

50376
1993
45

50376
1993
45

n° d'ordre: 1086

JE

E

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

Laurence LONNOY

"SYNTHESE ET CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE
DE POUDRES DE NITRURE D'ALUMINIUM"

Soutenance prévue le 17 février 1993 devant la Commission d'Examen



Membres du Jury:

F. CAMBIER
P. GRANGE
B. THIERRY
G. PROVOOST
J. GRIMBLOT
L. LECLERCQ

Président du Jury
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

1993

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène, URA CNRS n°402 de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Je tiens à exprimer à son directeur, Monsieur le Professeur J.P. Bonnelle, ma profonde gratitude pour m'avoir permis de réaliser un travail de recherche au sein de son équipe sympathique et dynamique.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur B. Thierry, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis et Monsieur P. Grange, Professeur à l'Université Catholique de Louvain-La-Neuve (Belgique) pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis très honorée de la présence de Messieurs F. Cambier, Directeur de Recherche au CRIBC de Mons (Belgique) et G. Provoost, Ingénieur de la société SADACI (Gand, Belgique). Je les remercie d'avoir accepté de participer au Jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissante à Monsieur J. Grimblot, Professeur à l'E.N.S.C.L., pour avoir dirigé et orienté mes travaux, tout particulièrement la caractérisation physicochimique des poudres. Je le remercie sincèrement pour la disponibilité et les qualités humaines dont il a fait preuve.

Je suis reconnaissante, également, à Monsieur L. Leclercq, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour avoir dirigé mes travaux, principalement la synthèse des poudres. Je le remercie sincèrement pour la patience et la compréhension dont il a fait preuve.

Un merci particulier à Monsieur L. Gengembre, Ingénieur de Recherche CNRS, pour l'aide qu'il m'a apportée lors de la caractérisation des poudres, travail conséquent de ma recherche.

Un double merci à Messieurs M. Clément, Ingénieur d'étude et D. Claeys, technicien, pour la contribution importante qu'ils m'ont apportée dans la conception du montage, si délicate.

Je remercie Messieurs J.C. Marchal et P. Vanderheyden; ainsi que Mesdames C. Guelton et L. Burylo pour leur aide technique apportée tout au long de mon travail.

J'ai beaucoup apprécié l'aide et le dynamisme de Madame N. Brémard tout au long de ce travail; ainsi que le travail d'imprimerie de ce mémoire de Madame L. Sainléger. Qu'elles en soient vivement remerciées.

Enfin, mes remerciements vont à mes camarades du Laboratoire de Catalyse qui m'ont apporté tant de soutien, de réconfort et de grands moments de joie collective. Cette expérience restera le meilleur souvenir d'un quart de siècle d'apprentissage.

PLAN

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: Analyse bibliographique relative au nitrure d'aluminium	
I.1 Propriétés caractéristiques de l'AlN	4
I.1.1 Généralités	4
I.1.2 Conductivité thermique de l'AlN	6
1) Evolution en fonction des impuretés métalliques	6
2) Evolution en fonction de la température	6
3) Evolution en fonction de l'oxygène	8
4) Evolution en fonction de la microstructure	12
I.1.3 Réactivité de l'AlN	14
I.1.3.a Introduction	14
I.1.3.b Transformation de l'AlN en présence d'O ₂	17
I.1.3.c Hydrolyse de l'AlN	19
I.1.4 Frittage et densification de l'AlN	21
I.2 Les méthodes de synthèse de l'AlN	23
I.2.1 Introduction	23
I.2.2 A partir de l'Aluminium métal	26
I.2.3 A partir des composés organométalliques	28
I.2.4 A partir des Oxydes d'aluminium	31
I.2.5 A partir des halogénures d'aluminium	35
I.3 Conclusions	38
CHAPITRE II: Contribution à l'étude physico-chimique de poudres d'AlN commerciales	
II.1 Rappels bibliographiques	39
II.2 Les poudres commerciales	41

II.2.1	Introduction	41
II.2.2	Description des échantillons	41
II.3	Caractérisations physico-chimiques et réactivité	44
II.3.1	Caractérisation par diffraction des rayons X	44
II.3.2	Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier	46
	1) Principe	46
	2) Résultats	46
	3) Discussion	48
II.3.3	Etude par spectroscopie de photoélectrons induits par RX	49
II.3.3.a	Présentation de la technique S.P.X.	49
II.3.3.b	Composition superficielle des poudres commerciales	50
	1) Principe	50
	2) Description d'un spectre global	51
	3) Méthode de calcul	51
II.3.3.c	Profil de concentration	55
	1) Procédure de décapage ionique	55
	2) Résultats	55
	a) poudres sans Y_2O_3	55
	b) poudres avec Y_2O_3	57
	3) Discussion	58
	a) avant décapage	58
	b) après décapage	59
II.3.3.d	Etude d'un long décapage ionique	61
II.3.4	Réactivité des poudres commerciales	64
II.3.4.a	Evolution chimique sous vide et sous O_2	64
II.3.4.b	Traitement A.T.G.	65
	1) Introduction	65
	2) Traitement sous hélium	65
	3) Traitement sous air	67
	4) Conclusions	73
II.4	Conclusion: proposition d'un modèle de structure du grain AlN	73

CHAPITRE III : Synthèse de l'AlN par réaction entre AlCl₃ et NH₃

III.1 Considérations théoriques	75
III.1.1 Objectifs du travail	75
III.1.2 Moyens mis en jeu	75
III.1.2.a Réaction chimique en phase gaz (ou CVR)	75
III.1.2.b Montage réactionnel	76
III.1.3 Justification du choix du réactif	76
III.1.3.a D'un point de vue économique	76
III.1.3.b D'un point de vue thermodynamique	77
III.2 Etude expérimentale	79
III.2.1 Premiers essais	79
III.2.1.a Descriptif du montage (schéma CVR1)	79
III.2.1.b Protocole expérimental (étapes de la réaction)	81
III.2.1.c Conditions expérimentales	82
III.2.1.d Bilan des poudres	82
III.2.1.e Analyses physico-chimiques	83
1) analyse par S.P.X. (ou ESCA)	83
2) analyse par D.R.X.	85
III.2.1.f Premières conclusions	86
III.2.2 Seconds essais	87
III.2.2.a Introduction	87
III.2.2.b Nouveau montage (CVR2)	88
1) modifications	88
2) nouveau schéma	89
3) objet des modifications	89
III.2.2.c Conditions expérimentales	91
III.2.2.d Analyses physico-chimiques	92
1) analyse chimique élémentaire	92
2) analyse par D.R.X	93
3) commentaires	94
4) mesure des aires BET - Taille de particules	95
5) analyse par S.P.X.	96

III.2.2.e Conclusions	97
III.2.3 Derniers essais	97
III.2.3.a Introduction	97
III.2.3.b Conditions expérimentales	97
III.2.3.c Bilan des poudres	99
III.2.3.d Analyses physico-chimiques	100
1) analyse chimique élémentaire	100
2) analyse par D.R.X.	101
3) mesure des aires BET	102
4) analyse par microscopie électronique à balayage	102
5) analyse par S.P.X.	107
III.2.3.e Conclusions	109
III.3 Discussion	110
III.3.1 Introduction	110
III.3.2 Réactivité et pureté de AlCl_3	110
III.3.3 Corrosion du montage/Contamination des poudres	111
III.3.4 Discussion des résultats et mécanisme réactionnel	112
III.3.5 Conclusions	121
CONCLUSION GENERALE	122
REFERENCES	125
ANNEXES	132

INTRODUCTION

Dans la stratégie de mise au point de matériaux céramiques de très hautes performances, la maîtrise des procédés de mise en forme et de densification a fait apparaître deux enjeux cruciaux qui sont la qualité et la reproductibilité des poudres utilisées comme matières premières. Ceci a constitué le point de départ d'études, de projets et de recherches: des programmes centrés sur la technologie des poudres à la CEE, ligne de recherche décrite comme "Ultrastructure Processing" aux USA, programme de stimulation du MITI au Japon. En effet, la densification devrait d'autant mieux se faire que les particules de la poudre de départ sont submicroniques. Les imperfections (fissures, défauts, joints de grains imparfaits) sont minimisées lorsque les grains ont tous la même taille, lorsqu'ils ont des compositions identiques et quand ils ne forment pas d'aggrégats ou d'agglomérats (homodispersion). Pour les céramiques à caractère réfractaire marqué (comme l'oxyde de béryllium BeO, l'alumine Al₂O₃ ou encore plus récent, le nitrure d'aluminium AlN etc...) qui sont fortement covalentes, la pureté superficielle des grains est déterminante, sans quoi les liaisons entre grains en sont très affectées.

Il est clair qu'une poudre de céramique destinée à des applications pointues (circuits hybrides de puissance, par exemple) doit être contrôlée parfaitement en composition, taille et forme de particules, état de surface, et disposition spatiale des divers atomes. Ceci est particulièrement vrai pour les nitrures (AlN) très covalents et très sensibles aux impuretés (telles que l'oxygène). Un contrôle est d'autant plus essentiel pour ces céramiques que, vu les problèmes rencontrés jusqu'à présent pour avoir des poudres de départ satisfaisantes, les relations structures-performances sont encore assez inexploitées: c'est donc de l'élaboration de poudres mieux contrôlées que dépendra une évaluation correcte du potentiel réel des céramiques et la stratégie de leur élaboration.

Une recherche a été définie selon trois lignes de développement industriel: 1) procédés de préparation de poudres adaptés aux divers domaines d'applications; 2) procédés de mise en forme et de densification pour les dits domaines; 3) nouveaux produits, à savoir des matériaux en nitrure d'aluminium à usages structuraux et électriques. Ce dernier point est considéré comme particulièrement important par l'industrie de la CEE qui doit déjà faire face à la prédominance du Japon. Ce dernier, avec ses quatre producteurs (SUMITOMO, DENKA, TOYO AI KK et KOSHUHA) détient en effet une capacité de production bien supérieure à la demande locale. De plus, aux USA les produits (AlN et surtout BeO) sont classés stratégiques. En ce qui concerne l'Europe, le handicap de ne

pas être impliquée tant au niveau du marché que de la recherche retarde le développement dans ce domaine. Il y a seulement deux producteurs européens de poudres (ATOCHEM, en France et STARCK, en Allemagne) et apparemment quelques besoins potentiels, mais plutôt que de multiplier les sources de production il paraît plus stratégique de faire un effort de créativité pour améliorer le produit (et donc les performances) et tendre vers de nouvelles applications susceptibles de "consommer du produit". On peut citer quelques chiffres [1]. Le marché de la poudre d'AlN pour l'année 91 a été estimé à 186 tonnes (en production totale) pour une valeur de 11,5 millions de dollars (soit environ 61830 \$/t). De cette quantité produite, 80% sont issus du marché japonais avec le reste partagé entre les Etats-Unis et l'Europe. Pour 1992 on prévoit une production de 205 tonnes pour une valeur de 12,4 millions de dollars (soit environ 60400 \$/t). On estime que la capacité de production mondiale (mise en place en 1991) est au moins égale à 2,5 fois la taille du marché.

L'intérêt est donc porté de plus en plus sur le nitrure d'aluminium qui possède des avantages intéressants par rapport aux autres céramiques concurrentes telles que Al₂O₃, BeO. En effet le développement des circuits intégrés de plus en plus importants, la demande de puissance accrue et enfin les diodes lasers nécessitent de mettre en forme de nouveaux matériaux pour substrats dont une des caractéristiques essentielles est d'avoir une conductivité thermique (λ) élevée, mais aussi un bon coefficient de dilatation thermique.

De ce fait un projet européen a été défini dans le cadre d'un contrat BRITE EURAM (Basic Research in Industrial TEchnologies-EUROpean Research on Advanced Materials) avec les objectifs suivants: 1) cerner les voies de l'élaboration de poudres de nitrure d'aluminium aux propriétés bien contrôlées et modulables en fonction des usages (mécaniques et électriques); 2) mettre en évidence le rôle des caractéristiques des poudres de départ sur leurs performances dans les opérations de mise en forme, de consolidation et de densification; 3) dégager les corrélations entre les caractéristiques de la matière première et les propriétés des céramiques d'AlN densifiées, clé du développement industriel de cette céramique. La bonne marche du projet nécessite le regroupement des connaissances et de l'équipement des différents partenaires regroupés dans ce contrat. Il s'agit des centres techniques de céramiques, le CRIBC (Mons, Belgique) et l'UVHC-CRITT (Maubeuge, France) et de deux laboratoires universitaires, le Laboratoire de Catalyse et de Chimie des Matériaux Divisés de l'UCL (Louvain-La-Neuve, Belgique) et le Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène de l'USTL (Lille, France). Les laboratoires universitaires sont chargés de la synthèse des poudres soit par carbonituration de précurseurs de type oxyde (à l'UCL) soit par réaction chimique en phase vapeur (la CVR) (à l'USTL), ce qui constitue une partie de notre travail. Les centres techniques

doivent procéder à la mise en forme de ces poudres par des traitements de coulage en bande (au CRITT); et à des traitements de densification (au CRIBC) avec les techniques propres de chaque centre. A l'issue de cette procédure les échantillons densifiés peuvent être caractérisés, toujours selon la spécialité de chaque partenaire: le CRIBC pour les propriétés physiques, mécaniques et l'analyse microstructurale; l'UVHC-CRITT pour les propriétés électriques et thermiques; l'UCL et l'USTL pour les propriétés physico-chimiques de surface, l'autre partie de notre étude.

Dans la première partie du travail nous exposerons d'une part les caractéristiques de l'AlN qui permettent d'en faire un matériau de choix pour les céramiques (fabriquées actuellement dans le monde) mais aussi nous étudierons les différentes méthodes d'élaboration de la poudre. Il existe effectivement beaucoup de voies de synthèses, mais à cause des coûts élevés de fabrication, peu d'entre elles sont utilisées par les industriels. Dans une seconde partie, il nous a paru intéressant d'étudier la composition en surface, ainsi que la réactivité des différentes poudres commerciales, afin de mieux évaluer leur comportement vis à vis des opérations de mise en forme comme le coulage en bande mais aussi vis à vis de l'environnement (exposition à l'air). Enfin, dans une dernière partie, nous avons essayé de mettre au point un dispositif expérimental permettant de synthétiser du nitrure d'aluminium submicronique, de faible aire spécifique et de distribution de particules homogènes et homodisperses à partir de deux réactifs gazeux. L'objectif final est, en effet, de les caractériser par différentes techniques physico-chimiques telles que les techniques de surface (la spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X, ou S.P.X.) et les techniques d'analyse de la composition massique (la diffraction des rayons X, ou D.R.X.; la microscopie électronique à balayage, ou M.E.B.) pour les comparer aux poudres commerciales.

PARTIE I

Analyse bibliographique relative au nitrure d'aluminium

I.1) Propriétés caractéristiques de l'AlN

I.1.1) Généralités

La géométrie de la maille du nitrure d'aluminium (de stoechiométrie globale AlN) est hexagonale et appartient au groupe d'espace $P6_3mc$. Les paramètres de la maille à température ambiante sont $a = 311,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$ m et $c = 498,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}$ m (cf. **Figure I.1**, [2a]). AlN contient des liaisons à caractère covalent, un coefficient d'expansion thermique faible, une haute stabilité thermique et une bonne résistance aux chocs thermiques. Sous forme de poudre il peut être blanc, beige, bleu ou gris (selon sa pureté). Son point de fusion est 2523 K environ (il peut atteindre 3033 K sous 10 MPa). Sa masse volumique théorique est $3,26 \cdot 10^3$ kg.m⁻³. Et enfin les caractéristiques essentielles qui le rendent attrayant pour les applications sont sa conductivité thermique (λ) et sa résistivité électrique. Dans le **tableau I.1** sont regroupées les différentes caractéristiques des différentes céramiques qui se trouvent actuellement sur le marché et qui sont utilisées pour les mêmes applications que l'AlN en électronique ou microélectronique. Ces applications se situent dans le domaine des circuits hybrides réalisés sur des substrats isolants d'alumine, de nitrure d'aluminium et d'oxyde de béryllium (BeO).

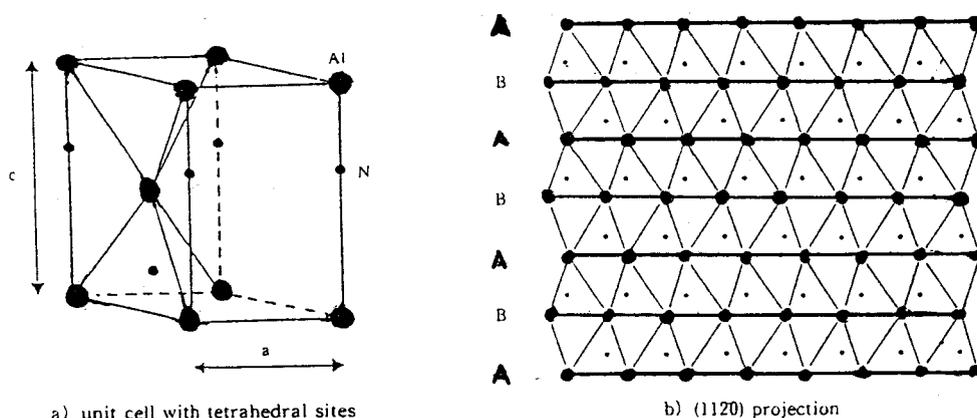


Figure I.1: Structure de l'AlN wurtzite.[2a]

Tableau I.1: Comparaison des propriétés de l'AlN avec d'autres céramiques concurrentes. [1c]

Propriétés	unités	AlN	Al ₂ O ₃	BeO	SiC	Si ₃ N ₄
Conductivité Therm. à T° amb. (λ)	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	110-170	10-35	150-250	90	10-40
Coeff. Dilat. de 293 à 373K	10 ⁻⁶ K ⁻¹	2,65	5,50	5,40	3,13	3,10
Résistivité Electrique	$\Omega \cdot m$	4.10 ⁹	10 ¹²	10 ¹²	> 5.10 ⁻²	10 ⁷
Masse volumique	10 ³ kg.m ⁻³	3,26	3,9	2,9	3,2	3,3

Seuls SiC et AlN présentent des coefficients de dilatation proches de celui de Si dans la gamme de températures de 273 à 373 K. Mais SiC a une très faible résistivité électrique alors qu'AlN a une valeur du même ordre de grandeur que celle de Al₂O₃. En résumé, la résistivité électrique et la conductivité thermique élevées font de l'AlN un très bon isolant électrique et un très bon conducteur de chaleur. La dualité de ces propriétés rend ce composé très attractif pour des usages électriques avec dissipation notable d'énergie. De plus il a une bonne résistance aux chocs thermiques ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et ne présente aucune toxicité contrairement à BeO.

Par conséquent, la conception de "boîtiers" électroniques de haute performance et de haute densité de composants avec des substrats d'AlN permettra:

- la connexion de plusieurs composants sur le même substrat en AlN qui est un bon isolant électrique;
- l'évacuation de la chaleur produite par le circuit préservant ainsi les composants électroniques car AlN est un bon conducteur thermique;
- une bonne tenue mécanique à froid et à chaud laissant envisager des applications thermomécaniques possibles car AlN a une bonne résistance aux chocs thermiques.

Mais certains problèmes se posent pour l'utilisation du nitrure d'aluminium dont la conductivité thermique peut varier selon certains paramètres. En effet, à 300 K la valeur théorique de la conductivité thermique λ est 320 W.m⁻¹.K⁻¹ mais celle-ci peut évoluer en fonction de la pureté et de la densité de l'échantillon d'AlN considéré. En effet λ est très sensible à l'oxygène, à température ambiante la valeur passe de 320 W.m⁻¹.K⁻¹ [2a] pour une

poudre pure, à $50 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour une poudre contenant 2×10^{27} atomes d'oxygène par m^3 comparés à $47,7.10^{27}$ motifs d'AlN par m^3 dans une poudre pure [2-5]. Donc l'impureté "oxygène" ainsi que les impuretés métalliques [7,8] contribuent fortement à baisser la valeur de la conductivité thermique [2a,6,9].

