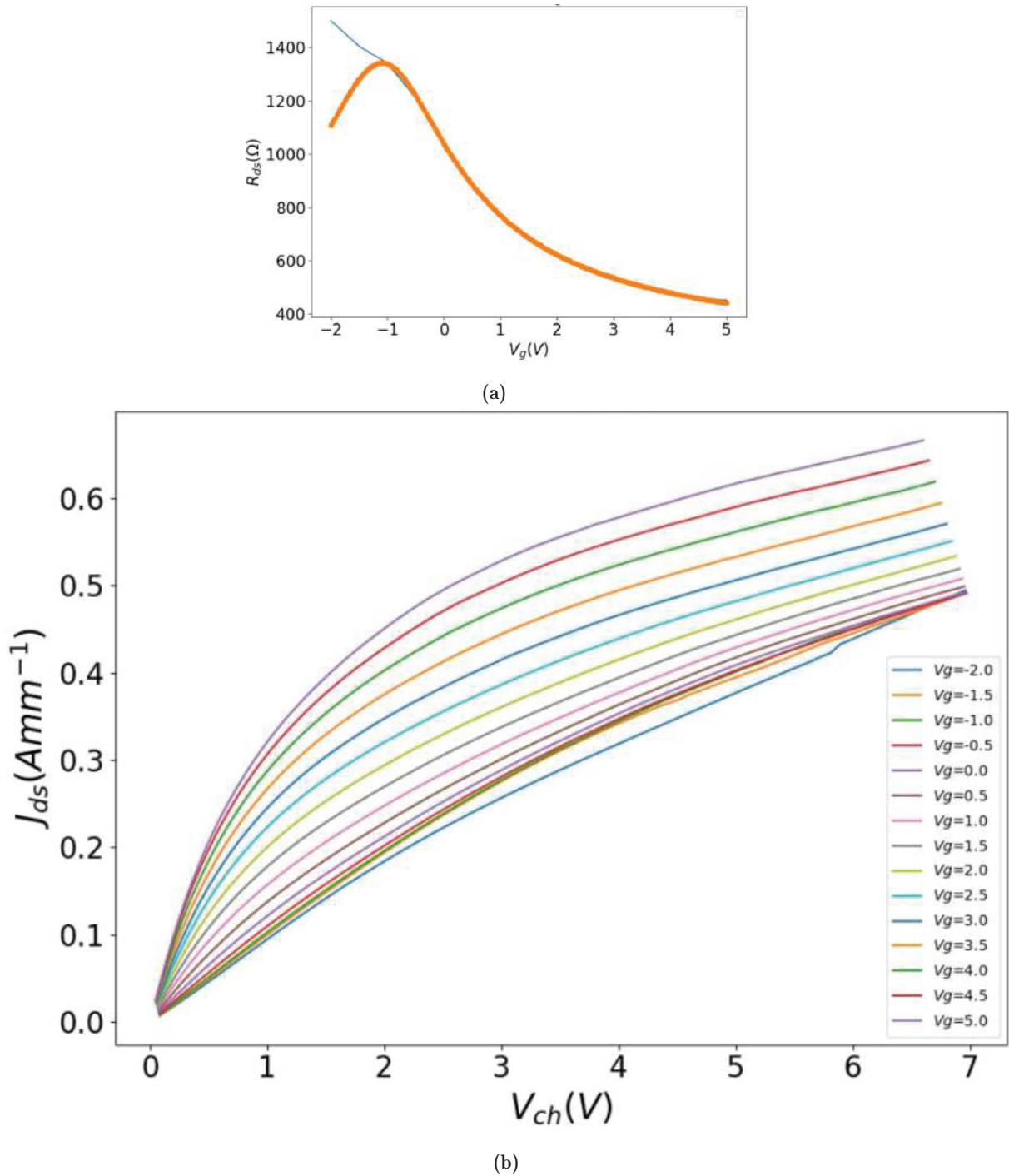
La résistance drain-source du transistor en fonction de la tension de grille appliquée est présentée figure 5.6a. La valeur de mobilité des porteurs de charge (à température ambiante) extraite par l'équation 5.2 atteint 42 000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$  ( $R_{contact} = 230 \Omega$ ). Plusieurs G-FET similaires présentent tous une haute mobilité permettant l'électroluminescence de graphène (la plus haute mobilité mesurée atteignant 70 000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ). Les mobilités mesurées sur des G-FET préparés à partir de BNNS issus de cristaux de hBN produits par le système réactionnel [20 wt% hBN +



## CHAPITRE 5. APPLICATIONS DE HBN POUR L'ÉLECTRONIQUE ET L'OPTOÉLECTRONIQUE

---

80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo soumis à un traitement thermique HIP à  $1800^\circ\text{C}/50\text{ MPa}/2\text{h}$  attesteraient donc du potentiel de ces derniers pour la fabrication de G-FET à haute mobilité.