De plus les propriétés finales des substrats d'AlN vont dépendre fortement de la résistance chimique de la poudre AlN. Il semble donc important de connaître les mécanismes de transformation de l'AlN en présence d'eau vapeur ou d'oxygène dans des réactions d'hydrolyse et d'oxydation du nitrure d'aluminium pouvant conduire à la formation d'alumine et de composés hydratés tels que $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Par la suite nous étudierons de façon plus détaillée les mécanismes de ce type de réactions; ainsi que les sources de contamination du nitrure d'aluminium par l'oxygène.

I.1.2) Conductivité thermique

Nous avons cité précédemment que la conductivité thermique dépendait de la présence d'oxygène, d'impuretés métalliques [7]; elle dépend également de la température d'utilisation des substrats [15], et de la microstructure [13,14,16,17,18] qui est aussi liée à la teneur en oxygène.

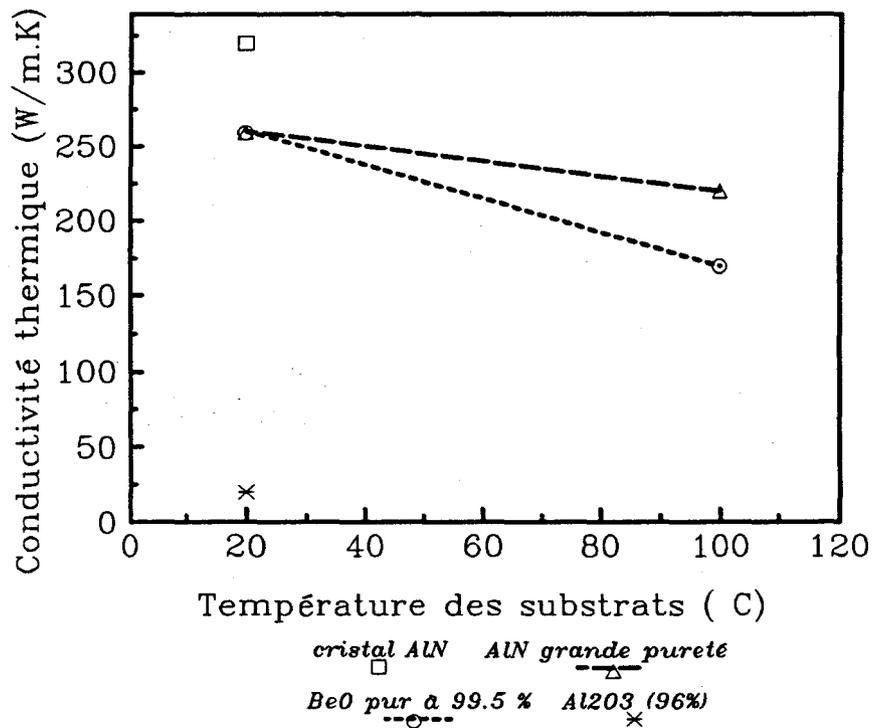
La conductivité thermique est le fait d'une propagation de phonons à travers la matrice AlN, dont le libre parcours moyen sera d'autant plus perturbé qu'il y aura d'imperfections dans la structure du nitrure d'aluminium (impuretés métalliques, oxygène, défauts et dislocation).

1) Evolution en fonction des impuretés métalliques

Kuramoto et coll. [7] ont montré par exemple que λ passe de $140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour AlN non dopé à 105, 114 et $122 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ s'il est dopé par les ajouts de 200 ppm de Si, Fe et Mg respectivement.

2) Evolution en fonction de la température

Sur la figure suivante nous avons l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température des substrats (cf. Figure I.2)



**Figure I.2: évolution de λ de divers substrats
 en fonction de la température. [15]**

Sur cette courbe, nous constatons que la conductivité thermique de l'oxyde de béryllium (pur à 99,5%) décroît plus vite que celle du nitrure d'aluminium (de grande pureté) entre la température ambiante et 100°C. A température ambiante, la conductivité thermique d'un monocristal d'AlN est très nettement supérieure ($320 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) à celle d'une alumine pure à 96% ($20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ainsi la valeur de λ de l'AlN se comporte mieux, en fonction de la température, que celle des substrats les plus couramment employés dans l'industrie de l'électronique.

3) Evolution en fonction de l'oxygène :

D'où vient-il ?

---> L'oxygène peut venir du procédé de synthèse de la poudre d'AlN. Par exemple, lors de la nitruration directe de l'aluminium métal, l'oxygène peut être présent (en quantité très faible: quelques ppm) dans le réactif Al comme impureté. Autre exemple, lorsque que l'on fait la réduction carbothermique de l'alumine, celle-ci peut ne pas être complètement convertie d'où la présence d'oxygène.

---> L'oxygène peut venir du processus qui consiste à transformer l'AlN brute (ou crue) en poudre finie c'est à dire broyée et frittée. Il peut provenir soit de l'appareillage soit des produits (liants, dispersants et ajouts de frittage).

---> L'oxygène peut provenir également d'une oxydation en surface due à l'exposition à l'air.

Comment s'insère-t-il ?

---> Slack [2a], le premier, a élaboré un modèle concernant le positionnement de l'oxygène dans la structure AlN. Il a émis l'hypothèse qu'un atome O se substituait à un atome N avec création d'une lacune sur un site Al. En fait en considérant la couche d'Al₂O₃ formée à la surface de l'AlN, celle-ci serait dissoute selon la réaction suivante:



où O_N est un oxygène qui se substitue à un azote,
où V_{Al} est une vacance créée par un aluminium,
où Al_{Al} est la conséquence du départ d'un aluminium.

Nous montrons dans la réaction (1) la formation d'une vacance sur un site de l'aluminium. En fait, lors de ce phénomène une molécule de formule Al_{0,67}O se substitue pour une molécule d'AlN.

Harris et coll. [2b] ont repris le modèle de Slack en utilisant comme technique, la spectroscopie de photoluminescence qui permet de quantifier le nombre d'atomes d'oxygène présents dans un matériau en l'occurrence la matrice AlN. Ils ont combiné cette technique à celle de mesure de conductivité thermique et à la diffraction des RX qui détermine les paramètres de la maille. Ainsi ils ont montré que (i) à faible teneur en O, le défaut créé par l'oxygène consiste en une substitution d'un site N par O (O_N) et en une vacance d'Al, V_{Al} (telle que O_N/V_{Al} = 3), comme cela a été précédemment montré par Slack; (ii) pour une concentration en O proche de 0,75% atomique (nommée concentration critique en O ou

[O]^{*}), une transition apparaît lors de la création de défaut; et enfin (iii) pour des teneurs en O supérieures à cette teneur critique, un nouveau type de défauts dûs à l'O est basé sur le fait que des Al sont reliés entre eux sous forme d'octaèdres (cf. figure I.5).

Dans la figure suivante (figure I.3) est représentée, pour des échantillons d'AlN dont λ varie entre 60 et 275 W.m⁻¹.K⁻¹, la corrélation qui existe entre l'intensité de luminescence et la valeur de la conductivité thermique en fonction de la position du pic de luminescence (donc de la concentration en O). Les remarques importantes de cette figure sont, d'une part, la croissance très faible et linéaire de la luminescence (position de son pic, en fait) avec la diminution de λ linéaire également (et donc avec l'augmentation de la teneur en O) jusqu'à une valeur proche de 143 W.m⁻¹.K⁻¹; d'autre part, après une croissance très rapide de cette luminescence nous assistons à une chute brutale de la conductivité thermique.

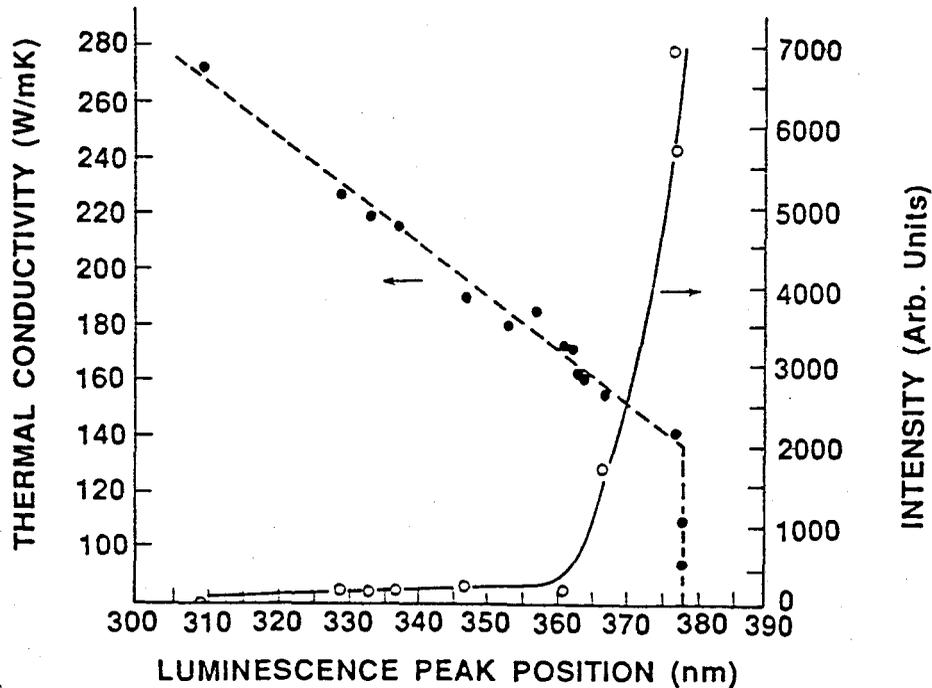


Figure I.3: conductivité thermique (O) et intensité de luminescence (O) en fonction de la position du pic de luminescence pour des échantillons d'AlN dont $60 \leq \lambda \leq 275$ W.m⁻¹.K⁻¹. [2b]

Dans la figure suivante (cf. **figure I.4**) nous constatons aussi un lien entre le volume de la maille d'AlN et la conductivité thermique. Il y a dans un premier temps une contraction de cette maille quand la valeur de λ augmente jusqu'à une valeur proche de $140 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, puis un minimum apparaît pour une conductivité thermique comprise entre 110 et $160 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ suivi enfin d'une réaugmentation du volume de la maille. Ceci montre que la manière avec laquelle la maille d'AlN "loge" l'oxygène, passe par une transition dans la région $[110-160] \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Des travaux antérieurs [2a, 24] ont permis d'établir quelle était cette concentration critique en oxygène ($[\text{O}]^*$) pour laquelle il y a cette transition entre la contraction et la redilatation du volume de la maille. Cette teneur a été évaluée à $0,75\%$ atomique.

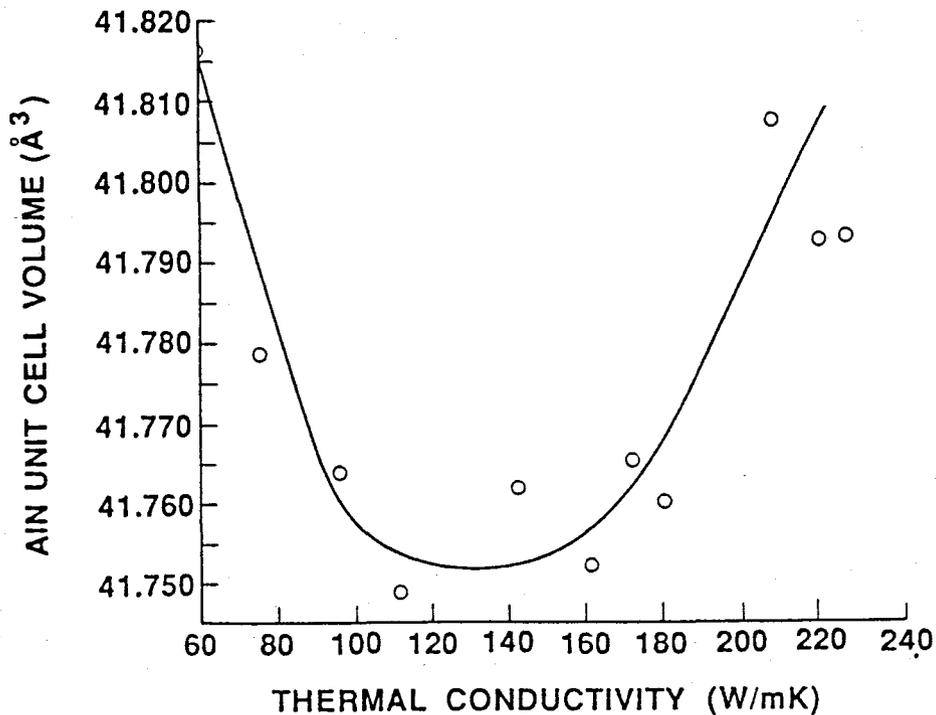


Figure I.4: Volume de la maille AlN, déterminé par diffraction des RX, en fonction de la conductivité thermique d'un échantillon. [2b]

La séquence qui traduit la formation des imperfections par O est représentée à travers le modèle suivant (cf. **figure I.5**). Cette formation débute par la création d'une vacance d'un

Al isolé à côté de la substitution par un atome d'O d'un atome N ($V_{Al} + O_N$) (cf. figure I.5.a) avec en plus une interaction de type Coulomb: ceci est un défaut attribuable à la région I. Dès que le potentiel chimique de O dans AlN est supérieur à celui de O^* , alors deux défauts adjacents (de ce type) se combinent pour former un seul défaut octaédrique et alors deux vacances disparaissent (cf. figure I.5.b). Ce regroupement privilégié d'atomes d'O autour des vacances Al (en fonction des atomes N) est compatible avec une plus grande électronégativité de O si on compare à l'azote et à la nature des charges des vacances d'Al à l'intérieur de la matrice AlN. A de plus fortes concentrations en O, ces groupes isolés de forme octaédrique peuvent s'étendre. (comme des défauts de type IDBS). Un tel exemple est montré dans la figure I.5.c.

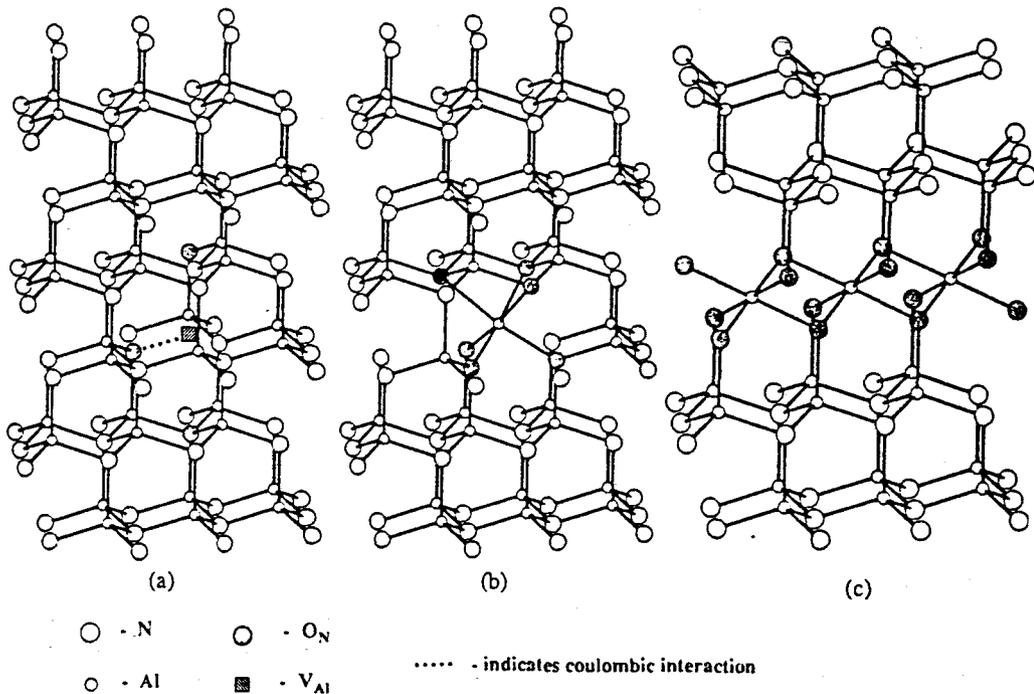


Figure I.5: représentation schématique de l'évolution du défaut relatif à O dans AlN, en fonction du potentiel chimique de O; (a) défaut de région I ($\mu_O < \mu_O^*$), vacance d'Al isolée avec O associé; (b) défaut de région II ($\mu_O > \mu_O^*$), Al liés en octaèdre relié à O; et (c) défaut étendu ($\mu_O \gg \mu_O^*$), liaison de domaine d'inversion avec Al en octaèdre relié à O. [2b]

On peut signaler également que la formation en surface de l' Al_2O_3 , comme couche isolante électrique peut aussi influencer la conductivité thermique. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

4) Evolution en fonction de la microstructure :

L'oxygène n'a pas qu'un rôle néfaste sur la conductivité thermique λ , il peut également jouer un rôle déterminant lors de l'étape de frittage du nitrure d'aluminium.

Certains auteurs [19] ont mis en évidence la corrélation entre la microstructure et la conductivité thermique du nitrure d'aluminium en étudiant des poudres avec des densités, des tailles de particules et des concentrations d'oxygène différentes. Une évolution différente de la valeur de λ a été observée selon la température du frittage. D'autres auteurs [20] ont montré qu'une poudre qui contient 2% massique d'oxygène est plus difficile à fritter qu'une poudre en contenant 3%. On constate qu'il y a une certaine contradiction avec la théorie de Slack. En fait λ est fortement affectée par l'existence d'impuretés (métalliques ou non) mais aussi et surtout, par les défauts (création de lacunes) et par les pores. Pour remédier à ce problème, il est nécessaire d'avoir une poudre d' AlN très pure, c'est à dire exempte de calcium, magnésium, silicium et oxygène, et de réaliser des céramiques d' AlN de haute densité. Or la théorie de Slack a établi qu'un atome d'oxygène se fixe dans AlN en se substituant à un atome d'azote ce qui entraîne la chute de λ , d'un autre côté un atome d'oxygène s'adsorbe en surface en se combinant avec l'aluminium pour former de l'alumine Al_2O_3 (cf § I.1.3.b) qui, associée à d'autres oxydes à point de fusion bas, peut aider les dopants au frittage (formation des différentes phases oxydes).

Ceci va permettre de réaliser facilement la densification du nitrure d'aluminium avec l'aide d'additifs tels que les oxydes alcalino-terreux, les oxydes de terre rare ou les mélanges d'oxydes [12-14, 16-18, 21-28]. En effet la liaison Al-N très covalente sera rompue moins facilement que la liaison Al-O d'où une réaction préférentielle entre l' Al_2O_3 et l'oxyde. Une grande variété d'ajouts a été employée mais la plupart des travaux se sont orientés sur l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) et l'oxyde de calcium (CaO).

Certains auteurs [16,18] ont étudié de façon plus spécifique le mécanisme de formation des phases secondaires (que l'on nommera phases II) disposées entre les grains (phases intergranulaires). Un modèle de frittage [18] concernant la microstructure de l' AlN montre

selon le type de l'ajout (Y_2O_3 , CaO et CaF_2) une répartition différente de la phase II au niveau du joint de grain. (cf. figure I.6, [18]). La meilleure valeur de λ a été obtenue avec l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .

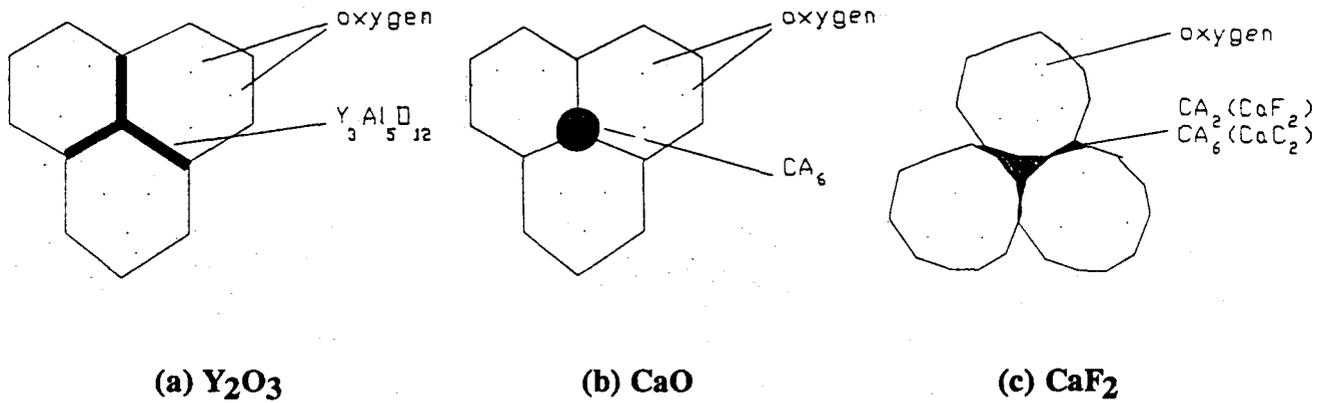


Figure I.6: Modèle du frittage au niveau de la microstructure des céramiques AlN, avec présence de l'impureté oxygène dans les trois cas.[18]

De même, Cutler et coll. [14] ont montré que la conductivité thermique dépendait non seulement des conductivités thermiques de chaque phase mais aussi de leur distribution ce qui rejoint le modèle développé dans la référence 18. En effet, si les valeurs λ de chaque phase sont très différentes les unes des autres, la répartition de(s) phase(s) secondaire(s) de conductivité la plus basse est importante (étape limitante). Par exemple, si la phase II isole complètement la phase AlN ayant une valeur λ élevée (cas d'une phase AlN non contigüe), λ chute de manière dramatique. Si la phase de conductivité élevée (phase AlN en l'occurrence) est contigüe, l'effet de la phase II n'est pas déterminant.

L'équation suivante décrit le comportement de la conduction thermique dans le cas où les phases sont contigües:

$$k \# k_m (1 - V_v) + k_{gb} \cdot V_v \quad (2)$$

où k_m et k_{gb} sont les conductivités thermiques de la matrice d'AlN et de la phase II, respectivement, et V_v le volume fractionnaire de la phase II. Cette équation permet d'établir qu'une conductivité élevée peut être atteinte en dépit de la présence d'une phase II de faible conductivité il suffit pour cela que $k_{gb} \ll k_m$ et alors $k \# k_m (1 - V_v)$.

Une autre approche consiste à étudier l'influence du rapport Y/Al sur la conductivité thermique. En effet, certains auteurs [14,16] ont constaté que la valeur λ de l'AlN augmentait avec la teneur en Y_2O_3 (en considérant que le volume fractionnaire de la phase II restait petit). En effet, l'oxygène a un rôle de capteur au niveau du joint de grain et ceci permet la formation des phases intergranulaires aussi longtemps qu'il y aura de l'oxygène à l'intérieur du grain.

Dans ces conditions le rôle de l'oxygène, comme impureté, est moins important [2a] et donc la barrière thermique est réduite à l'intérieur du grain et la probabilité de disperser les phonons devient plus faible.

En conclusion, la conductivité thermique de l'AlN est d'autant meilleure que la densité de la céramique est proche de la densité théorique ($3,26 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$). En effet, nous avons observé précédemment [2a] que c'était la propagation de phonons qui était à l'origine du mécanisme de λ . Et nous avons constaté que AlN n'était pas dense à cause des imperfections (défauts, lacunes, phase non contigüe). Or les ajouts de frittage jouent un rôle prépondérant dans la densification. Donc il est important d'optimiser les conditions de frittage, notamment la température et l'atmosphère sous laquelle ce processus est mené, ainsi que le choix et la teneur de l'additif.

I.1.3) Réactivité de AlN

I.1.3.a) Introduction

A température ambiante l'AlN est sensible à l'air comme Al métal. Tous les deux réagissent à l'humidité et/ou l'oxygène de l'air pour former en surface une couche d'oxyde d'aluminium (couche de passivation). Cette couche est protectrice et empêche toute autre oxydation. Pour l'AlN l'épaisseur de cette couche est évaluée aux alentours de 50-100 Å [8] et se forme en un jour à température ambiante. L'AlN (sous forme de substrat) a été également mis en présence de vapeur d'eau [30] à 394 K sous une pression de 2 kg.cm^{-2} ce qui a fait augmenter très vite sa masse pour atteindre un régime stationnaire de $160 \mu\text{g.cm}^{-2}$ qui s'est établi en moins de 24h.

D'un point de vue industriel la couche d'oxyde qui grandit thermiquement sur le substrat d'AlN est très utile car elle permet d'améliorer le pouvoir l'adhésion des films de cuivre [30,40] déposés sur les substrats d'AlN. Dans la figure suivante sont représentées de manière schématique les structures des liaisons (a) des substrats DBC et (b) des substrats de films minces de Cu. Les substrats DBC ("Direct-Bond Copper") sont principalement utilisés pour des applications de hautes puissances telles que des amplificateurs de puissances micro-onde et audio. (figure I.7, [30]). Les substrats de films minces de Cu sont utilisés pour des modules linéaires et digitaux tels que les modules d'amplificateur de puissance à haute fréquence.

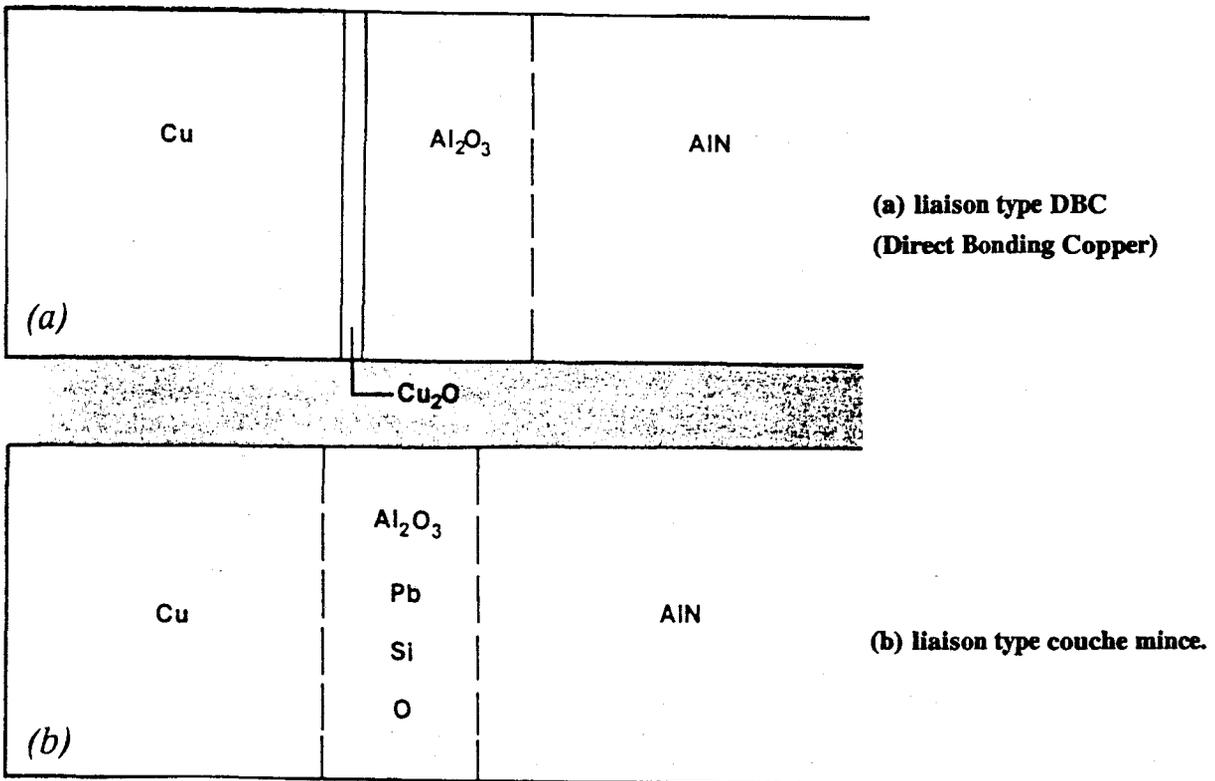


Figure I.7: Structure schématique de la liaison substrat AlN-cuivre [30].

A travers la littérature [32-35], la phase qui constitue la couche mince en surface (de type alumine ou oxynitride d'aluminium) de l'AlN n'est pas détectée par diffraction des rayons X (ou D.R.X.) mais par infrarouge (ou I.R.) [36], par résonance magnétique nucléaire (ou R.M.N.) [37] et par spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (ou S.P.X.) [32-35,41].

Les réactions liées à la forte réactivité de l'AlN sont en fait la transformation, en présence d'air sec, de l'AlN en Al_2O_3 , avec cependant un composé intermédiaire qui est l'oxynitride d'aluminium AlON (cf. figure I.8); et l'hydrolyse, en présence d'humidité, qui transforme l'AlN en $\text{Al}(\text{OH})_3$.

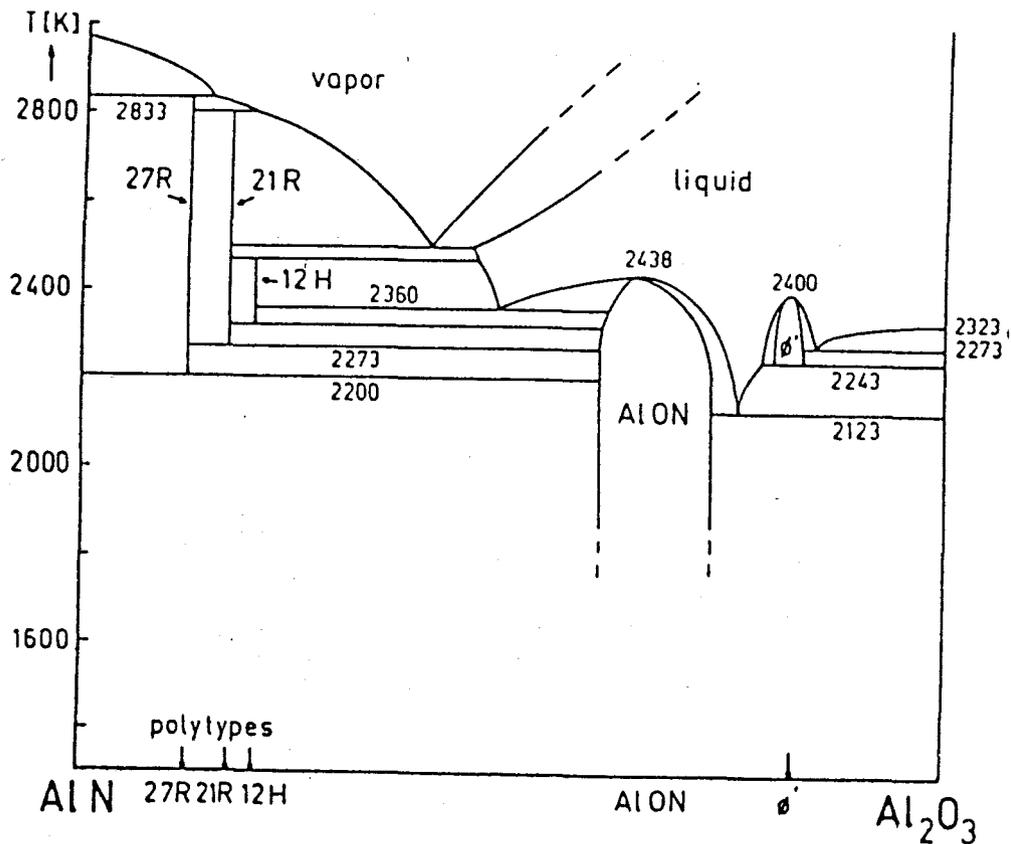
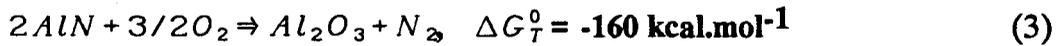


Figure I.8: Diagramme de phase AlN-AlON-Al₂O₃. [151]

I.1.3.b) Transformation de l'AlN en présence d'O₂

Le nitrure d'aluminium en contact avec l'air sec (O₂) peut donner 3 types de réactions, dont nous considérons la température de réaction à 1373K.



Mais d'un point de vue thermodynamique [38], la réaction (3) est la plus probable car $|\Delta G_T^0|(3) > |\Delta G_T^0|(4) > |\Delta G_T^0|(5)$ avec $\Delta G_T^0(3) < 0$. Cette réaction de transformation a fait l'objet de travaux sur la cinétique [39,41,44-45], ou sur le mécanisme [32-34,41-43].

Selon le cas, différentes techniques d'analyse sont utilisées. Par exemple, l'analyse thermogravimétrique (ou A.T.G.) permet de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du temps et de la température de traitement sous atmosphère contrôlée. Les techniques S.P.X., Auger (S.E.A. ou spectroscopie des électrons Auger) et D.R.X. permettent de suivre l'évolution des composés à partir du stade initial jusqu'à la fin du processus de transformation avec la formation de composés intermédiaires.

Par exemple, Katnani et coll. [41] ont combiné les techniques S.P.X. et A.T.G. (Analyse thermogravimétrique), en fait très complémentaires l'une de l'autre comme nous le verrons au paragraphe II.3.4. Par A.T.G., aucune augmentation de la masse de l'échantillon n'apparaît jusque 973 K, ce qui ne signifie pas forcément que la poudre d'AlN est inerte. Il suffit d'observer l'analyse du même processus par S.P.X. (figure I.9, [41]) où nous distinguons le début d'une décomposition du pic N1s dès 973 K, phénomène que nous retrouvons dans nos travaux (§II.3.4.b).

Au dessus de 973 K nous distinguons deux zones:

* La première consiste en une croissance linéaire de la masse avec le temps (mesure A.T.G.) et en la présence d'un intermédiaire oxyde (détecté par S.P.X.). L'évolution chimique de l'espèce N ($E_L = 398,4 \text{ eV}$ passe à $405,1 \text{ eV}$) suggère qu'une telle transformation passe par la formation d'un état d'oxydation intermédiaire.

* La seconde zone débute quand la masse de la poudre a augmenté de 6%, cette teneur est attribuée à la complète formation de la couche d'oxyde qui joue le rôle de film protecteur empêchant ou du moins limitant fortement la réaction. D'ailleurs la vitesse de transformation ralentit et devient non linéaire; cela est dû à un phénomène de diffusion contrôlée. En fait

le gain en masse qui est proportionnel à l'épaisseur de la couche oxyde dépend de la racine carrée du temps. Cette relation est typique d'une "oxydation" (transformation) contrôlée par une diffusion.

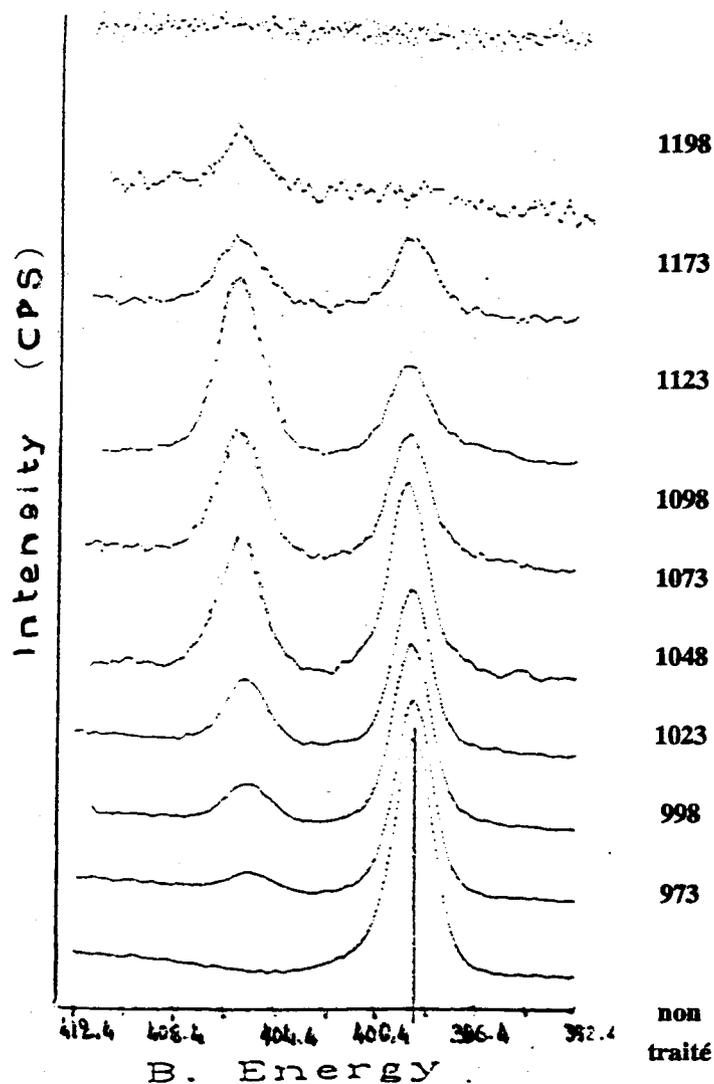


Figure I.9: Spectre SPX de la raie N1s obtenu à partir d'une poudre AlN traitée et non traitée. L'échelle d'intensité ne reflète pas les variations d'intensité de N1s pour les différentes températures, mais elle a été choisie pour mettre en relief l'intensité de chaque spectre. Notons qu'en dessous de 973 K, la raie N1s ne montre qu'un seul pic attribuable à AlN. Aux températures supérieures un autre pic apparaît à une énergie de liaison plus élevée, pic que l'on attribue à des oxy-nitrures.[41]

En résumé des travaux de Katnani [41], la 1^{ère} étape d'oxydation est régie par une réaction en surface alors que la 2nde étape l'est par une étape de diffusion.

D'après Ohuchi [42], il existe une étape supplémentaire précédant la réaction d'oxydation en surface, qui est l'incorporation et la dissolution de l'oxygène dans la masse d'AlN.

L'aire spécifique paraît être un facteur qui influence la cinétique de la transformation. Ainsi M.Billy [44] fait l'hypothèse que l'aire augmente jusqu'à ce que le degré d'avancement de la réaction de transformation α atteigne la valeur 0,2, au-delà la valeur de l'aire redécroit. Cette augmentation de l'aire spécifique serait le fait d'une accentuation des aspérités et de la formation de dendrites (stade de formation de AlON). Ensuite la réduction de l'aire correspondrait à un colmatage ou à un remplissage des pores par l'alumine formée (étape de diffusion) et non d'un accolement ou frittage des grains.

En conclusion, la réaction de transformation (ou réaction d'"oxydation") se compose de trois étapes:

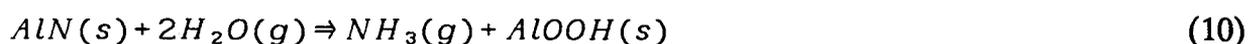
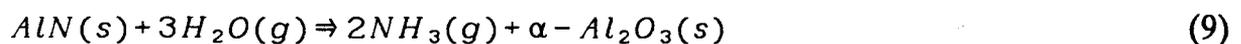
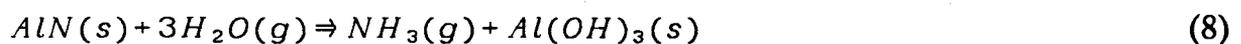
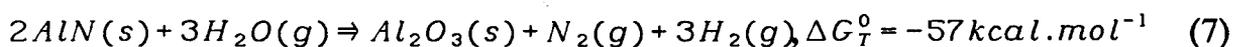
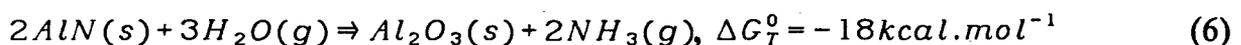
- 1) l'incorporation de l'oxygène dans la masse d'AlN;
- 2) la réaction en surface qui produit le composé intermédiaire AlON;
- 3) la diffusion de l'oxygène qui crée la couche mince Al_2O_3 .

Cette couche fait office de film protecteur et empêche toute réaction de continuer. Du point de vue de l'industrie des substrats, cette couche de protection joue un rôle essentiel au niveau du collage des plaques de cuivre ou d'or car Al_2O_3 permet la formation de l'oxyde de cuivre Cu_2O [30] à l'interface Cu/AlN (cf. figure I.7).