**Figure 5.6** – Caractéristique électrique d’un G-FET mesurée en régime continu. (a) Résistance mesurée 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 *fit* 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. [20]

La conductivité d’un feuillet de graphène évolue en fonction de sa densité de porteurs de

charge, et donc de la tension de grille appliquée. Cette propriété est observée figure 5.6b par la modification de la pente de  $J_{ds} = f(V_{ch})$  à faible tension  $V_{ch}$ , en fonction de la tension de grille. Le régime ohmique observé à basse tension est caractéristique d'une conduction intrabande électronique au sein du feuillet de graphène. Dans ce régime ohmique linéaire, la pente  $V_{ch}/I_{ds}$  correspond à la résistance de canal  $R_{ds}$ . Le second terme équation 5.2 montre la dépendance de la résistance de canal en fonction de  $V_g$ . Le modèle admis pour décrire ce régime de conduction implique un phénomène de conduction intrabande électronique. Ce régime de conduction intrabande est régulièrement observé au sein d'un feuillet de graphène indépendamment de la nature du matériau adjacent (encapsulant).

À plus forte tension,  $J_{ds} = f(V_{ch})$  atteint un second régime linéaire dont la pente ne dépend plus de  $V_g$ . Cette indépendance indique que, dans ce second régime, la conductivité du feuillet de graphène ne dépend plus de la densité de porteurs de charge. Autrement dit, le courant n'est plus associé à un effet intrabande électronique de déplacement des porteurs de charge. Par conséquent, le courant est assuré par un effet inter-bande électronique. Cet effet de transport interbande intense est propre aux feuillets de graphène et est décrit par un effet Zener-Klein. [19, 20] L'étude de cet effet Zener-Klein et des effets associés sont un des sujets de l'ANR "ELuSeM".

À  $V_{ch}$  fixée, le G-FET présente une densité de courant  $J_{ds}$  modulable par un facteur 3 en fonction de  $V_g$ . 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. 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 cristaux de hBN produits par le procédé HPHT. [20] Ces mesures montrent donc que les G-FET produits à partir de BNNS issus de cristaux de hBN produits par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo atteignent un régime de fonctionnement à haute tension. Ce régime de haute tension permet d'observer des mécanismes non classiques au sein d'un feuillet de graphène soumis à un fort champ électrique. Ainsi, ces BNNS présentent un potentiel pour des applications aux transistors de puissance.

Les différents 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 tous d'excellentes propriétés pour des applications dans le domaine de l'électronique. L'autre domaine d'application majeur des BNNS dans le cadre des hétérostructures de van der Waals est l'opto-électronique. Les dispositifs opto-électroniques 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* [4]. Cet article étudie les propriétés optiques de différentes 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. L'étude a été réalisée en collaboration avec les laboratoires LPCNO (INSA Toulouse), GEMAC (UVSQ) et LEM (ONERA). Les TMD ont des propriétés optiques particulièrement intéressantes pour des applications optoélectroniques mais sont très dépendants de leur environnement et leur encapsulation est donc cruciale. [3, 21]



## PAPER

## OPEN ACCESS


RECEIVED  
19 January 2022REVISED  
28 April 2022ACCEPTED FOR PUBLICATION  
3 May 2022PUBLISHED  
18 May 2022

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](#).

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 Ranguel, 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 (BNNs) are used to encapsulate transition metal dichalcogenides (TMDs). Such van der Waals heterostructures are tested by optical spectroscopy. BNNs 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 BNNs 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.

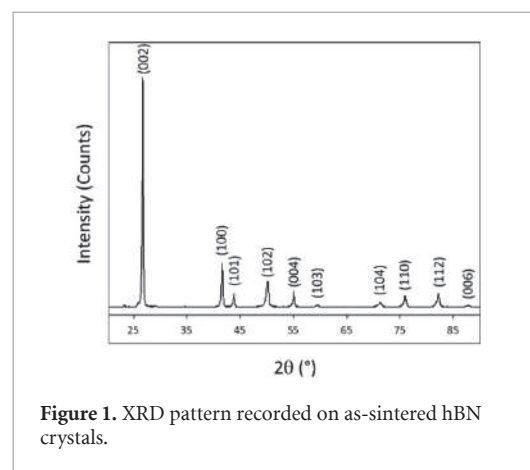


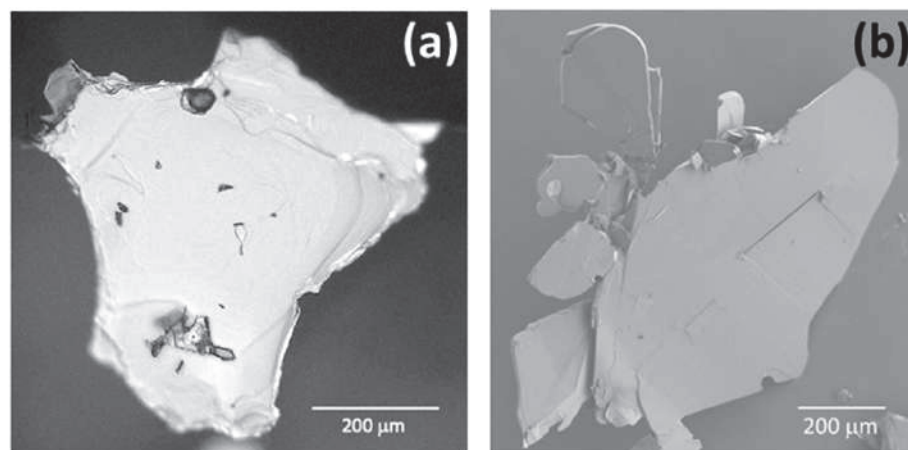
Figure 1. XRD pattern recorded on as-sintered hBN crystals.

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.

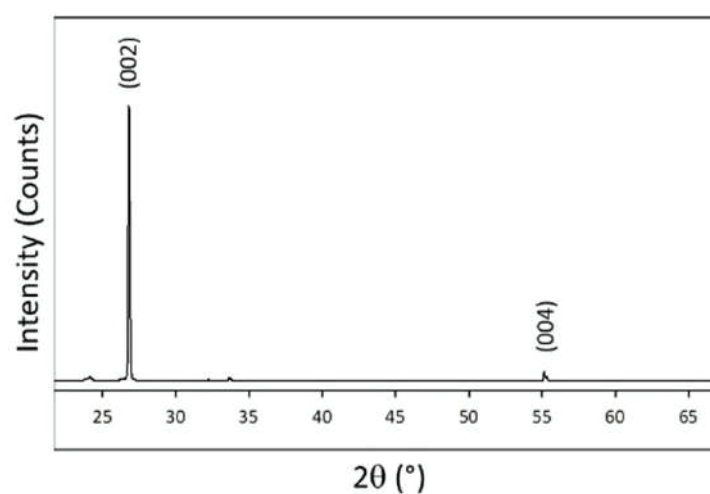
Furthermore, the B/N ratio of 0.99 measured on the raw surface indicates that the BN stoichiometry is as close to 1:1 as XPS can accurately measure. It is to be noted that XPS is a large-scale measurement ( $100\ \mu\text{m}$ ) and is not able to provide insight on crystal defects or local stoichiometry 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].

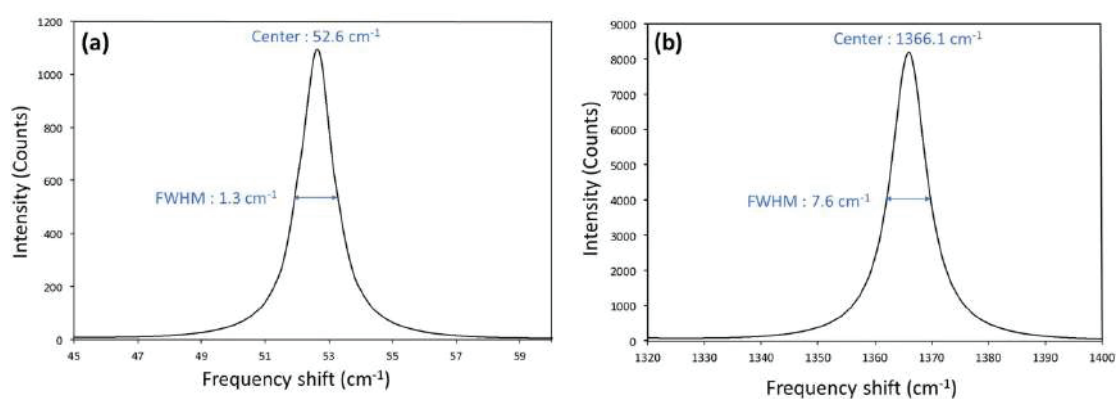
Figure 6(a) shows the CL spectrum at room temperature taken from a part of a hBN crystal. The spectrum is dominated by the intrinsic radiative recombination of hBN, i.e. free exciton recombination with a maximum near 215 nm. A weak defect band related to carbon impurities is also detected with zero phonon 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.