I.1.3.c) Hydrolyse de AlN

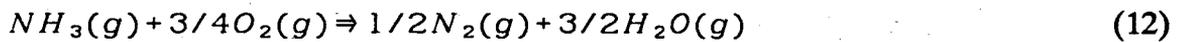
Le nitrure d'aluminium en contact avec de l'air humide a tendance à se décomposer pour donner notamment des composés de type boehmite et bayérite. Les réactions possibles sont les suivantes:

(en considérant 1373 K comme température de réaction)



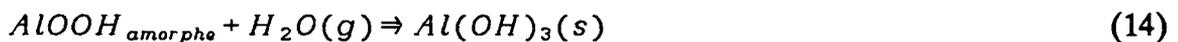
D'un point de vue thermodynamique la réaction (7) est plus facile à se réaliser que la réaction (6) ($|\Delta G_T^0| (7) > |\Delta G_T^0| (6)$, avec $\Delta G_T^0 < 0$) [38]. Cependant une étude a permis d'identifier la formation de $Al(OH)_3$ à 373 K [46] alors qu'à température ambiante l'AlN

n'est pas vraiment sensible à l'humidité de l'air [43] et qu'à 373 K nous aurions plutôt la réaction (10). C'est seulement à partir de 1273 K qu'une phase de type AlON est détectée par R.H.E.E.D. (Reflection of High-Energy Electron Diffraction) (rien n'est détecté par diffraction des RX) et à partir de 1473 K que $\alpha - Al_2O_3$ apparaît en D.R.X.. Bhat et coll. [45] considèrent dans un premier temps que la poudre AlN s'hydrolyse selon la réaction (6). Mais, en présence d'eau, selon que nous ayons de l'oxygène ou de l'azote en plus, NH_3 se décompose selon les deux réactions suivantes:



Et alors dans le cas où l'on a de l'azote en plus, la décomposition de NH_3 nous ramène à la réaction (7).

De même, Bowen et coll. [48] ont montré que, si AlN se trouve en excès d'eau à température ambiante, il réagit au départ en donnant une couche amorphe de stoechiométrie proche de AlOOH selon la réaction (10). Après environ 16h ceci se transforme en une phase cristalline hydroxyde de type bayérite ($Al(OH)_3$) selon le mécanisme suivant:



Ce qui ramène à la réaction (8) et ce qui confirme des résultats antérieurs [49].

En conclusion, l'AlN exposé à un environnement humide donne lieu à deux réactions (7) et (8) si nous nous trouvons en excès d'eau. La formation de la couche protectrice $\alpha - Al_2O_3$ en surface de AlN empêche toute dégradation supplémentaire due à la présence de l'humidité dans l'air. La surface oxydée permet d'améliorer le pouvoir d'adhérence de AlN (substrat) sur les autres matériaux utilisés dans l'électronique comme le cuivre avec lequel Al_2O_3 forme une couche de Cu_2O intermédiaire [30]. Tout ceci remet en cause l'importance du conditionnement de la poudre AlN lors du stockage.

I.1.4) Frittage et densification de AlN

Comme Si_3N_4 , AlN n'est pas facile à fritter. Alors trois solutions sont proposées pour accélérer la cinétique de densification:

- (i) l'utilisation de poudres d'AlN, d'aire spécifique élevée [56,57], favorise la diffusion à la surface des grains et le long des joints de grains;
- (ii) l'utilisation d'aides au frittage qui mènent à la formation de phases liquides; en particulier, des eutectiques peuvent se former à partir de réactions entre l'AlN et les ajouts, ou entre la couche d' Al_2O_3 en surface des grains d'AlN et ces ajouts; les ajouts de frittage les plus usuels étant l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 [18,21,27,55,58-60] et l'oxyde de calcium CaO [18,21,52,55,61-63].
- (iii) l'utilisation du pressage à chaud ou du pressage isostatique à chaud (que l'on nomme HIP) [23], qui apporte une énergie externe pour la densification.

L'étude ne sera pas portée sur le premier point (i) étant donné le peu de références; et aussi parce que nous nous sommes tournés de préférence vers les poudres de faible aire spécifique. Il sera donc question des points (ii) et (iii) qui ont fait l'objet de la plupart des travaux sur la densification.

L'usage de techniques de densifications conventionnelles ou "sans pressage" (que l'on nomme aussi frittage naturel) n'a pas permis d'avoir de l'AlN très densifié (porosité résiduelle < 30%) [52,53]. Même si les grains d'AlN sont très fins cela n'a pas permis d'avoir aussi une densité supérieure à 85%. Le frittage naturel ne semble pas approprié au nitrure d'aluminium, de nature très covalente. C'est pourquoi l'usage d'ajouts de type oxydes réfractaires est préférable.

Les travaux de Yefsah et Billy [52] ont établi que CaO est le plus efficace des densificateurs, même pour des teneurs inférieures à 1% dans le cas où les particules d'AlN sont de diamètre tel que $\phi < 20\mu\text{m}$. Une analyse au M.E.B. confirme l'existence de phases liquides aux joints de grains au dessus de 1973 K. L'analyse par D.R.X. révèle la nature de ces phases qui sont le CA_2 (ou $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) et le C_3A_5 (ou $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$). La formation de ces aluminates provient soit de la réaction entre CaO et la couche superficielle d'alumine; soit de la réduction de CaO par le métal issu de la décomposition partielle de AlN suivie d'une réaction entre l'alumine ainsi formée et CaO en excès à chaque joint de grain. Le frittage avec les autres oxydes Y_2O_3 , CeO_2 ou ZrO_2 suit le même mécanisme.

Certains auteurs ont cherché à diminuer les températures de frittage [62] à partir d'oxydes d'Al, de Si et de Ca. Le carbonate de calcium CaCO_3 et le système $3\text{CaO}-3\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ sont très efficaces car pour un ajout de 0,5% massique et une température de frittage inférieure à 1923 K ils ont permis d'avoir des substrats frittés ne présentant plus de porosité ouverte.

Selon Raghavan [21] le frittage sans charge (ou frittage naturel) avec le mélange 1,5% $\text{CaO}-1,5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ fritte l'AlN jusqu'à une valeur très proche de la densité théorique. Cependant il observe, grâce à la mesure de la diffusivité thermique, que l'oxyde d'yttrium a un pouvoir de frittage supérieur à l'oxyde de calcium. Ces observations sont en désaccord avec celles de Billy et coll. [52].

Nous allons expliquer de manière succincte les avantages du pressage à chaud (HIP) par rapport au frittage sans pressage avec ajout (ou frittage naturel):

- à teneur égale en ajout, à température et durée de frittage égales, une poudre d'AlN pressée à chaud a une porosité inférieure à 1% alors qu'une poudre n'ayant subi aucun pressage a une porosité résiduelle supérieure à 10%.

- une poudre commerciale peut être densifiée sans autre aide de frittage que l'oxygène d'impureté (2-3% massique).

En conclusion, lorsque les paramètres de densification sont optimisés, nous pouvons envisager de tester la résistance à l'air et à la température c'est à dire dans les conditions d'utilisation des substrats, de l'échantillon d'AlN densifié.

De plus, la réussite dans la fabrication des céramiques *transparentes* d'AlN montre l'importance des caractéristiques de la poudre de départ. Définissons ce qu'est une céramique transparente. Une céramique est d'autant plus transparente que sa transmittance est élevée dans la gamme de longueur d'onde qui correspond à l'infra-rouge ($\lambda > 4\mu m$). D'après Kuramoto [40], une faible addition d'un ajout approprié (tels que CaO et Y_2O_3) peut améliorer la transparence de l'AlN fritté. Ceci serait lié à la disparition des micropores dans les échantillons frittés.

Enfin, la densification et la pureté de la poudre initiale sont les facteurs essentiels dans la production de céramiques transparentes non-oxydes.

I.2) Les méthodes de synthèse de l'AlN

I.2.1) Introduction

Le but de cette étude bibliographique est de mieux cerner les différentes voies de synthèse du nitrure d'aluminium afin d'évaluer laquelle est la meilleure tant au niveau du rendement et du prix que de la pureté. Cependant un classement des différentes méthodes peut présenter quelques ambiguïtés. Par exemple, nous aurions pu choisir de les classer selon la nature des phases en présence lors de la réaction (réactions en phase solide, gaz ou liquide). Ainsi, nous aurions pu distinguer trois groupes:

(A) Réactions en phase solide ou liquide

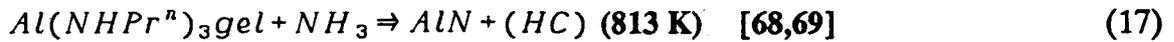
Ces réactions peuvent utiliser des composés tels que les composés organométalliques (sous forme liquide) ou des halogénures de métaux de transition lors de réactions de métathèse, qui sont des réactions en phase solide. Ces réactions présentent l'avantage d'employer un dispositif expérimental simple mais l'inconvénient d'utiliser peu de paramètres expérimentaux (température de la réaction et débit du gaz porteur); d'où une difficulté à trouver un lien entre les conditions réactionnelles et les propriétés du produit. Enfin, une réaction en phase solide peut présenter un taux de rendement assez faible (à cause de phénomènes de diffusion).



où $Al(NH_2)NH$ est issu du polymère $(Al(NH_2)NH)_n$, une amine-imine d'aluminium.

(B) Réactions en phases solide-gaz

Ces réactions présentent l'avantage, par rapport aux réactions en phase solide-solide, de combiner un(des) solide(s) et un(des) gaz réactant (NH_3 , par exemple) ce qui améliore ainsi le contact entre les deux et qui permet de mieux jouer sur la taille des particules. Cependant le rendement reste limité par le problème de diffusion. La nitruration d'un polymère (17) et la nitruration d'un oxyde (18) sont des exemples de réactions de ce type. Dans les deux cas nous sommes en présence d'un seul solide, le précurseur; et d'un seul gaz, l'ammoniac (gaz réactant).



où Pr est le propyl; et HC des hydrocarbures.



où Al_2O_3 est obtenu par voie sol-gel.

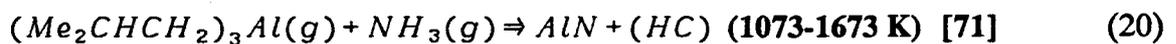
Réaction de carbonituration:



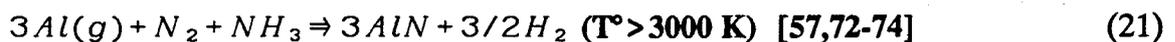
où il y a deux solides et un gaz.

(C) réactions en phase gaz

Ces réactions présentent l'avantage de jouer sur plusieurs paramètres expérimentaux (T° , P, taux de mélange, débits...) qui permettent un meilleur contrôle des propriétés des poudres. Elles présentent l'inconvénient d'avoir recours à des équipements très spéciaux. Par exemple, la technique du plasma r.f. (plasma par radio fréquence) offre l'avantage d'avoir une source propre à de très hautes températures, ceci pour une large gamme de gaz, et évite l'utilisation d'électrodes, qui peuvent être source de contamination; cependant les dispositifs expérimentaux sont assez complexes. La réaction chimique en phase vapeur ("Chemical Vapor Reaction" ou CVR) est un bon exemple de réaction où tous les réactifs sont gazeux.



où le composé d'Al a été vaporisé, au préalable, par activation thermique. La synthèse passe bien par la réaction entre deux gaz.



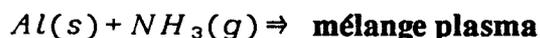
ici l'aluminium métallique est vaporisé par activation de plasma

Cependant la classification présentée ci-dessus ne donne pas tout à fait satisfaction car il reste une ambiguïté quant à la nature des phases en présence (solide, gaz ou liquide), lors de la réaction qui peut comporter plusieurs étapes successives. Prenons l'exemple de la réaction par dépôt chimique en phase vapeur ("chemical Vapor Deposition" ou CVD) avec les organométalliques:



La première étape est une sublimation du trialkylaluminium avec la formation d'un complexe solide, elle est suivie d'une étape de pyrolyse lors de laquelle le composé formé ($R_3Al.NH_3$) se décompose avec formation d'hydrocarbures dans les étapes successives. La 1^{ère} étape est une réaction en phase liquide-gaz alors que la suivante est en phase solide (pyrolyse du composé) et les autres sont en phase gaz.

Un exemple de réaction en phase "solide-gaz" suivie d'une réaction en phase "gaz":



Nous avons plutôt choisi de classer les différentes méthodes en fonction de la nature chimique du réactif. Dans ce but nous avons tenu compte des deux éléments qui constituent le nitrure d'aluminium: Al et N. L'élément métal Al est présent systématiquement dans le précurseur de départ, alors que N se retrouve dans le gaz réactant, source nitrurante de la réaction. Parfois la liaison Al-N est déjà dans le réactif (composé de type amine ou imine). A travers la littérature, quatre groupes peuvent être identifiés:

(1) l'aluminium métal (solide, liquide ou gaz), par nitruration directe ou par plasma donne AlN s'il est combiné à N_2 ou à NH_3 .

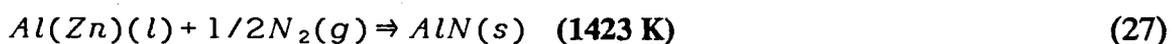
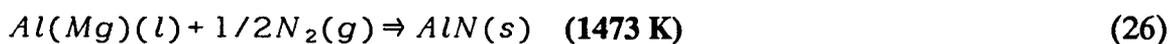
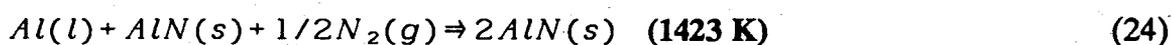
(2) les composés organométalliques ($R_3Al...$) qui, à basse température, forment aisément la liaison Al-N; très volatiles, ils peuvent être facilement sublimés et purifiés. Enfin, ils ont une structure trimère qui permet de former un réseau à six membres, semblable à la structure würtzite de AlN.

(3) l'oxyde d'aluminium utilisé dans l'industrie par la voie classique de la réduction carbothermale.

(4) les halogénures d'aluminium ($AlCl_3, AlF_3...$) combinés à NH_3 donnent facilement AlN.

I.2.2) Synthèse à partir de l'aluminium

Nous distinguons la nitruration directe de Al par N₂ ou NH₃, avec ou sans dopant, réaction de type solide-gaz ou liquide-gaz; et la réaction par plasma qui exige de travailler à très haute température. Les relations schématiques suivantes résument les voies de fabrication à partir de Al solide Al_s ou de Al liquide Al_l reportées dans la littérature [75-80].



La réaction (23) forme des particules d'AlN de diamètre $\Phi = 18 \mu m$ avec 10% massique d'aluminium résiduel et environ 4% d'oxygène. Le fait d'augmenter la température pour la réaction (22) empêche la réaction de nitruration à cause du frittage de la poudre Al métal. La réaction (24) remédie au problème de frittage de Al en y ajoutant de l'AlN juste avant la nitruration [75]. Ainsi la conversion devient quasi complète et la teneur en O baisse à 1,5%. La réaction (25) résulte en une complète conversion de Al en AlN, où la poudre très réactive permet d'avoir des céramiques transparentes à 2173 K sans ajout de frittage [76].

Des travaux ultérieurs ont permis de diminuer la contamination en O. En effet, certains auteurs [77] ont remarqué que le lithium facilitait la conversion totale de Al en AlN et permettait de piéger les impuretés d'oxygène dans l'atmosphère d'azote en formant LiAlO₂ et Li₂O. Ils ont obtenu une poudre de grande pureté avec seulement $0,80 \pm 0,02\%$ massique d'oxygène. Les éléments Mg, Si et Zn [78-80] ont également contribué à améliorer la réaction: Mg et Zn peuvent en effet baisser la pression partielle de O et Si permet de contrôler la cinétique.

Il est possible de fabriquer de l'AlN à partir d'Al par voie gazeuse: les plasmas, qui occupent une place particulière.

- *Le plasma haute fréquence* (ou plasma HF) est particulièrement indiqué pour la synthèse de poudres ultra-pures à partir d'halogénures ou d'organométalliques avec des

débits-masses faibles mais des prix de revient élevés.

- Le *plasma d'arc* [81-85] s'accommode d'une matière première bon marché, l'aluminium en poudre ou massif; le procédé est plus simple, voire rustique; le prix de revient devient compétitif. Décrivons succinctement le principe du plasma d'arc. Un arc d'azote est transféré sur un bloc d'Al; le plasma apporte simultanément l'enthalpie nécessaire à la vaporisation de Al et le réactif: les atomes N issus de la dissociation du gaz plasma-azote ou -ammoniac viennent se "dissoudre" sous la colonne d'arc dans l'aluminium fondu. Celui-ci est sursaturé en atomes N qui sont éjectés dans la phase gazeuse hors de l'arc où ils se combinent avec les vapeurs d'Al pour former des poudres ultrafines d'AlN. Les résultats obtenus par cette méthode (plasma d'arc) donnent, dans l'ensemble, une poudre d'AlN submicronique dont la taille varie entre 10 et 300 nm. La forme des grains est hexagonale.

Les impuretés sont différentes selon les travaux: Al est l'impureté essentielle pour certains auteurs [85] à cause d'un excès d'aluminium dans la phase vapeur; pour d'autres [72] ce sont l'oxygène et les métaux présents initialement dans la poudre d'aluminium. Etemadi [82] s'est penché sur l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux. Par exemple, l'utilisation d'une anode d'aluminium impur empêche toute croissance de cristal; le bon choix du courant de l'arc (100 A) évite une instabilité de l'arc; la croissance du cristal ralentit quand NH₃ et H₂ sont introduits dans le réacteur; la teneur en O de la poudre déposée décroît vite dès qu'un peu de NH₃ est introduit dans la chambre réactionnelle.

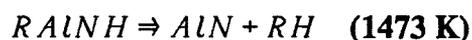
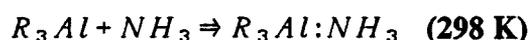
En conclusion, la synthèse du nitrure d'aluminium à partir de l'aluminium métal comporte deux voies, d'une part celle de la fabrication industrielle (nitruration directe de Al métal) et d'autre part celle de la synthèse en laboratoire de recherche (par plasma). Il faut noter en effet que la nitruration directe et conventionnelle de Al (c'est à dire la réaction solide-gaz aux alentours de 1600 K) est la méthode la plus commune et la plus utilisée par les industriels (STARCK en Allemagne, DENKA au Japon, A.R.T. aux U.S.A.) [86]. Cependant une amélioration du rendement a pu être apportée à cette méthode grâce à l'utilisation d'ajouts tels que Si, Mg ou Zn qui remédient, d'une part, au phénomène de diffusion qui empêche la réaction d'être complète, d'autre part, qui remédient au problème de l'oxygène (présent dans Al) de la poudre obtenue. Ces ajouts tiennent le rôle en quelque sorte de catalyseurs dans la conversion de Al en AlN et de capteurs d'oxygène.

Parallèlement à la méthode traditionnelle, les plasmas semblent tenir une place grandissante dans la synthèse de poudres ultrafines (de l'ordre de $10^{-1} \mu m$) par voie gazeuse (Société SADACI du groupe COMILOG). S'ils requièrent un équipement assez sophistiqué (plasma haute fréquence ou rf plasma), il n'en demeure pas moins qu'ils ont un large domaine

d'applications, qu'ils offrent une bonne compréhension (du mécanisme de la réaction) et enfin un grand nombre de paramètres expérimentaux. Ce dernier atout permet un meilleur contrôle des propriétés de la poudre synthétisée.

I.2.3) Synthèse à partir des composés organométalliques

Au départ, les composés organométalliques ont surtout été utilisés pour la synthèse de films d'AlN par la voie CVD [88]. Initialement la réaction entre les trialkylaluminium (R_3Al) et NH_3 a été étudiée par Wiberg [152] selon le principe d'une décomposition thermique en plusieurs étapes. Au cours de ces étapes successives se forment des composés intermédiaires de type amine (NH_2) et imine (NH) avec un accroissement de l'énergie de la liaison Al-N. Le mécanisme de la réaction est le suivant:



où R est un alkyl: méthyl CH_3 , éthyl C_2H_5 , isobutyl C_4H_9 ...

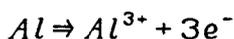
où $HC = CH_4$ si $R = CH_3$ etc...