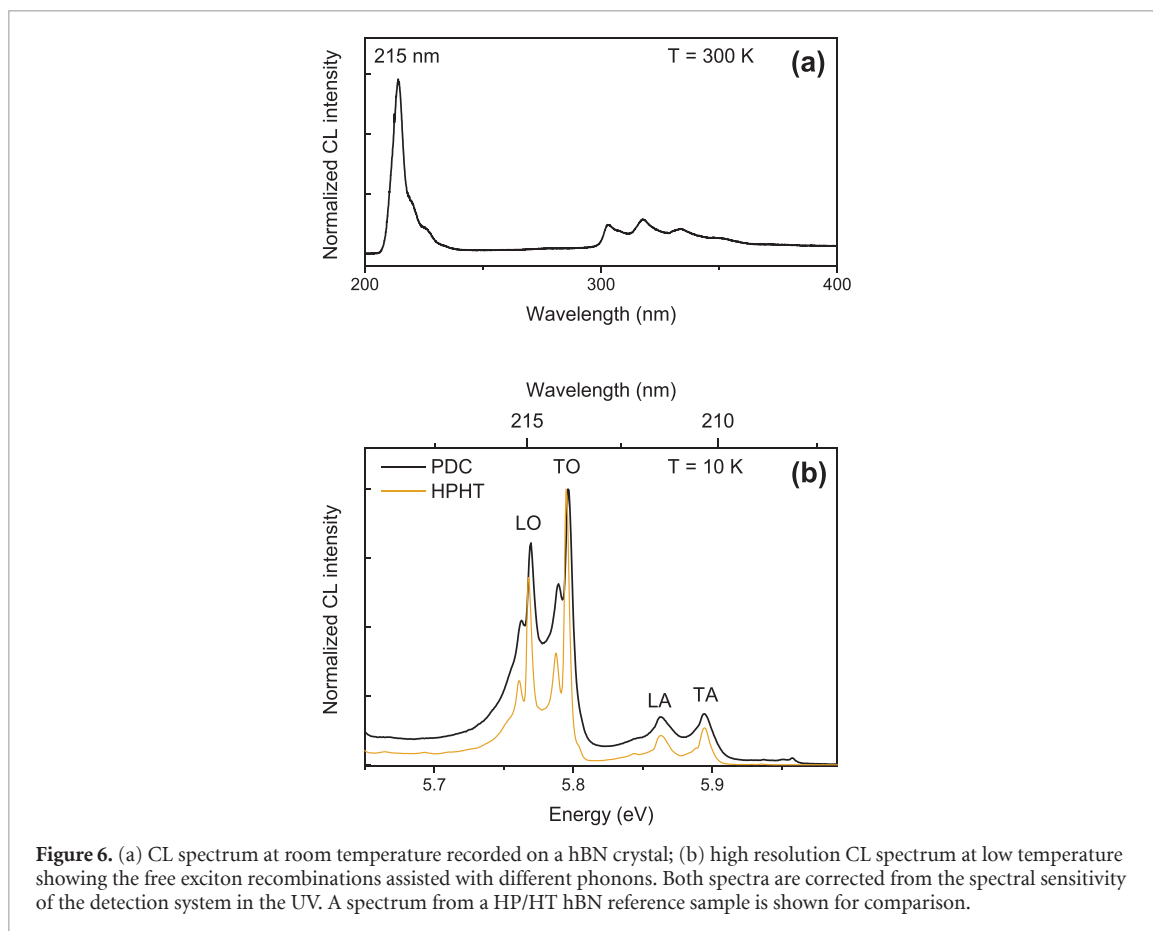
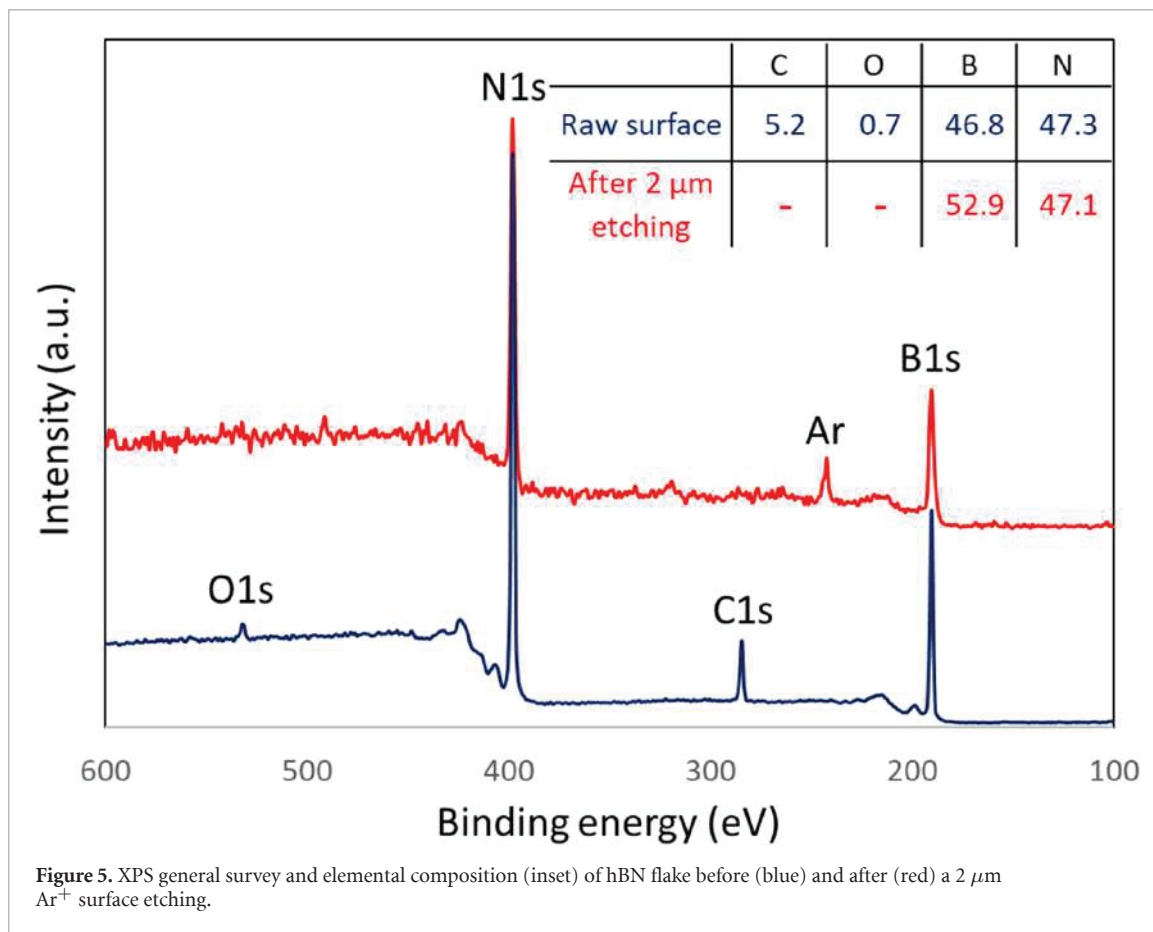
**Figure 4.** Raman spectra recorded on the hBN fragments at low (a) and high (b) frequencies.

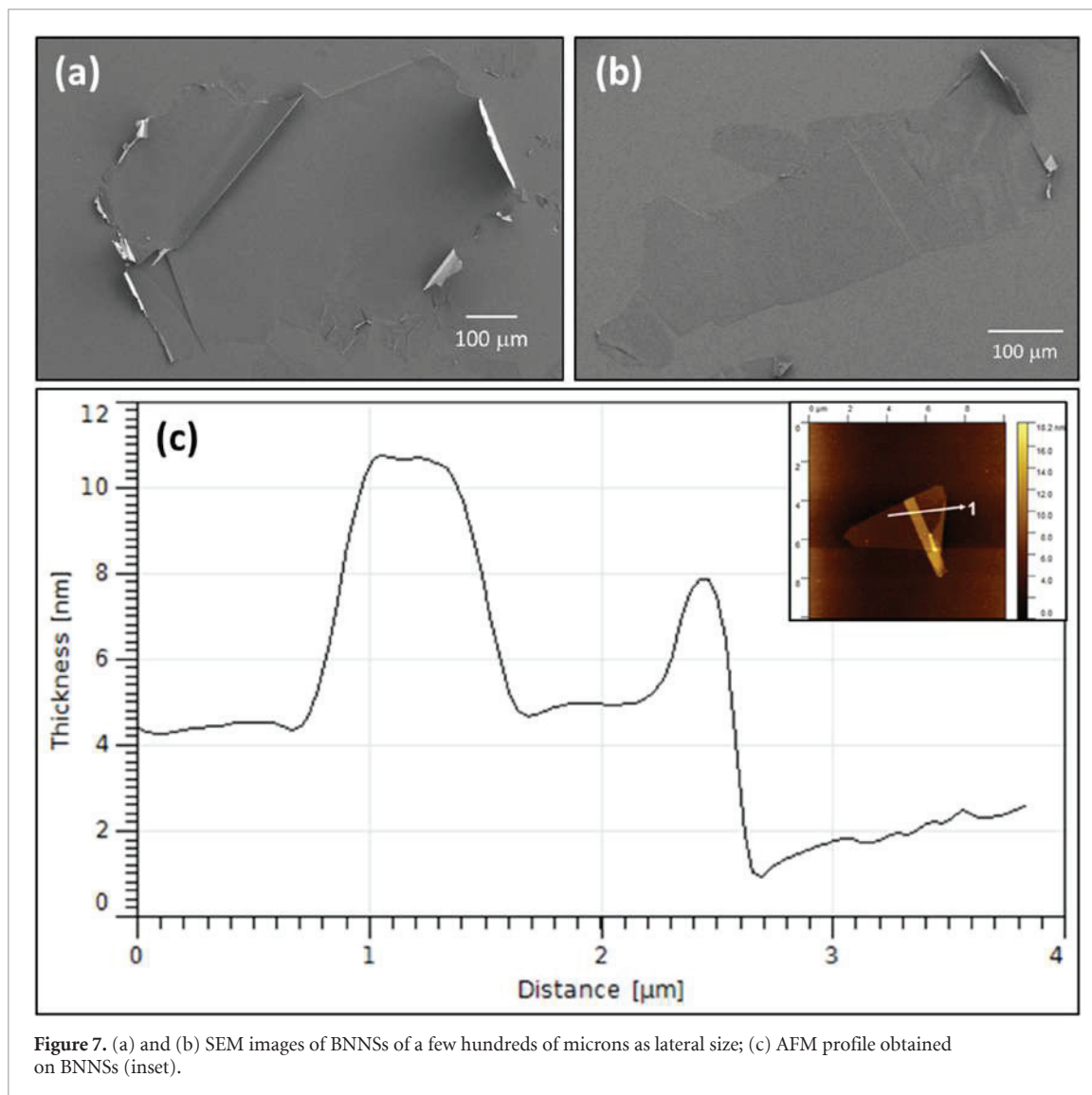
resolved CL [33] provides a meaningful benchmarking basis of the samples with HP/HT [10] and AP/HT [34, 35] crystals. The free exciton lifetime was found at 0.43 ns, which indicates that the quality is lower in terms of purity or crystalline defects than in HP/HT

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







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.