Manasevit [88] a montré qu'à 1473 K il y avait une complète désalkylation du triméthylaluminium ($(CH_3)_3Al$) (ou TMAI) avec formation de AlN et de méthane. Mais cette réaction présente deux inconvénients: le coût élevé du TMAI et la température trop élevée par rapport au domaine de température de l'application des semi-conducteurs. Il faut donc chercher un autre précurseur ou alors utiliser un intermédiaire de la réaction pour remédier au coût élevé du TMAI et pour baisser la température de la réaction.

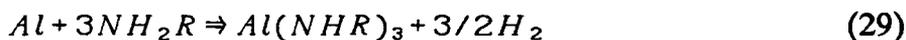
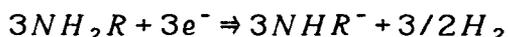
Gaskill [90] a réussi à diminuer la température de 1473 K à 998 K en substituant l'hydrazine (N_2H_4) à l'ammoniac dont la surface est moins réactive que celle de l'hydrazine. Il a également substitué le triéthylaluminium (ou TEAI) au TMAI. Il a obtenu une poudre blanche de surface spécifique de 40 à 80 $m^2.g^{-1}$, de teneur en oxygène égale à 0,3%; en carbone, égale à 0,06% et en silicium, égale à 20ppm. Il a eu des résultats similaires avec le tri-iso-butyl aluminium ($(C_4H_9)_3Al$) (ou TIBAI).

Seibold et Rüssel [68-69] ont imaginé la synthèse de l'AlN à partir de précurseurs polymères selon le principe suivant. Al métal est dissout par électrolyse dans un électrolyte contenant une amine primaire (NH₂R). Ensuite le mélange est séché et chauffé, ce qui entraîne la formation d'un polymère de type gel appelé polyiminoalane [AlH(NR)]_n que l'on calcine à 1123 K sous NH₃. Le résultat donne des cristallites d'AlN de 30 nm avec 2% d'oxygène et 0,8% de carbone, où le % de carbone dépend des conditions de calcination (sous argon, C = 28%). Cette méthode a permis de baisser la température de formation du produit en diminuant aussi la taille des cristallites et en augmentant l'activité de frittage: à 2123 K la densité volumique d'AlN est de 3,29 g.cm⁻³ supérieure à la densité théorique, alors qu'à 2023 K elle est de 3,20 g.cm⁻³ et à 2223 K elle est de 3,16 g.cm⁻³. Les réactions suivantes se passent aux électrodes:

Anode:



Cathode:



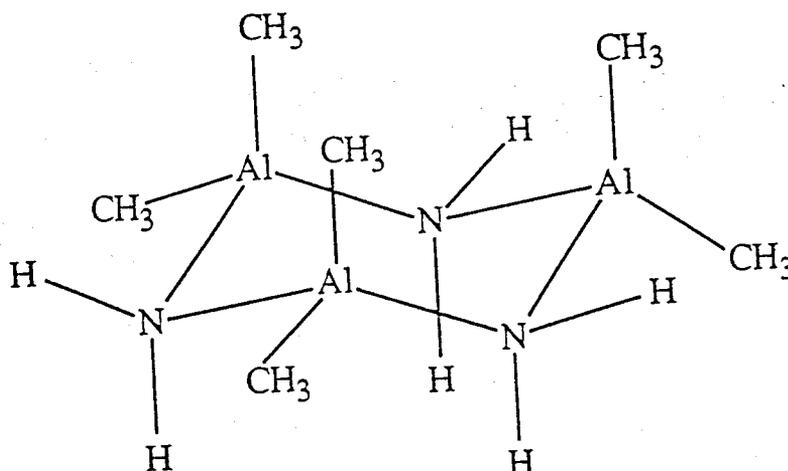
Des travaux antérieurs avaient porté sur l'utilisation de composés intermédiaires comprenant les éléments Al et N:

---> le triamine d'aluminium Al(NH₂)₃ [91] est un composé instable à température ambiante. Il perd en effet une molécule NH₃ pour former un composé de type amine-imine polymérisé qui perd à son tour NH₃ après chauffage pour former AlN cristallin selon le mécanisme suivant:



---> les précurseurs Al(N₃)₃, [Me₂AlN₃]₃, [Et₂AlN₃]₃ et [Et₂AlNH₂]₃ [89,91] sont pyrolysés à des températures comprises entre 673 K et 873 K et forment les hydrocarbures suivants C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ etc... Mais les études réalisées sur les composés de type azides (N₃⁻) ont été abandonnées à cause des risques d'explosion et des rendements faibles (27%), ce qui a orienté la recherche sur les polyiminoalanes, cités précédemment [68-69].

---> le diméthylaluminium amine $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ (ou DMAA) présente plusieurs avantages à partir desquels Interrante [64,89,92,94] a bâti sa stratégie. Il a d'abord isolé et caractérisé un intermédiaire de la réaction $\text{R}_3\text{Al}/\text{NH}_3$, qui est le DMAA. Celui-ci est volatile et possède une configuration circulaire (en forme de chaise) dont voici la représentation:



**Figure I.10: Schéma de la molécule trimère DMAA:
structure würtzite similaire à celle de l'AlN**

L'autre intérêt réside dans le fait que Al et N soient présents dans le même précurseur. Ensuite, comme le rapport Al/N est fixé, le contrôle de la stoechiométrie finale de AlN est en principe possible. Et enfin, l'usage d'un seul réactif simplifie la conception du réacteur.

Le raisonnement est applicable à la molécule $(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{AlNH}_2$ nommée le tertio-butyl aluminium amine (ou TBAA) [94]. L.V. Interrante les a préparées et étudiées simultanément. La préparation de ces deux composés est décrite brièvement ci-dessous.

- Pour le DMAA: on met en solution du TMAI et du benzène, mélange auquel on ajoute du NH_3 en excès. Puis on évapore sous vide pour éliminer le benzène et on purifie par sublimation sous vide pour obtenir le DMAA.
- Pour le TBAA: on procède de la même façon avec le xylène comme solvant.

Coffmann [95] a également préparé le DMAA à basse température à partir de LiAlH_4 et du diéthyléther comme solvant. Ensuite il procède de deux manières pour former AlN.

1ère voie: il pyrolyse le monomère $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$ à 743 K sous N_2 . Par analyse aux RX il observe de l'aluminium métal.

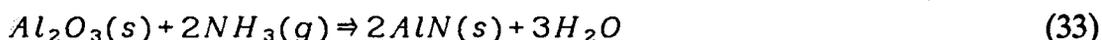
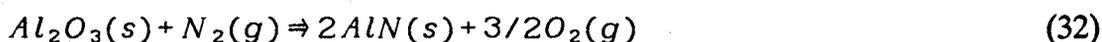
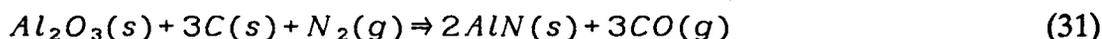
2ème voie: il polymérise le monomère (le DMAA dans du xylène) séché, puis le mélange est mis sous flux de N_2 pendant 2h30 à 409 K; la poudre obtenue est mise à sécher sous boîte à gants puis chauffée sous N_2 à 1473 K pendant 2h afin d'observer l'effet de liaisons Al-N successives sur la poudre résultante. Par analyse aux RX il observe 75,5% d'AlN hexagonale et le reste est de l'AlN cubique dû à l'oxygène d'impureté.

En conclusion, les composés organométalliques sont utilisés essentiellement à travers deux techniques expérimentales: la réaction en phase vapeur (CVR) et la pyrolyse d'un polymère. Elles permettent de contrôler la morphologie des poudres. De même elles assurent une grande pureté au produit. Au cours des procédures expérimentales les réactifs sont manipulés avec de grandes précautions dues à leur sensibilité à l'air et à l'humidité. Comme les molécules organométalliques utilisées sont des composés très volatiles (se décomposent à basse température), on peut les purifier très aisément par sublimation. C'est pourquoi l'accent a été porté sur le diméthylaminoalane qui possède une structure similaire à l'AlN.

Cependant la littérature demeure incomplète au sujet de la caractérisation physico-chimique (compositions en surface et profils de concentration des poudres d'AlN, taille des particules etc...).

I.2.4) Synthèse à partir des oxydes d'aluminium

La nitruration ou la carbonitruration de l'oxyde d'aluminium est l'une des méthodes les plus connues. Les principaux fabricants, utilisant cette méthode, sont le Français ATOCHEM, l'Américain KERAMONT. Les réactions peuvent être écrites comme suit:



La réaction (31) est basée sur la réduction et la nitruration simultanée de l'alumine par le carbone et l'azote. Selon plusieurs auteurs [98], l'addition d'un excès de carbone est nécessaire pour que la réduction carbothermale soit complète. Le rôle du carbone serait en effet très important pour "piéger" l'oxygène inséré dans l'alumine. Mais d'un autre côté, R. Bachelard et coll. [99] remarquent que la coalescence des particules et la croissance des agrégats seraient limitées par l'excès de carbone.

Notons qu'il existe diverses façons de combiner la poudre de carbone à de l'alumine: 1) dans un mélange solide de poudre d'alumine, 2) dans un mélange liquide c'est à dire de la poudre d'alumine en milieu aqueux ou organique [111], 3) dans un mélange liquide constitué d'un précurseur d'alumine (par exemple un alkoxyde), juste avant le stade d'être transformé en sa forme oxyde [101], sous une forme polymère et dans un mélange d'oxyde ou de son précurseur [100]. Mais il arrive qu'après la réaction de réduction carbothermale nous soyons obligés d'éliminer le carbone résiduel grâce à un traitement sous air à 873-923 K [99-100]. Deux inconvénients apparaissent au fur et à mesure de ce traitement thermique: une dissolution du carbone dans la matrice AlN sous forme d'oxycarbure et une oxydation en surface de l'AlN aboutissant à une augmentation de la concentration de l'oxygène en surface [99-100].

Les réactions (31) et (32) ont lieu entre 1773 K et 2073 K [98-100], or le frittage et les problèmes d'agglomération se manifestent dans cette gamme de température. En plus, la température à laquelle la diffusion est connue pour être intense dans une phase solide, définie comme la température de Tamman (qui a pour valeur les 2/3 de la température de fusion) est, pour les composés de types oxyde et nitrure, plus basse que les températures de réaction habituelles [106]. Par conséquent, si nous devons synthétiser de la poudre fine, la réaction devra nécessairement être réduite en dessous de 1773 K. Plusieurs travaux ont été menés afin de diminuer cette température.

L'utilisation d'un catalyseur (AlN en l'occurrence) pour préparer de la poudre fine s'est révélée inefficace [107].

Grâce à un mélange de noir de carbone et d'isopropoxyde d'aluminium ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$), réalisé juste avant l'hydrolyse de l'alkoxyde, Mitomo et coll. [101] ont réussi à transformer complètement Al_2O_3 en AlN sans formation de composé intermédiaire. Lee et coll. [110] ont eu des résultats similaires (à $T = 1781 \text{ K}$) à partir d'un mélange liquide

constitué de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, d'alcool furfuryllique et de glycérol; ces deux derniers composés étant les sources de carbone. Ces températures sont encore néanmoins trop élevées pour réduire le phénomène de diffusion dans le solide.

Partant du fait que la liaison N-N est bien stable dans la molécule N_2 , certains auteurs ont choisi NH_3 comme gaz réactant (réaction (33)), étant donné que NH_3 se dissocie déjà à partir de 823 K. (molécule en équilibre avec N_2 et H_2 , mais possibilité d'intermédiaires NH_x). Hoch et coll. [70] ont obtenu une transformation incomplète en AlN pour une température inférieure à 1623 K [à 1623 K, l'alumine initialement amorphe donne, sous NH_3 sec, 40% d'AlN et 60% d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$]. Par contre, Rocherulle et Laurent [109] ont synthétisé une poudre très pure, très fine (0.1 à 0.56 μm) et très réactive à 1573 K avec NH_3 comme gaz réactant.

Ceci dit, il faut noter que le mélange $\text{N}_2\text{-H}_2$ n'est pas si efficace à 1373 K [109] et que NH_3 est plutôt employé pour la nitruration d'autres oxydes tels que SiO_2 [112], ou TiO_2 [113].

Kimura et coll. [76] ont montré que la température de nitruration peut être abaissée d'au moins 200°C si une petite quantité de NH_3 (5%) est ajoutée à N_2 lors de la nitruration directe de Al.

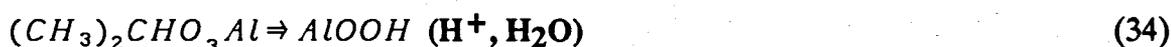
En remarque, le rendement de la réaction est donc, semble-t-il, dépendant de divers facteurs tels que la pureté de la matière première [70, 98, 114], le degré d'homogénéité du mélange solide des matériaux [99,101], la composition des phases gaz qui environnent les réactifs solides.

En fonction de cette remarque, plusieurs études ont été menées: la nitruration avec ou sans carbone [106] illustrée par les réactions (31) et (32), l'amélioration de la qualité de la poudre d'alumine par de nouvelles voies de synthèse (comme la voie sol-gel) qui semble très déterminante.

La voie sol-gel paraît être en effet une excellente méthode pour élaborer des précurseurs oxydes [70,100-106]. Le procédé sol-gel confère aux poudres une structure sur laquelle un contrôle peut être effectué grâce à une multitude de paramètres expérimentaux (rapport des concentrations $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{C}_{\text{Al(OR)}_3}$, T, pH...) Ceux-ci permettent de jouer ainsi sur la taille, la répartition et la forme des particules de l'alumine. D'une façon très générale, cette méthode consiste à synthétiser un réseau inorganique tridimensionnel de type $(\text{Al-O})_n$ par voie chimique dans une solution à basse température. La méthode sol-gel à partir d'un alkoxyde d'aluminium Al(OR)_3 où $\text{R} = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ par exemple) est très souvent utilisée pour synthétiser Al_2O_3 . [110] Le précurseur Al(OR)_3 est dissout dans un solvant organique

(souvent un alcool), puis le mélange est hydrolysé. Le composé issu de cette décomposition, AlOOH, est condensé pour former un gel. Le traitement thermique de ce gel donne lieu à la formation de l'alumine.

B.I. Lee [110] a utilisé comme précurseur l'isopropoxyde d'Al qu'il a dissout dans l'isobutanol. Le mélange a été hydrolysé avec un excès d'eau et d'acide nitrique. Ensuite il a fait subir à la poudre obtenue un traitement thermique sous azote. AlOOH (produit issu de l'hydrolyse) donne par décomposition thermique de l'alumine.



dans BuOH



Les particules obtenues sont submicroniques ($0,1\mu m$), uniformes et agglomérées.

De même Mitomo et coll. [101], à partir du même précurseur et de la même température de réaction (1783 K), réalisent une poudre submicronique en formant directement AlN à partir de l'alumine, sans composé intermédiaire. Elle est constituée de 3,1% massique d'O, 2,5% massique de C et $\phi = 0,63\mu m$.

Hoch et coll. [70] ont utilisé la réaction de nitruration d'une poudre synthétisée par voie sol-gel. Ensuite, ils sont partis soit de Al(OH)₃ soit de Al₂O₃ amorphes (où l'alumine est obtenue après séchage et calcination de Al(OH)₃). Les résultats après nitruration sont les suivants:

- * La nitruration de l'alumine amorphe à 1273 K sous NH₃ résulte en la formation de 50% d'AlN et 50% de γ -Al₂O₃.

- * Quand la température augmente la concentration en γ -Al₂O₃ décroît alors que celles de AlN et de α -Al₂O₃ augmentent proportionnellement.

- * A 1473 K, 80% de l'alumine amorphe est transformée en AlN et le reste en α -Al₂O₃. Les particules sont de taille uniforme et ont un diamètre plus petit que 100 angstroms. Mais à cause de la forte réactivité de la surface, la poudre a tendance à s'agglomérer.

- * La nitruration de Al(OH)₃ donne à 1373 K, sous NH₃, 70% d'AlN et le reste de γ -Al₂O₃. Donc, à 1373 K sous NH₃ sec, la transformation et la cristallisation de Al₂O₃ amorphe en α -Al₂O₃ est le procédé majeur alors que dans le cas de Al(OH)₃ amorphe, la

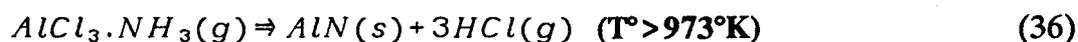
nituration devient prioritaire. A des températures supérieures, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne se forme pas. Mais la cristallisation partielle de l'alumine amorphe en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ empêche la réaction d'être totale et donne un mélange d'AlN et de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Silverman [100] a procédé par réduction carbothermale d'une alumine obtenue par voie sol-gel. La poudre est aussi submicronique (entre 0,1 et 0,6 μm). Elle contient 2,65% d'O et 0,41% de C qu'il a éliminés par un traitement ATG, sous air. Le carbone restant commence à disparaître dès 873 K, alors que l'AlN commence à s'oxyder (plus de carbone à 1133 K environ) à partir de 1273 K.

En conclusion, l'intérêt porté sur la synthèse de poudres submicroniques et homodisperses est de plus en plus grand. De telles poudres ont des applications dans l'industrie de la céramique où de grandes performances sont requises pour les matériaux. De plus, la durée et la température de frittage peuvent être réduites avec des poudres dont la distribution de taille de particules est étroite. De plus, nous constatons que la méthode sol-gel offre plusieurs approches concernant la synthèse de poudres fines d'AlN. Les résultats précédents montrent que nous avons à chaque fois une poudre submicronique et relativement homogène en taille. Le carbone présent peut être éliminé partiellement ou complètement par un simple traitement ATG, sous air.

D'un point de vue industriel, cela permet d'améliorer les caractéristiques de la matière première tout en optimisant les propriétés et le coût du produit final, le nitrure d'aluminium.

I.2.5) Synthèse à partir des halogénures d'aluminium (AlX_3)

Les premiers travaux concernant la synthèse d'AlN à partir des halogénures d'aluminium (AlX_3 où $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}, \text{F}, \dots$) ont été réalisés par Renner [117]. Il s'agissait de la synthèse de films minces d'AlN déposés sur divers substrats. La réaction est une décomposition thermique du complexe gazeux issu d'une combinaison de NH_3 gaz et de AlCl_3 gaz.



D'autres études ont été menées à partir de ce même composé [116,118,122] mais aussi à partir de $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NH}_3$ [120-121,123].

Pauleau et Hantzpergue ont constaté [121] que la température de réaction, ayant lieu au niveau du substrat, (donc T du substrat) diminuait avec le composé $AlX_3.NH_3$ quand $X=Cl, Br, I$, successivement. Ils ont cherché à diminuer cette température en dessous de 1073 K avec $AlBr_3$ car des études antérieures ont montré qu'à 1073 K le film d' AlN est amorphe et hydrolysable facilement alors qu'à 1573 K il est résistant, cristallisé et très stable chimiquement avec $AlCl_3$. Le composé $AlBr_3$ a permis effectivement de déposer des films d' AlN pour une température comprise entre 773 K et 1173 K avec une vitesse de dépôt qui augmente dès que nous dépassons 873-923 K [123]. Et simultanément, la rugosité et l'instabilité chimique de la surface du film sont amplifiés quand la température diminue. Cette rugosité est d'ailleurs attribuée à basse température à de la poudre d' AlN qui se forme par nucléation à partir de la phase gazeuse [123]. De même que la diminution de la vitesse de dépôt avec l'accroissement de la température peut être attribuée aux caractéristiques cinétiques du procédé CVD. Cette diminution suggère une réaction homogène dans la phase gaz et peut être analysée suivant le modèle de Sladek [124] représenté de façon schématique comme suit:

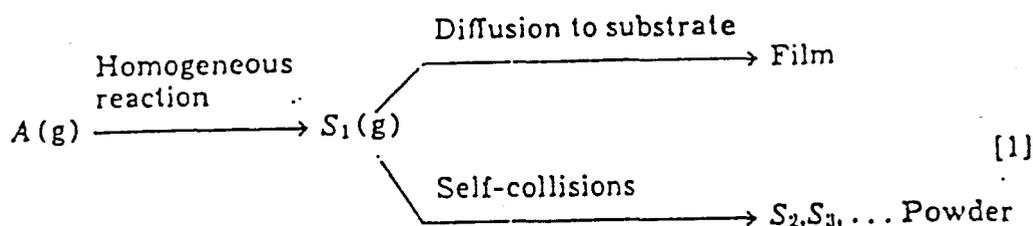


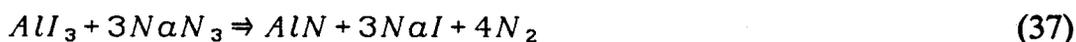
Figure I.11: Modèle d'une réaction homogène [124]

Expliquons le mécanisme du modèle ci-dessus. Les caractéristiques d'une réaction homogène de type CVD ("Chemical Vapor Deposition") peuvent être les mieux considérées en traitant le cas limite dans lequel le substrat est tout à fait inhibiteur pour la réaction et sert seulement de site pour la condensation du produit solide S . Dans ce cas, une seule molécule S , nommée S_1 , sera formée par la réaction en phase gaz. Si un substrat (soumis à une température élevée) est exposé à un flux de gaz réactant froid, comme cela se fait habituellement, alors la zone réactionnelle où se forme S_1 sera située dans une région étroite

et très proche du substrat chaud; la plupart des molécules S_1 alors diffuseront vers le substrat et passeront par une condensation pour former un film. Il y a cependant un processus en compétition qui peut entraîner la formation de poudre dans la phase gaz. Si la concentration de cette phase en S_1 , nommée C_1 , devient trop grande, alors le nombre de collisions S_1 - S_1 deviendra conséquent. Ceci mènera à la formation de polymères, S_2, S_3, \dots, S_n , dans la phase gaz, ou, en d'autres termes à la formation de poudre.