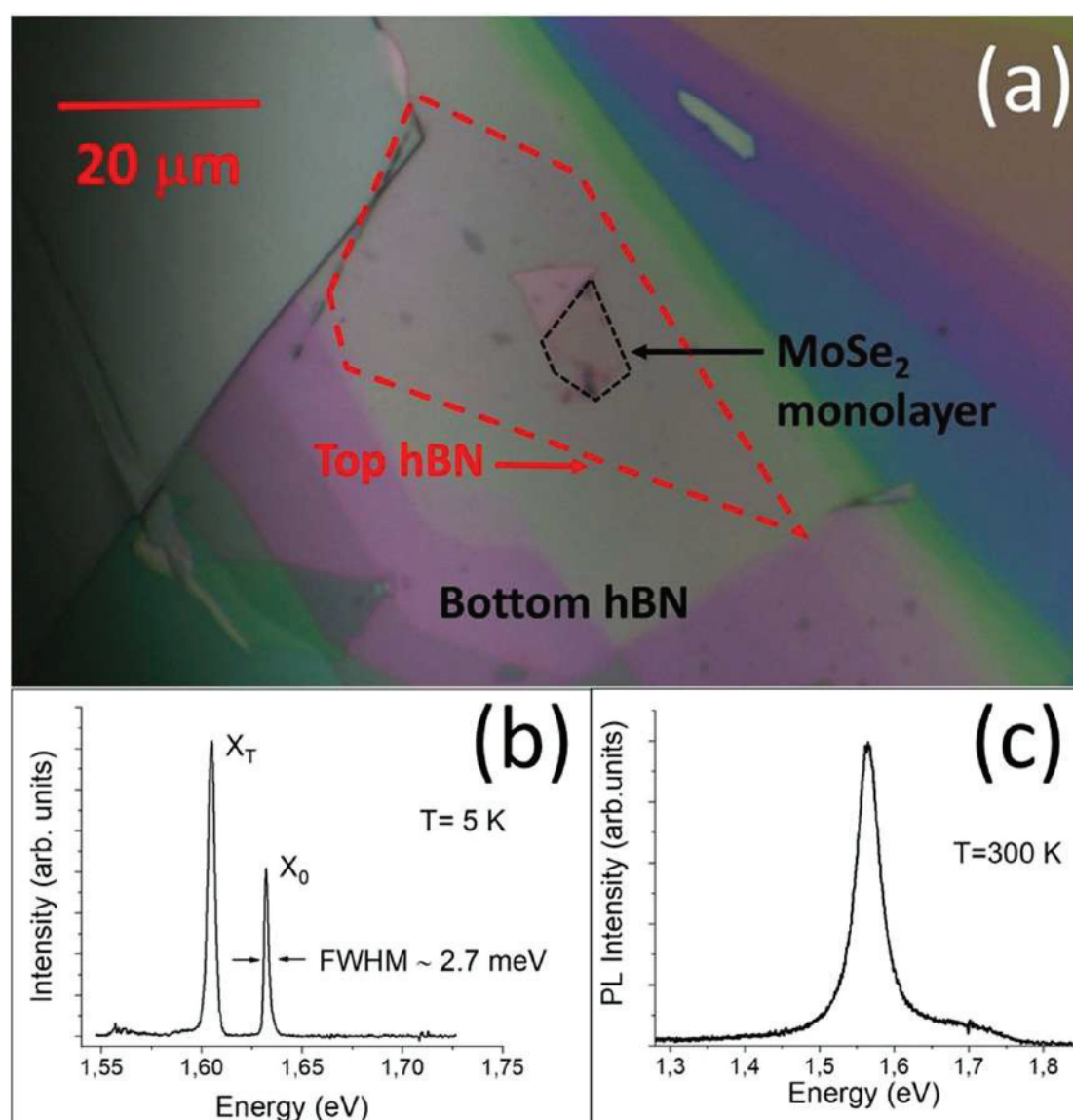
In order to give an insight on PDC/PCS hBN quality and purity, and to prove that this material shows comparable properties to HP/HT crystals,

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



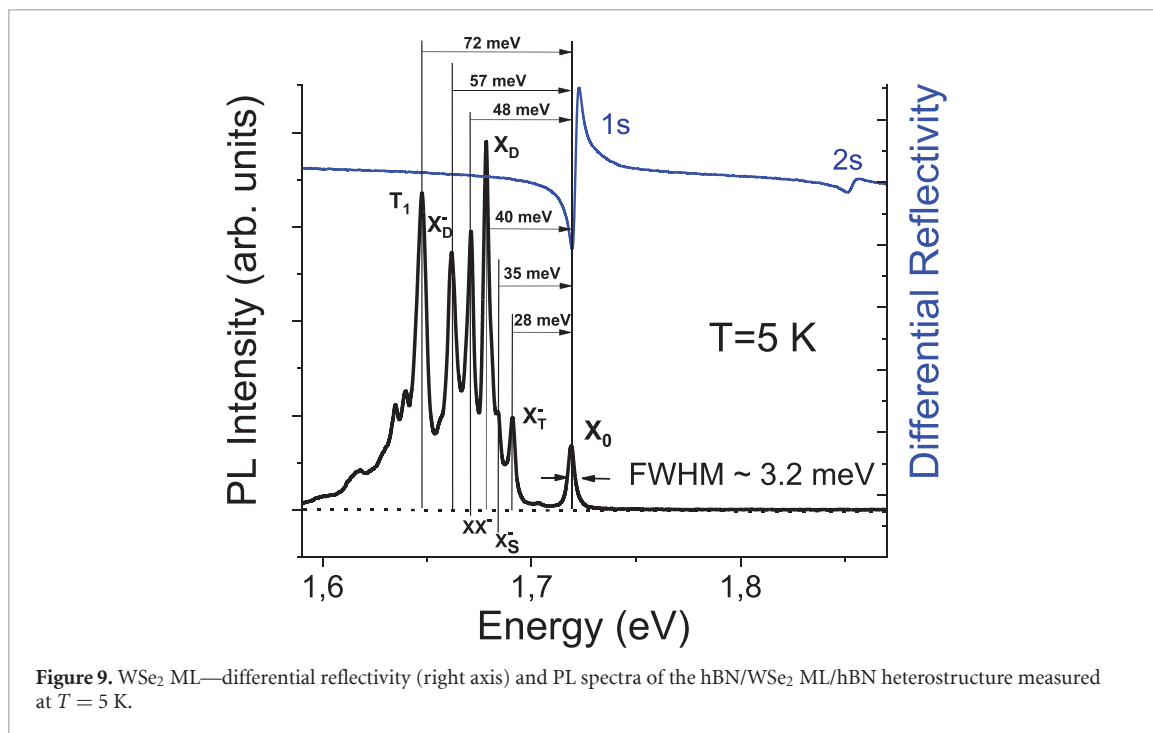
**Figure 8.** MoSe<sub>2</sub> ML—(a) optical microscope image of the hBN/MoSe<sub>2</sub> ML/hBN heterostructure; PL spectrum measured at (b)  $T = 5$  K and (c)  $T = 300$  K.

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 BNNSs. 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, Fallahzad 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 self-standing 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, Plaças 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, Altairy 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 présenté l'intérêt des cristaux de hBN préparés par la synthèse duale PDC-HIP et par le système réactionnel [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo pour différents dispositifs électroniques et optiques. Les BNNS issus de ces cristaux de hBN 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 BNNS présentent également une bonne résistance à la rupture diélectrique. Cette bonne résistance diélectrique fait de ces BNNS un matériau diélectrique prometteur pour leur application à des transistor de puissance. Ces BNNS ont donc été utilisés pour encapsuler des feuillets de graphène au sein de transistors (G-FET). Ces transistors présentent une haute mobilité et permettent d'atteindre le régime d'électroluminescence d'un feuillet de graphène observé à fort champ électrique. Ces observations démontreraient donc la très bonne qualité de ces BNNS et leur potentiel pour les applications électroniques.

Les propriétés optiques de deux TMD encapsulés dans ces BNNS auraient aussi démontré cette qualité. La résolution spectrale de l'émission des TMD témoigne en effet des faibles perturbations par des effets électrostatiques de son environnement. L'absence de ces perturbations est un indicateur de la qualité des BNNS utilisés. Bien que de légères différences pourraient évoquer des défauts supplémentaires, les différents dispositifs produits présentent un comportement très similaire à celui présenté par des dispositifs préparés à partir de BNNS issus de cristaux de hBN HPHT. Ces mesures démontrent donc le potentiel de ces BNNS pour les applications opto-électroniques.

# Références bibliographiques

- [1] 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.* p. 182)
- [2] 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. 182, 189)
- [3] 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. 182, 195)
- [4] 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. 182, 195)
- [5] 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. 183, 184)
- [6] 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. 183, 185, 186, 188)
- [7] 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.* p. 183)
- [8] 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. 184)
- [9] S. M. Sze, “Current Transport and Maximum Dielectric Strength of Silicon Nitride Films”, *Journal of Applied Physics* **38** (1967), 2951–2956 (*cf.* p. 184)
- [10] J. L. Hartke, “The Three-Dimensional Poole-Frenkel Effect”, *Journal of Applied Physics* **39** (1968), 4871–4873 (*cf.* p. 184)
- [11] M. J. Rand & J. F. Roberts, “Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride”, *Journal of The Electrochemical Society* **115** (1968), 423 (*cf.* p. 184)
- [12] 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. 184, 188)
- [13] 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. 184, 188)
- [14] J. Frenkel, “On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors”, *Physical Review* **54** (1938), 647–648 (*cf.* pp. 187, 188)
- [15] 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. 189)



- [16] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim & H. Stormer, “Ultra-high electron mobility in suspended graphene”, *Solid State Communications* **146** (2008), 351–355 (*cf.* p. 189)
- [17] X. Du, I. Skachko, A. Barker & E. Y. Andrei, “Approaching ballistic transport in suspended graphene”, *Nature Nanotechnology* **3** (2008), 491–495 (*cf.* p. 189)
- [18] 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. 189)
- [19] L. Abou-Hamdan, “On the radiative properties of passive and active subwavelength mid-infrared devices”, PhD thesis, 2023, pp. 1–204 (*cf.* pp. 189, 194).
- [20] 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. 189, 190, 193, 194)
- [21] 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.* p. 195)

# 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 font suite aux travaux de thèses précédentes ayant 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 optiques inédites. Ces hétérostructures 2D sont l'objet d'étude d'un large consortium initié par l'Union Européenne, le *Graphene Flagship*, financeur de ces travaux de thèse. Ces travaux se sont concentrés sur l'analyse des mécanismes réactionnels de la synthèse duale PDC-HIP dans le but d'identifier leur influence sur la croissance de cristaux de hBN et sur la formation de défauts.

Les trois principaux procédés de synthèse de cristaux de hBN, incluant le procédé dual PDC-HIP, ont été présentés chapitre [Ajouter renvoi](#). L'état des connaissances se rapportants aux méthodes de caractérisation optiques des défauts hBN a aussi été présenté dans ce premier chapitre. Les techniques expérimentales, dont ces méthodes de caractérisation et le procédé dual PDC-HIP, ont été décrites chapitre [Ajouter renvoi](#). La première partie de ce deuxième chapitre a introduit la théorie classique de la croissance cristalline qui constitue la base théorique de l'analyse des mécanismes réactionnels étudiés dans ce manuscrit.