L'utilisation des composés halogénés de l'aluminium a été élargie à la synthèse de poudres d'AlN principalement à l'Institut de Recherche Max-Planck (Stuttgart, Allemagne). Celui-ci s'est penché tout particulièrement sur $AlCl_3$ qui présente cependant des analogies avec $AlBr_3$ dans le mécanisme réactionnel [123]. Toutefois le chlorure d'aluminium a l'avantage par rapport à ses voisins $AlBr_3, AlF_3$ et AlI_3 d'être plus intéressant d'un point de vue économique. (Cf. Chapitre III).

Des travaux très récents [153] ont permis d'élaborer une nouvelle voie de synthèse: la réaction de *métathèse* en phase solide. En général, elle consiste en une réactions d'échange entre des halogénures de métaux de transition et des chalcogénures (O, S, Se et Te), des pnictures (N, P, As et Sb), ou des carbures de métaux de transition. Ces réactions qui sont très exothermiques peuvent s'amorcer spontanément à température ambiante, ou bien elles peuvent nécessiter l'apport d'une source de chaleur (filament chaud). La cristallisation se réalise en quelques secondes. Dans le cas particulier de l'AlN, Ponthieu E. [153] a eu recours aux réactions de métathèse suivantes:



Ces réactions ont été initiées grâce à un filament chaud. Elles sont particulièrement favorables d'un point de vue thermodynamique, ce qui s'explique par le fait que les sels d'halogénure d'alcalin ($NaCl$ ou $LiCl$) qui sont produits en final, le sont en grande quantité. En supposant des conditions adiabatiques, ce qui est raisonnable dans le cas d'une réaction ne durant qu'une à deux secondes, nous pouvons supposer que la température atteinte par ces réactions n'excède pas le point d'ébullition du sel d'halogénure d'alcalin formé.

I.3) Conclusion

D'après la littérature relative à la synthèse du nitrure d'aluminium (sous forme de poudre ou de film), il n'existe pas une méthode meilleure qu'une autre cependant nous pouvons opter pour "une méthode" adaptée aux conditions requises par le produit voulu. Bien qu'il soit possible d'obtenir des échantillons purs, du point de vue spectroscopique, à partir d'une matière première satisfaisant aux conditions et à partir de gaz purifiés, il sera beaucoup plus délicat d'éviter la contamination par l'oxygène des poudres synthétisées. Enfin il semble difficile de trouver un compromis entre les quatre critères, définis au départ, pour la meilleure voie de synthèse à savoir le rendement, la pureté, la morphologie et le coût.

PARTIE II

Contribution à l'étude physico-chimique de poudres commerciales

II.1) Rappels Bibliographiques

Le nitrure d'aluminium céramique est un substrat très intéressant de nos jours, pour des applications comme support de composants électroniques, à cause de ses propriétés physiques uniques, c'est à dire une conductivité thermique élevée ($110-170 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) proche des métaux [30,131], une résistivité électrique élevée ($10^{11}-10^{14} \Omega\text{cm}$), et un coefficient d'expansion thermique ($4.3-4.5 \times 10^{-6} \text{ K}$) voisin des semi-conducteurs à base de silicium. Ces propriétés physiques sont supérieures à celles des céramiques d'alumine (qui sont des isolants électriques) et plus ou moins équivalentes à celles de l'oxyde de béryllium (BeO). Cependant, BeO est généralement considéré comme hautement toxique et son utilisation tend à être réduite.

Les propriétés physiques de l'AlN sont influencées de manière significative par sa pureté chimique et sa densité. Par exemple, la conductivité thermique λ est fortement affectée par l'oxygène présent à l'intérieur de la structure ou à sa surface, ainsi la valeur théorique ($320 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) n'est jamais atteinte [9]. Il a été établi que la conductivité thermique de l'AlN décroît lorsque la concentration en oxygène augmente [2a]. Cependant la présence de l'oxygène engendre d'autres conséquences intéressantes, telles qu'une accélération de la densification lors du pressage à chaud des substrats d'AlN, et une amélioration de la résistance mécanique de l'AlN fritté [20]. La situation est encore nettement plus améliorée lorsque les additifs contenant de l'oxygène (oxydes alcalino-terreux, de terre rare ...) sont ajoutés à l'AlN au moment du frittage [18,21,27,52,55,58-63,133].

Les propriétés d'adhérence de l'AlN, qui sont très importantes [30] pour les utilisations potentielles des substrats d'AlN, sont largement dépendantes de la nature chimique des espèces en surface des grains de la poudre. Tandis que l'hydroxyde d'aluminium a un effet négatif sur l'adhérence du métal avec la céramique [30], les couches de Al_2O_3 peuvent améliorer la force d'adhérence des films minces de cuivre sur les substrats d'AlN [30,132].

La réactivité de l'AlN vis à vis des environnements contenant l'élément oxygène, tel que l'air humide [50,134-135], H_2O [48,51,134,136], O_2 [20,39,137-139] etc... a été largement

développée à travers la littérature.

Le comportement des céramiques d'AlN sous air sec ou sous oxygène a montré que les surfaces d'AlN sont altérées de façon significative par ces traitements [50]. La formation superficielle de $\text{AlO}(\text{OH})$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ a été mise en évidence [33,50,135]. La cinétique de croissance de ces couches d'oxydes est influencée par la pression et la température de l'atmosphère du traitement [50]. Il a été démontré que la morphologie de surface se modifiait et que les caractéristiques d'isolant se dégradaient [134]. Les cinétiques d'oxydation à l'air sont favorisées par la vapeur d'eau [38].

La dégradation subie dans un environnement aqueux à température ambiante entraîne une transformation de 80% d'AlN en 24 h [48]. Une pellicule amorphe d'oxyhydroxyde, de formule probable $\text{AlO}(\text{OH})$, apparaît initialement, alors qu'au bout de 16 h une phase cristalline, la bayérite $\text{Al}(\text{OH})_3$, devient prédominante [51]. De plus, des niveaux de pH élevés engendrent une attaque sévère de l'AlN par l'humidité [136]. Ces études, qui sont motivées par de possibles usages de l'AlN dans des suspensions aqueuses à la fois pour des raisons économiques et pour un contrôle du procédé colloïdal, démontrent que l'emploi de l'eau lors de procédés de fabrication de céramiques par voie colloïdale n'est pas viable, surtout si le temps de contact est de l'ordre de quelques heures.

Par contre, il a été montré la plupart du temps que le produit final de l'oxydation par traitement thermique sous air sec était Al_2O_3 [41,139]. L'oxydation, qui débute à 973 K, mène d'abord à la formation d'un état intermédiaire, l'oxynitride d'aluminium AlON. L'oxynitride, qui apparaît avant la formation de Al_2O_3 à 1173 K, persiste à plus haute température, en formant une couche interfaciale entre l'oxyde et le nitrure. La couche oxyde, qui est relativement fine (1 à 2 μm d'épaisseur) [137], est connue pour être une surface protectrice de la poudre d'AlN à l'encontre de milieux oxydants [50,134]. Même à 1723 K, l'oxydation est très lente, parce que le recouvrement oxyde forme une barrière protectrice. Suryanarayana [39] a montré que les cinétiques d'oxydation (thermique) de l'AlN sont dépendantes de la taille des particules. Plus faible sera la taille de particules, plus rapide sera l'étape initiale d'oxydation. De la même manière, la sensibilité à l'écart de l'oxydation de l'AlN densifié est inférieure à celle de poudres à grains fins [135]. Ces céramiques densifiées présentent en effet une excellente résistance d'oxydation à l'air ou à l'oxygène, au dessus de 1373 K [43,140] ou de 1573 K [138].

Bien que le comportement de l'AlN face à des environnements thermique, hydrothermique et aqueux ait été largement étudié, peu de travaux traitent de l'influence des conditions atmosphériques lors du stockage des poudres de nitrure. Par comparaison, une analyse par S.P.X. d'une poudre Si_3N_4 a été effectuée dans le cas où la couche superficielle étudiée est intercalée entre la silice et l'oxynitride de silicium, démontrant ainsi que les

matériaux nitrure sont instables thermodynamiquement, même s'ils sont exposés à l'atmosphère ambiante. Des conclusions semblables ont déjà été obtenues [141] dans le cas de couches protectrices de Al_2O_3 sur Al qui sont altérées en stockant des films d'aluminium oxydés dans le cadre d'une atmosphère de laboratoire (air conditionné). Un modèle a aussi été établi à partir de l'analyse S.P.X. de films d'AlN [33], dans lequel nous distinguons une couche superficielle d'oxynitrure dont l'épaisseur a été évaluée à 5-10 nm.

II.2) Les poudres commerciales

II.2.1) Introduction

A notre connaissance, l'analyse détaillée concernant l'évolution de la composition de poudres d'AlN, de la surface vers l'intérieur des grains, n'a jamais été effectuée. Les caractéristiques de ces poudres de départ sont certainement très importantes car elles conditionnent les propriétés du produit final coulé en bande puis fritté. Dans ce but, plusieurs techniques de caractérisation ont été employées: la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, la diffraction des Rayons X, l'infrarouge par transformée de Fourier et l'analyse thermogravimétrique.

II.2.2) Description des échantillons

Le CRIBC de Mons (Belgique) a réalisé une enquête économique sur les différentes poudres de nitrure d'aluminium fabriquées dans le monde. Sur une cinquantaine de fabricants contactés, quelques uns, seulement, ont accepté de fournir leurs échantillons déjà commercialisés. Leurs caractéristiques (analyse chimique, diamètre moyen, aire spécifique et densité) données par les fournisseurs, sont détaillées dans le tableau II.1.a. Le diamètre moyen des échantillons n'excède pas $10 \mu\text{m}$ sauf pour les poudres dopées. Leur pureté globale est en général satisfaisante, les principales impuretés étant le carbone et l'oxygène. Trois poudres d'AlN (ART AG 35, 75 et 250) contiennent le dopant Y_2O_3 , en quantité variant de 3 à 5% massique.

**Tableau II.1.a: Caractéristiques des poudres commerciales d'AlN
(données du producteur)**

Origine	Poudre	Analyse chimique du producteur							D50% μm			Sur.spé. $m^2.g^{-1}$		D.tassée $g.cm^{-3}$	
		N %	O %	C %	Fe ppm	Si ppm	Ca ppm	Mg ppm	Prod.	Mons Séd.	Mons Lase	Prod. BET	Mons BET	Prod.	Mons
ART (USA)	AG-35	-	-	-	-	-	-	-	-	13	12.2	0.5	0.7	-	1.42
	AG-75	-	-	-	-	-	-	-	-	32	42.1	0.2	0.2	-	1.61
	AG-250	-	-	-	-	-	-	-	-	56	91.2	0.1	0.3	-	1.65
	A-100	33.4	1.0	0.07	-	-	-	-	2.5	2.6	2.4	2.0	3.6	-	0.89
	A-200	32.9	1.3	0.10	-	-	-	-	3.3	3	2.8	3.7	3.4	-	0.88
ATOCHEM (F)	A2B	32.9	1.2	<0.1	<10	130	35	-	2.2	2.7	1.9	3.5	2.3	-	0.70
	A4	33.0	1.1	<0.1	<50	50	30	-	2.4	1.9	2.2	2.4	4.1	-	0.69
STARCK (A)	A	31.5	1.5	0.10	100	-	-	-	2.5-4.0	7.4	7.6	1.5-3	2.3	-	1.14
	B	32.0	2.0	0.10	100	-	-	-	1.0-2.5	1.8	2.2	3-6	4.9	-	0.64
	C	29.5	2.5	0.10	100	-	-	-	0.8-1.3	1.1	1.3	4-8	7.8	-	0.55
	D	33.0	0.9	0.08	100	-	-	-	2.0-4.0	2.8	2.7	0.5-3	2.1	-	0.78
SUMITOMO (J)	ANS-21	33.5	1.2	0.07	10	30	70	<1	1.1	3.7	1.7	3.4	4.7	1.1	0.79
	ANS-210	33.2	1.0	0.07	15	30	90	1	2.6	6.1	4.4	3	3.9	0.6	0.44
	ANH-20	32.9	1.2	0.07	10	30	40	<1	3.0	6.5	6.6	3.2	2.6-5.2	0.5	0.44
UN.CARB. (USA)	AC-6002	-	1.6	<0.07	35	50	<10	<10	2.0	2	1.9	3	2.7	-	1.28
DENKA (J)	HT-10	33.8	0.7	0.11	30	150	-	-	4.5	-	-	2.3	-	-	-
	HR-10	33.1	1.4	0.07	36	148	-	-	1.4	-	-	3.9	-	-	-
	AP-10	33.5	1.1	0.08	40	137	-	-	-	-	-	3.8	-	-	-
Toyo Al KK (J)	Toyo-UF	32.5	1.0	0.03	50	50	-	5	-	-	8.1	1.2	-	-	1.06
	Toyo-UM	33.0	0.6	0.00	50	60	-	10	-	-	1.6	4.3	-	-	1.51
SADACI (F)	AIN3	-	-	0.15	1500	110	96	34	-	-	1.0	-	-	-	0.37

Al: 64.21% pour la poudre SADACI (par voie plasma)

Autres impuretés présentes dans la poudre Sadaci:

Na: 72 ppm

K: 400 ppm

S: <1 ppm

Zn: 240 ppm

Ni: 9 ppm

Ti: 18 ppm

Mn: 93 ppm

Cu: 64 ppm

**Tableau II.1.b: Analyse chimique élémentaire
(faite par le CNRS).**

	<i>Al</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>	<i>Ca</i>	<i>Mg</i>	<i>Si</i>
ATOCHEM <u>A2B</u>	59,08	38,97	1,39	920 ppm	290 ppm	30 ppm	10 ppm	-
STARCK <u>Δ</u>	59,97	38,75	0,92	440 ppm	160 ppm	30 ppm	20 ppm	-
U.CARB. <u>AC6002</u>	59,21	37,29	2,09	0,12	110 ppm	30 ppm	10 ppm	-
SADACI <u>AIN3</u>	58,83	36,19	3,84	0,19	0,15	220 ppm	50 ppm	-
TOYO-KK <u>UM</u>	67,32	31,76	0,64	100 ppm	40 ppm	20 ppm	10 ppm	500 ppm
A.R.T. <u>A-100</u>	65,72	31,80	1,70	0,10	200 ppm	50 ppm	10 ppm	500 ppm
A.R.T. <u>AG-35</u>	64,79	33,02	1,22	0,16	210 ppm	480 ppm	20 ppm	500 ppm
Sumitomo <u>ANS-210</u>	66,29	33,61	1,47	260 ppm	20 ppm	80 ppm	10 ppm	500 ppm
DENKA <u>HR-10</u>	66,20	30,15	2,07	820 ppm	50 ppm	-	-	500 ppm

- Les valeurs sont des pourcentages massiques.
- Ces analyses ont été réalisées trois ans après réception, cela peut donc permettre de vérifier quelle a été l'évolution de la composition chimique des poudres commercialisées.
- Les quatre premières poudres ont fait l'objet d'un premier lot d'analyse.

Dans le tableau II.1.b sont regroupés les résultats d'analyses élémentaires chimiques des poudres faites (par le CNRS) trois ans plus tard (par rapport au tableau II.a). Ces analyses permettent de voir l'évolution, si elle existe, de la composition chimique.

Nous constatons que les % en azote et en aluminium ont évolué. Pour les poudres A2B, A, AC6002 et AIN3, alors que le % en Al a baissé de X% celui de N a augmenté d'autant de %: problème de dosage au niveau du CNRS? Effectivement ni l'un, ni l'autre ne peuvent changer en % massique dans la composition de la poudre d'AlN. Le % en O a eu tendance à augmenter (sauf pour la poudre STARCK A). La deuxième série de poudres (les 9 poudres ont été dosées en deux temps) présentent des résultats plus proches de l'analyse initiale du tableau I.1.a. En ce qui concerne les métaux de contamination, l'analyse du CNRS révèle des quantités plus importantes (par rapport aux teneurs initiales).

II.3) Caractérisations physico-chimiques et réactivité

II.3.1) Caractérisation par diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction sont obtenus avec l'appareil SIEMENS D500, doté d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire. La tension a été ajustée à 50 kV et le courant à 35 mA. Les échantillons ont été analysés sous la forme de poudre.

Les poudres d'AlN, qui ne contiennent pas d'oxyde d'yttrium, présentent des spectres D.R.X. (cf. figure II.1) avec une structure würtzite de type hexagonal, uniquement. Si l'oxyde Y_2O_3 est présent comme aide au frittage (cf. figure II.1), deux phases cristallographiques minoritaires apparaissent en plus de la phase AlN: d'un côté, une phase d'oxyde d'yttrium et de l'autre, une phase $Y_2Al_4O_9$.

Il n'a pas été jugé nécessaire de présenter tous les spectres de chacune des poudres commerciales dans la mesure où leur structure cristallographique est tout à fait semblable.

Discussion: les teneurs en oxygène contenu dans l'AlN sont loin d'être négligeables. Les phases oxydes sont absentes des spectres de diffraction X. Les raisons qui pourraient être invoquées sont que l'oxygène existe sous forme d'oxyde non-cristallin ou que la forme supposée cristalline ne serait pas suffisamment importante (d'un point de vue quantitatif) pour être détectable aux RX.