Les analyses thermiques et thermomécaniques du précurseur précéramique du procédé de synthèse dual PDC-HIP chapitre [Ajouter renvoi](#) ont permis d'identifier une influence du composé  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ . L'analyse thermique de ce composé a permis de décrire trois mécanismes hypothétiques qui pourraient 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 lors du procédé HIP a finalement permis d'identifier le mécanisme réactionnel dominant. Les cristaux de hBN sont formés par une réaction de précipitation lors du refroidissement. Après optimisation, le système réactionnel simplifié et maîtrisé [20 wt% hBN + 80 wt%  $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ]Mo a permis la synthèse de cristaux de hBN présentant une taille latérale millimétrique. Une variante de ce système a également permis une telle synthèse à partir d'un système fermé, hermétique à l'environnement du réacteur HIP et à sa potentielle contamination. Ces cristaux de hBN présentent de bonnes propriétés optiques. Les propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN produits à 1800 °C présentent une émission intrinsèque dans l'UV (215 nm) intense et un comportement inédit sous l'effet d'une irradiation par des électrons. De plus, ces cristaux présentent une émission structurée en triplet observée entre 300 nm et 350 nm. Ces observations participent à la discussion sur l'origine de cette émission.

La morphologie d'un lingot obtenu après traitement thermique (composé de  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  et de hBN) a permis d'observer la dissolution de hBN à haute température chapitre [Ajouter renvoi](#).

L'étude morphologique a ainsi permis de confirmer que le mécanisme réactionnel dominant est effectivement une réaction de précipitation lors du refroidissement à partir d'une solution  $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{-BN}$ , liquide à haute température. Une étude des distributions statistiques de tailles de cristaux en fonction des conditions de leur synthèse a alors permis d'analyser les différentes étapes de cette réaction de précipitation. L'étape de nucléation implique des cristallites de hBN non dissoutes. L'hétérogénéité des tailles de ces cristallites, ou de leur dispersion, sont à l'origine d'une dispersion statistique des tailles de cristaux recueillis après leur synthèse. La maîtrise de cette nucléation permettrait donc de favoriser la croissance des cristaux de hBN en limitant leur compétition. Dans ce but, la limite de solubilité de hBN dans  $\text{Li}_3\text{BN}_2$  à  $1800^\circ\text{C}$  a été encadrée entre 11 wt% et 20 wt%. L'étude des propriétés de cathodoluminescence des cristaux de hBN présentés dans ce chapitre a finalement mis en avant une corrélation entre leur température de synthèse et l'apparition d'une émission structurée en triplet observée entre 300 nm et 350 nm.

Des nanofeuillets de hBN issus de cristaux produits durant les travaux de thèses présentés dans ce manuscrit ont été utilisés pour fabriquer des dispositifs électroniques et opto-électroniques présentés chapitre [Ajouter renvoi](#). Ces dispositifs montrent d'excellentes performances et témoignent de l'excellente qualité de feuilletts issus de ces cristaux de hBN. Ils démontrent également le potentiel de ces feuilletts de hBN pour des applications dans les domaines de l'électronique et de l'opto-électronique.

Les perspectives ouvertes par les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit 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 ont été produits avec une excellente reproductibilité, le procédé peut être optimisé. Un phénomène de compétition limite encore la taille maximale des cristaux lors de leur croissance. Ce phénomène, induit par une trop grande densité de nucléation hétérogène, peut être limité en optimisant la quantité de hBN dans le mélange initial. Cette quantité optimale a été encadrée et les expériences permettant de la déterminer précisément sont à portée.

Une fois cette composition optimale déterminée, la littérature dédiée aux techniques de croissance cristalline regorge de pistes pour contrôler la croissance de quelques cristaux ou même d'un unique cristal de grande taille. Ces techniques de tirage ne sont pas adaptables aux conditions particulières du réacteur HIP. Le développement d'un système réactionnel fermé et maîtrisé permet d'utiliser un procédé de traitement thermique plus souple, et notamment à pression atmosphérique. Dans ces conditions, la géométrie du système réactionnel fermé peut 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 au jour une corrélation entre les conditions du procédé de leur synthèse et leur émission structurée en triplet observée entre 300 nm et 350 nm. Les mesures de luminescence étant des méthodes de caractérisation non destructives et rapides, elles pourraient s'avérer cruciale pour l'intégration industrielle de hBN.

Cette corrélation et les différentes observations participent donc aux discussions de la communauté scientifique à propos de cette émission et plus largement, à propos de la caractérisation des défauts de hBN. Néanmoins, des mesures de CL plus précises, notamment résolues spatialement pourront permettre d'analyser plus en détail les corrélations observées. Un système de mesure de CL résolu spatialement a notamment été identifié afin de mener à bien ces mesures.

Afin de compléter ces caractérisations optiques, une recherche des défauts de hBN par TEM/EELS doit être menée en parallèle. Cette étude pourrait permettre de mettre en évidence une éventuelle contamination, mais elle pourrait également permettre d'étudier la structure des *striae* régulièrement observées mais non étudiées.