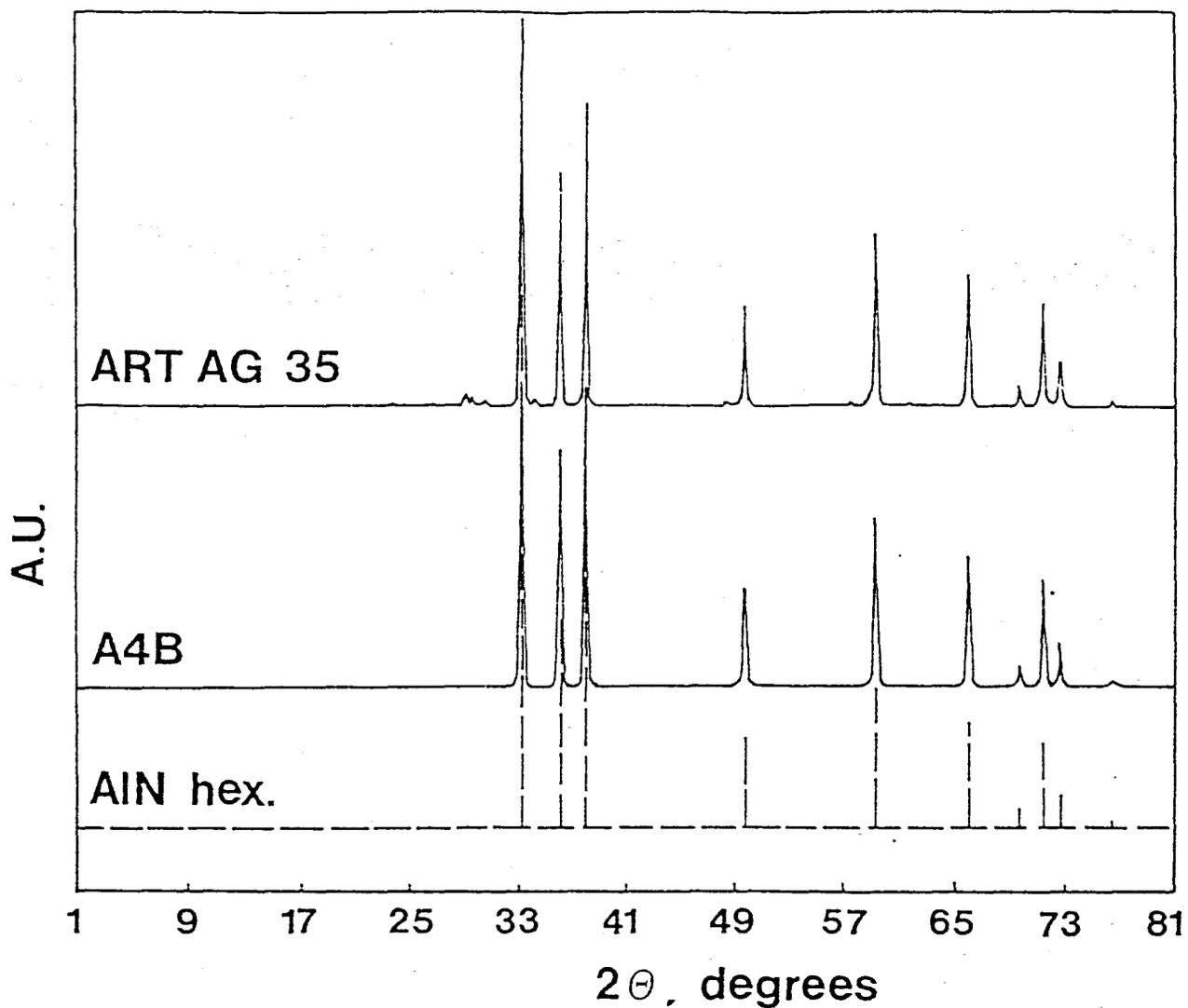


Figure II.1: Spectres DRX de poudres AlN sans (A4) et avec (AG 35) Y_2O_3 comparés au spectre du fichier ASTM de l'AlN hexagonal.

II.3.2) Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier

1) **Le principe:** les spectres infrarouge sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un spectromètre à transformée de Fourier de type BRUCKER IFS 88. Dans un premier temps, les poudres de nitrure d'aluminium sont mélangées à du bromure de potassium qui est transparent à l'IR (dans une proportion massique de 99% et 1%, respectivement pour KBr et AlN); et des pastilles sont réalisées à une pression de 3 T. cm^{-2} pendant 30 s. La dissolution de l'AlN dans KBr permet d'améliorer la résolution de la largeur des pics. Moins il y aura d'AlN par rapport à KBr plus fines seront les raies des spectres. Dans un second temps, la mesure de l'absorbance IR est effectuée directement à travers les pastilles d'AlN auto-supportées (préparées de façon identique aux précédentes). Ces pastilles sont introduites dans des cellules en Pyrex qui sont chauffées sous un vide de 10^{-6} torr afin de nettoyer la surface. enfin, une correction de la ligne de base est effectuée pour chaque spectre enregistré.

2) **Résultats:** les spectres IR de toutes les poudres dispersées dans KBr montrent une bande intense et très large dans la zone spectrale 600-900 cm^{-1} . Cette bande correspond à des vibrations d'élongation ("stretching") de la liaison Al-N [147]. Il est frappant de remarquer que le maximum de cette large bande est plus élevé que la valeur habituellement observée pour l'AlN ($\nu_{\text{Al-N}} = 695 \text{ cm}^{-1}$, [149]). La figure II.2 met en évidence le fait que les poudres contenant de l'yttrium montrent des bandes encore plus larges dans ce domaine.

Si nous soumettons les substrats d'AlN auto-supportés, à un vide de 10^{-6} torr pendant 12 h, ceux-ci montrent un grand nombre de pics de faible intensité dans la région 3000-3800 cm^{-1} . Ces pics attribués à des vibrations de type OH disparaissent en chauffant l'échantillon au dessus de 400°C. (cf. figure II.3)

Dans l'intervalle spectral de 1000 à 1600 cm^{-1} , un autre groupe de bandes, dont la raie la plus intense est centrée sur 1330 cm^{-1} , peut être remarqué (cf. figure II.3). L'intensité de ces bandes décroît dès que la température de prétraitement augmente. Notons qu'il n'y a pas de manière évidente, la bande de déformation habituelle de la molécule ou du cristal H_2O à 1640 cm^{-1} [147].

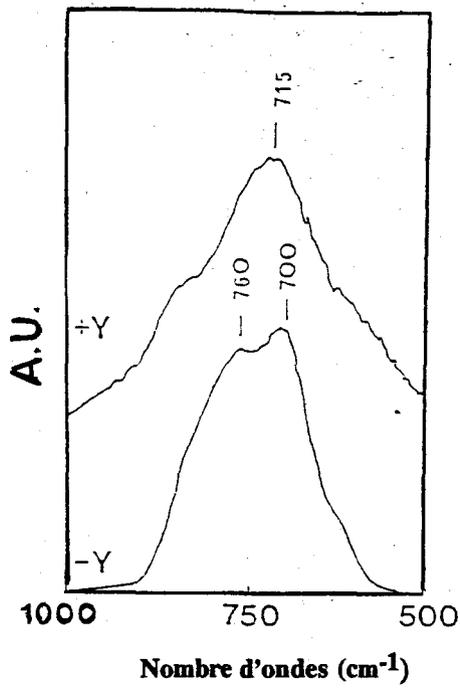


Figure II.2:
 Zone spectrale 500-1000 cm^{-1} de poudres
 d'AlN avec (ARTAG 35) et sans (A4) oxyde
 d'yttrium.

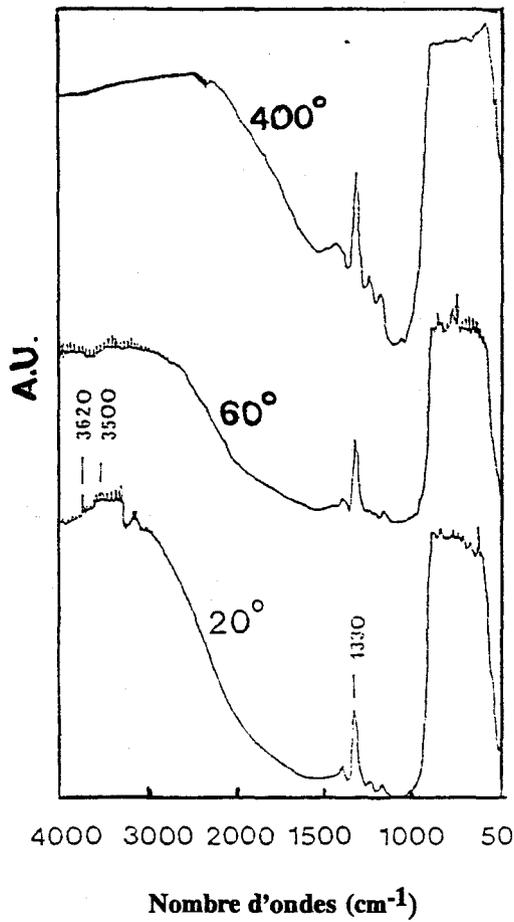


Figure II.3:
 Influence d'un traitement thermique dans
 la zone spectrale 400-4000 cm^{-1} pour la
 poudre A2B.

3) Discussion: la largeur de la bande centrée à 700 cm^{-1} indique que la pureté d'AlN n'est pas grande, et particulièrement que les liaisons Al-O ($\nu_{\text{Al-O}} = 600\text{ cm}^{-1}$) sont présentes à l'intérieur de la structure [135,149]. Cette hypothèse peut être reliée à la large bande d'absorption de l'oxyde d'aluminium visible dans cette région [147].

Il est connu que la bande d'absorption à 700 cm^{-1} est déplacée vers les fréquences plus élevées quand AlN est présent sous forme ultra dispersée [150]. Pour des particules ayant des dimensions de l'ordre de quelques μm , le rayon de courbure très petit de la surface de la particule induit une compression de la maille cristalline, à cause de l'influence des forces de tension (superficielle). En conséquence, cette compression engendre une augmentation de la force de liaison entre les atomes Al et N, et ceci dans la gamme de fréquences des liaisons Al-N.

Ce phénomène a été démontré clairement par Markenko et coll. [135]. Ils ont montré que la fréquence de cette bande se déplaçait vers des valeurs plus faibles par suite d'un recuit à haute température d'une poudre AlN ultra dispersée. Un élargissement de la même bande se réalise aussi dans ces conditions.

Une très grande largeur de la bande Al-N peut être due, dans le cas des solides contenant de l'yttrium, à un accroissement du niveau d'oxygène dans ces poudres.

Le groupe de petits pics dans l'intervalle $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ pourrait être imputé à des groupements hydroxyles. Mais, il est difficile de les extraire du bruit de fond. Néanmoins, leur présence a été vraiment confirmée lorsque nous avons chauffé l'échantillon successivement à 60°C et 400°C . La disparition rapide et totale de ces pics indique qu'ils sont bien présents initialement et ont probablement pour origine des groupements OH de surface.

La bande à 1330 cm^{-1} a déjà été observée par plusieurs auteurs [51,149]. Highfield & Bowen [51] ont suggéré que la raie la plus intense centrée à 1330 cm^{-1} devait être une harmonique de la raie fondamentale d'élongation ("stretching") de Al-N localisée à 700 cm^{-1} . En utilisant la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier de réflectance diffuse (ou "DRIFT") pour caractériser l'AlN traité à l'eau, ils ont aussi remarqué une bande à 1510 cm^{-1} . Ils ont interprété cette bande comme étant la 1^{ère} harmonique de la raie fondamentale d'élongation ("stretching") de Al-O, présente entre 700 et 800 cm^{-1} . Cette bande n'apparaît pas ici.

D'un autre côté, Hoch et coll. [149] ont attribué la bande à 1330 cm^{-1} aux vibrations Al-NH, où NH est considéré comme une entité unique. Ceci est, toutefois, en contradiction avec l'attribution normale des déformations NH, localisées généralement dans les fréquences supérieures à 1500 cm^{-1} . Dans le cas présent, il y a une oxydation évidente de la surface des poudres de nitrure. Ce phénomène crée des espèces hydroxyles (OH) en surface, qui sont

bien connues pour s'adsorber fortement à des fréquences plus basses que 1450 cm^{-1} .

La figure II.3 montre que ces bandes disparaissent progressivement au delà d'un chauffage à 60°C et 400°C .

II.3.3) Etude par spectroscopie des photoélectrons induits par RX

II.3.3.a) Présentation de la technique

L'analyse de surface est réalisée à partir de l'appareil Leybold Hereaus LHS10. L'irradiation des échantillons est réalisée dans des conditions d'ultra-vide (10^{-8} - 10^{-9} torr) avec la raie $\text{AlK}\alpha$ comme source de rayons X ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). La puissance de la source est maintenue à 299 W (23 mA, 13 kV). Les énergies cinétiques des photoélectrons émis sont mesurées à partir d'un analyseur hémisphérique. Les spectres sont tracés en utilisant comme valeur pour le potentiel retardateur $\Delta E / E$ à l'entrée de l'analyseur, la valeur 50. La référence $\text{Al}2p$, pour laquelle l'énergie de liaison (E_L) est fixée à 73.8 eV [142], permet de déterminer les énergies de liaison des niveaux $\text{O}1s$, $\text{N}1s$ et $\text{C}1s$. L'angle défini entre la surface de l'échantillon et le faisceau d'analyse est constant (90°) pour l'appareil.

Les poudres sont simplement pressées sur un porte-échantillon soit en indium (si le travail est fait à température ambiante) soit en acier inox (s'il y a chauffage de l'échantillon), à l'aide d'une spatule et d'une pince. Les échantillons sont analysés avant et après des décapages successifs sous ions de gaz rares (Ar, Ne) réalisés dans la chambre de préparation attenante au spectromètre.

Le bombardement ionique est employé pour l'étude du profil de concentration. Le potentiel de décharge et le courant sont fixés respectivement à 3 keV et 8 mA, alors que la tension de décharge est plus élevée dans le cas d'un décapage sous argon (600 V) que dans le cas d'un décapage sous néon (490 V). Nous supposons dans ces conditions qu'une monocouche (estimée à 2 Angstroms) est décapée de la surface en 30 s.

Les rapports atomiques (O/Al, N/Al et Y/Al selon les poudres) sont calculés à partir des rapports des intensités correspondant aux pics S.P.X..

L'équation suivante représente le rapport des intensités des pics en fonction du rapport atomique et du rapport des énergies cinétiques et des sections de capture données par les tables de Scofield [143] :

$$\frac{I_X}{I_Y} = \frac{N_X}{N_Y} \cdot \frac{\sigma_X}{\sigma_Y} \cdot \left(\frac{E_{c_X}}{E_{c_Y}} \right)^{1+\alpha} \quad (1)$$

avec: $-0.5 \leq \alpha \leq 0.8$,

- $I_{X,Y}$: intensité relative aux éléments X et Y,
- E_C : énergie cinétique du photoélectron considéré,
- σ : section de capture de l'élément analysé,
- X et Y: éléments chimiques considérés.

La formule chimique de la surface analysée de la poudre est déduite des rapports atomiques N_X/N_Y qui sont calculés à partir de l'équation (1) dans laquelle les autres termes sont mesurés expérimentalement. Le tableau suivant récapitule les conditions d'analyse S.P.X. et de décapage ionique.

Tableau II.2: paramètres expérimentaux durant l'analyse S.P.X. et le décapage ionique.

<i>1) de l'analyse (en chambre d'analyse):</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Pression: 10^{-8} à 10^{-9} torr; - Tension du photomultiplicateur: 13 kV; - Courant du photomultiplicateur: 0,22 mA; - Courant de la cathode: 3,7 A.
<i>2) du décapage (en chambre de préparation):</i>
<ul style="list-style-type: none"> - Potentiel de décharge: 3000 V; - Tension de décharge: 500-600 V; - Courant de décharge: 4,5-9,5 mA; - 1 min de décapage # 2 monocouches # 4 angstroems.

II.3.3.b) Composition superficielle des poudres commerciales

- 1) **Principe de l'étude:** il consiste à analyser systématiquement toutes les poudres décrites dans le tableau II.1.a. Elles sont analysées dans leur état initial puis ayant subi un décapage ionique.

- 2) **Description d'un spectre global:** la figure II.4 représente le spectre global en S.P.X., typique d'une poudre commerciale (dans le cas présent, de la poudre ATOCHEM A2B), avant (a) et après (b) un décapage ionique sous néon ou sous argon selon le cas. Chaque pic correspond à la photoémission d'électrons venant des atomes Al, N, O et C caractérisés par une orbitale (1s, 2s, 2p). Notons que l'analyse de la poudre brute montre la présence de la raie Auger de l'oxygène (O_{KVV}). Or la détection de raies Auger d'éléments chimiques (O et N, dans le cas d'un nitrure d'aluminium commercial) de faible énergie cinétique nous indique que ces éléments sont présents dans les premières couches externes. Donc la détection de la raie O_{KVV} signifie que l'oxygène est bien présent en surface. Après décapage, la raie Auger de l'azote N_{KVV} apparaît pour toutes les poudres analysées, la raie O_{KVV} reste présente.

En outre, ces spectres nous donnent deux types d'informations:

- la position du pic est donnée par l'énergie de liaison E_L (où $E_L = h\nu - E_{cin}$, avec $h\nu$ l'excitatrice égale à 1486,6 eV) qui est sensible à l'environnement chimique (ainsi que la largeur à mi-hauteur du pic, $\Delta_{1/2}$).

- l'intensité du pic est proportionnelle au nombre de centres émetteurs présents (Al, O, N et C), fonction aussi du libre parcours moyen des électrons dans la matrice du solide.

En conclusion de ces deux spectres, l'azote ne se trouve pas dans les toutes dernières couches (couches externes), il n'apparaît qu'après un décapage de quelques minutes (20 min. # 80 angstroems). Nous n'avons présenté qu'un seul spectre (poudre A2B) car les autres sont similaires à celui-ci.

Après agrandissement de l'échelle (figure II.5), nous remarquons que les raies des différents éléments chimiques analysés sont rigoureusement symétriques et que cette symétrie n'est pas modifiée durant le décapage. Par contre, le décapage ionique influence les largeurs à mi-hauteur. Les valeurs de $\Delta_{1/2}$ diminuent dans le cas de l'oxygène et augmentent dans le cas de l'aluminium et de l'azote, et cela pour toutes les poudres.

- 3) **Méthode de calcul:** à partir des spectres de chaque élément, nous pouvons en déduire l'aire déterminée avec un planimètre. Les autres valeurs sont déterminées expérimentalement comme l'intensité du pic (unité: coups/s), l'amplitude de ce pic (unité: eV). De là nous pouvons calculer l'intensité totale I_x de l'élément x selon l'expression suivante:

$$I_x = \text{Amplitude (eV)} \cdot \text{Aire (u.a)} \cdot I_{pic} \text{ (c/s)}$$

avec: $\alpha = 0,8$ $\sigma_{Al2p} = 0,537$ $\sigma_{y3d} = 5,98$
 $\sigma_{N1s} = 1,80$ $\sigma_{O1s} = 2,93$

Or d'après l'équation (1), connaissant les valeurs de σ et des intensités, relatives à chaque élément, nous pouvons calculer les valeurs x et y comme suit:

d'où:

$$x = n_{O1s} = \frac{I_{O1s}}{I_{Al2p}} \cdot n_{Al2p} \cdot \frac{0,537}{2,93} \cdot \left(\frac{E_{cin(Al2p)}}{E_{cin(O1s)}} \right)^{1,8}$$

$$y = n_{N1s} = \frac{I_{N1s}}{I_{Al2p}} \cdot n_{Al2p} \cdot \frac{0,537}{1,80} \cdot \left(\frac{E_{cin(Al2p)}}{E_{cin(N1s)}} \right)^{1,8}$$

d'où la formule:

$$\boxed{AlO_x N_y}$$

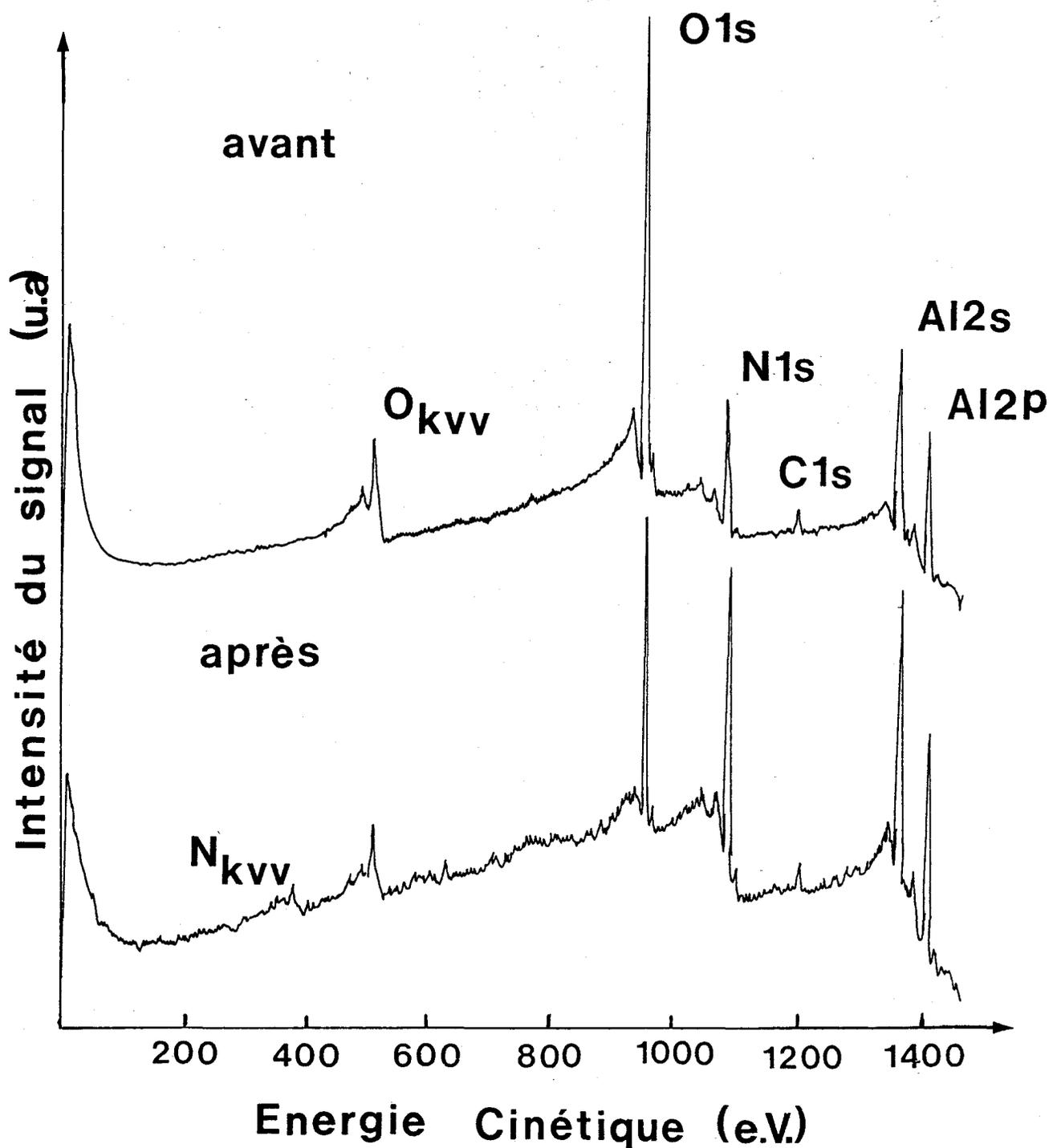


Figure II.4: Spectre global en S.P.X. d'une poudre commerciale avant (a) et après (b) décapage ionique. (poudre A2B, Atochem).

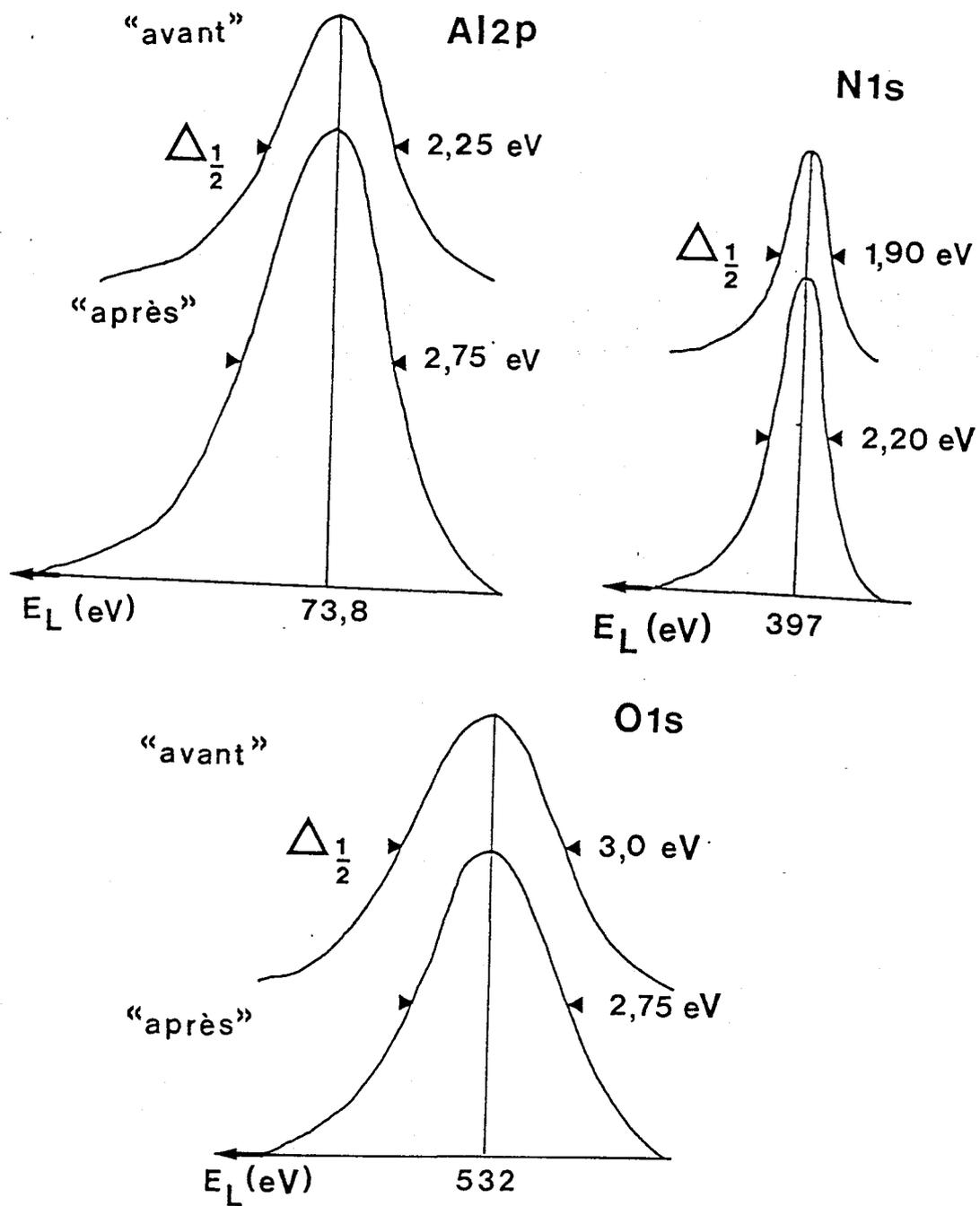


Figure II.5: représentation des raies des éléments chimiques analysés Al, N et O; avant et après décapage ionique.

II.3.3.c) Profil de concentration

Dans cette étude nous avons étudié toutes les poudres décrites dans le tableau II.1.a. en essayant de définir la composition globale d'un grain d'AlN. De manière systématique nous avons analysé la composition de chaque poudre en surface puis après un traitement ionique qui permet de décaper une certaine épaisseur du grain.

- 1) **Procédure de décapage:** dans le tableau suivant figure la formule stoechiométrique propre à la composition atomique d'une poudre dans l'état initial (dans le cas présent, la poudre Atochem A2B) et pour des durées de décapages de 5, 12 et 20 min. Au vu des résultats nous constatons qu'entre 12 et 20 minutes de décapage la composition n'a pas beaucoup changé ainsi que la somme des teneurs en azote et en oxygène (qui reste égale à 1,10). C'est pourquoi cette étude préliminaire a permis de fixer à 20 minutes, la durée des traitements ioniques appliqués à tous les échantillons analysés. Cette durée de traitement équivaut à un décapage de la surface sur une épaisseur d'environ 80 angstroms. Les paramètres d'analyse et de décapage ont été précédemment définis dans le tableau II.2.

Tableau II.3: évolution de la composition en surface d'une poudre d'AlN dans les premières min. de décapage.

<i>temps (min)</i>	0	5	12	20
<i>formule</i>	$\text{AlO}_{1.2}\text{N}_{0.4}$	$\text{AlO}_{1.0}\text{N}_{0.39}$	$\text{AlO}_{0.6}\text{N}_{0.5}$	$\text{AlO}_{0.5}\text{N}_{0.6}$
<i>N+O</i>	1.6	1.39	1.10	1.10

N+O désigne la somme des teneurs atomiques (x + y).

- 2) **Résultats:** nous avons regroupé dans deux séries de tableaux les résultats obtenus pour les poudres avec et sans oxyde d'yttrium.

a) **Les poudres sans Y_2O_3 :** les stoechiométries de surface sont donc dérivées de l'analyse quantitative et sont reportées, avant et après traitement ionique, dans le **tableau II.4** suivant. Les énergies de liaison qui sont sensiblement identiques pour tous les échantillons d'AlN analysés (c'est à dire $531,8 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ pour O1s et $396,9 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$ pour N1s) se trouvent être indépendantes de la procédure de décapage. La largeur à mi-hauteur ($\Delta_{1/2}$) des éléments en surface varie de la manière suivante à l'issue du bombardement: la largeur de la raie O1s diminue alors que celles de N1s et Al2p augmentent.

D'un point de vue quantitatif, les niveaux d'oxygène paraissent très élevés. Après décapage, il y a une plus grande homogénéité entre toutes les formules stoechiométriques des poudres, de ce fait nous pouvons proposer une formule approximative pour tous les échantillons décapés:

$$AlO_xN_y \quad \left| \begin{array}{l} 0.7 \geq x \geq 0.5 \\ 0.6 \geq y \geq 0.5 \end{array} \right.$$

Si le temps de décapage est plus long ($t > 20$ min) il n'apparaît pas de changement très significatif (cf étude d'un long décapage).

Tableau II.4: analyse S.P.X. des poudres commerciales sans Y_2O_3 . compositions atomiques. (décapage sous argon)

Origine	Poudre	telle que	Décapée
ATOCHEM (F)	A2B	Al O _{1.2} N _{0.4}	Al O _{0.50} N _{0.60}
	A4	Al O _{1.3} N _{0.4}	Al O _{0.58} N _{0.56}
STARCK (A)	A	Al O _{0.77} N _{0.6}	Al O _{0.54} N _{0.61}
	B	Al O _{0.95} N _{0.62}	Al O _{0.69} N _{0.60}
	C	Al O _{1.00} N _{0.62}	Al O _{0.71} N _{0.52}
	D	Al O _{1.19} N _{0.43}	Al O _{0.50} N _{0.57}
SUMITOMO (J)	ANS-21	Al O _{0.85} N _{0.54}	Al O _{0.33} N _{0.74}
	ANS-210	Al O _{0.82} N _{0.51}	Al O _{0.55} N _{0.64}
	ANH-21	Al O _{0.81} N _{0.45}	Al O _{0.61} N _{0.55}
DENKA (J)	HT-10	Al O _{1.39} N _{0.43}	Al O _{0.50} N _{0.66}
	AP-10	Al O _{1.15} N _{0.56}	Al O _{0.42} N _{0.67}
	HR-10	Al O _{1.08} N _{0.51}	Al O _{0.51} N _{0.63}
ART (USA)	A-100	Al O _{1.29} N _{0.58}	Al O _{0.72} N _{0.51}
	A-200	Al O _{1.19} O _{0.51}	Al O _{0.76} N _{0.46}
UN.CARBIDE (USA)	AC-6002	Al O _{1.24} N _{0.47}	Al O _{0.55} N _{0.62}
Toyo Al KK (J)	Toyo-UF	Al O _{0.75} N _{0.59}	Al O _{0.45} N _{0.73}
	Toyo-UM	Al O _{0.72} N _{0.67}	Al O _{0.68} N _{0.59}
SADACI	AIN3	Al O _{1.02} N _{0.61}	Al O _{0.68} N _{0.59}

b) **Les poudres avec Y_2O_3** : une étude similaire a été menée sur des poudres contenant de l'oxyde d'yttrium (les poudres ART). Dans ce cas, un bombardement à l'argon pendant 20 minutes conduit à une formule du même type que celle obtenue avec les échantillons sans Y_2O_3 . Le rapport atomique Y/Al qui rend compte de la concentration en atomes d'yttrium signifie que l'yttrium est surtout présent dans les couches externes de l'AlN: en effet, si nous considérons que la teneur en Y_2O_3 est de 3 à 5% massique; que l'épaisseur décapée pendant 20 min est évaluée à environ 80 angstroms (pour le néon) et 100 angstroms (pour l'argon) alors nous obtenons les résultats suivants (cf. tableau II.5.a). Les valeurs des largeurs à mi-hauteur et les énergies de liaison sont regroupées dans le tableau II.5.b.

**Tableau II.5.a: analyse S.P.X. des poudres commerciales avec Y_2O_3 .
compositions atomiques.**

<i>Origine</i>	<i>Poudre</i>	<i>Telle que</i>	<i>Décapée</i>
A.R.T	AG-35	Al O _{1.82} N _{0.64} Y _{0.2}	Al O _{0.67} N _{0.73} Y _{0.09}
	AG-75	Al O _{1.51} N _{0.51} Y _{0.16}	Al O _{0.61} N _{0.70} Y _{0.09}
	AG-250	Al O _{1.73} N _{0.69} Y _{0.2}	Al O _{0.67} N _{0.72} Y _{0.14}

**Tableau II.5.b: analyse S.P.X. des poudres commerciales avec Y_2O_3 .
largeurs à mi-hauteur et énergies de liaison.**

	AG 35		AG 75		AG 250	
	<i>avant</i>	<i>après</i>	<i>avant</i>	<i>après</i>	<i>avant</i>	<i>après</i>
<i>Al2p</i>	2,2	2,6	2,2	2,7	2,1	2,6
$\Delta_{1/2}$ <i>N1s</i>	2,0	2,2	1,9	2,2	2,0	2,4
<i>O1s</i>	3,0	3,4	3,1	3,4	2,8	3,0
<i>N1s</i>	396,5	396,8	397	397,4	396,9	396,2
<i>O1s</i>	531,8	531,8	531,8	531,8	531,9	531,5

- 3) Discussion:

a) **les échantillons d'AlN, avant décapage:** le fait d'avoir en permanence le pic Auger de l'oxygène O_{KVV} ainsi que le pic $O1s$ montrent que l'oxygène est présent notamment dans les couches les plus externes des grains de tous les échantillons d'AlN étudiés. A l'inverse, l'azote Auger N_{KVV} n'est que rarement présent, ce qui signifie que nous ne trouvons pas l'azote dans les toutes premières couches. La détection du pic $N1s$ (avec $E_L = 396,8 \pm 0,2$ eV) signifie que l'azote analysé est typique du nitrure d'aluminium. Dans le tableau suivant nous avons résumé les valeurs possibles de l'énergie de liaison de $N1s$ qui existent à travers la littérature.

Tableau II.6: données bibliographiques pour l'énergie de liaison de l'azote $N1s$.

Réf.	E_L (eV)	Remarques
[41]	398,8	AlN
[41b, 50]	396,6	Si_3N_4 qui devient $SiO_{0,4}N$
[144]	396,8	avec Al2p: 73,9 ---> AlN
	396,7	idem
	396,4	AlN
	401,2	avec Al2p: 74,3 eV ; Al lié à O plutôt qu'à N ---> Al_2O_3 .
[146]	396,5	AlN
	397,5	N_2 est adsorbé en surface de AlN.
	399	N faiblement lié à Al.

* Katnani et Papathomas [41] ont affirmé que des valeurs étaient anormalement élevées pour l'énergie de liaison de $N1s$ de l'AlN oxydé; c'est à dire égale à 398,8 eV, bien qu'ils n'aient pas précisé la nature de la référence utilisée pour la calibration de l'échelle des énergies de liaison.

* Suryanarayana et coll. [50], qui ont étudié par S.P.X. le nitrure d'aluminium dopé au nitrure de silicium (avec aussi Y_2O_3), ont obtenu deux signaux différents pour $N1s$ avec des énergies de liaison égales à 396,6 eV et 399,0 eV. Le pic à 396,6 eV, le plus intense, provient

de Si_3N_4 qui est ajouté comme aide au frittage à l'AlN [d'après 41b] et qui est transformé petit à petit en $\text{SiO}_{0,4}\text{N}$; et l'autre pic à 399,0 eV est attribué à l'AlN n'ayant pas réagi [d'après 41].

* Trois remarques peuvent être faites concernant ce qui vient d'être décrit:

- (1) il existe une certaine aberration dans l'interprétation de AlN vis-à-vis du très petit pic, et de Si_3N_4 vis-à-vis du plus grand, bien que les aides au frittage (<4%) soient mélangés à AlN, avant d'être cuits à 1900°C [50];
- (2) l'énergie de liaison de N1s de Si_3N_4 est souvent référée à 398,3 eV dans d'autres références [148]; cette valeur est bien supérieure à celle proposée par Suryanarayana (qui est 396,6 eV) [50];
- (3) pour des échantillons oxydés, le pic correspondant à l'azote lié à l'oxygène apparaît en général à des valeurs E_L plus élevées que celle relative à un azote lié à un métal [41,144].

En conclusion, nous pouvons dire que le pic N1s relatif au nitrure d'aluminium peut être attribué avec certitude à une valeur plus faible (c'est à dire $396.9 \pm 0.2 \text{ eV}$) que celles proposées par d'autres auteurs [41,146,148]. Ainsi un pic N1s doté d'une énergie de liaison de 397 eV environ (et la plus faible possible) est représentatif de l'azote chargé négativement ce qui confirme le caractère "covalent" de la liaison Al-N que nous pouvons schématiser ainsi:



Les niveaux d'oxygène ici se trouvent être très importants, particulièrement si nous les comparons à ceux de l'azote. Plusieurs auteurs [41,48,50] ont trouvé des rapports molaires O/Al similaires pour des poudres AlN non traitées. Une distinction peut cependant être faite entre des céramiques frittées soit par la méthode "pressureless" soit par la méthode "hot-pressed" [50]. En effet, le rapport molaire O/Al obtenu dans le premier cas (où il est égal à 2,1) est plus petit que dans le second cas (où il est égal à 3,5).

b) les échantillons d'AlN, après décapage:

1) les poudres sans Y_2O_3 :

La procédure de décapage a abouti à ce que tous les échantillons aient sensiblement la même formule chimique. Cela montre que malgré des différences dans la composition chimique de chacune des poudres (différences que l'on perçoit à travers l'analyse de la surface brute), nous parvenons à atteindre une composition quasi identique pour toutes ces poudres au bout de quelques dizaines d'angstroems de profondeur d'analyse.

Les couches superficielles, qui contiennent une grande quantité (en rapport atomique et relativement à l'aluminium) d'oxygène avant décapage, deviennent plus riches (toujours relativement à l'aluminium) en azote, au cours du bombardement ionique. Il semble cependant impossible, dans nos conditions expérimentales, de réduire le pourcentage d'oxygène (voire de l'éliminer) en augmentant la durée de décapage. (cf. "étude d'un long décapage")

La diminution de la largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}$ du pic O1s, au cours du bombardement ionique, pour toutes les poudres, pourrait s'expliquer par la libération des groupements OH présents en surface.

De même, l'accroissement de la largeur à mi-hauteur des pics N1s et Al2p résulterait de la formation d'une quantité importante de défauts créés par le départ des espèces [O].

2) les poudres avec Y₂O₃:

Les résultats ont montré qu'avant décapage le rapport atomique de l'yttrium par rapport à l'aluminium est de l'ordre de 0,18 et qu'après décapage il est de l'ordre de 0,11. Or les caractéristiques de ces poudres commerciales sont telles qu'elles contiennent entre 3 et 5% massique d'oxyde d'yttrium.

* Etablissons un calcul qui permette de comparer les rapports (Y/Al)_{SPX} et (Y/Al)_{comm.}:

- Soit 3% massique d'Y₂O₃ ($M_{Y_2O_3} = 225,8g$ et $M_Y = 88,9g$) dans 1 mole d'AlN ($M_{AlN} = 41g$). Ce qui fait 1,23 g d'Y₂O₃ donc 0,968 g d'Y dans 41 g d'AlN. Ce qui fait 0,0109 mole d'atomes d'Y pour 1 mole d'Al.

- D'où

$$\left(\frac{Y}{Al} \right)_{comm.} \sim 0,011$$

Ce résultat signifie que la concentration en yttrium en surface est 16,5 fois supérieure à la concentration globale de l'yttrium présent sous forme oxyde dans l'AlN. Et lors d'un décapage de 20 minutes de la surface de l'AlN (donc une analyse sur 80 à 100 angstroms de profondeur) nous avons encore une concentration 10 fois supérieure à celle globale. Ceci laisse supposer que l'yttrium (et par la même l'oxyde d'yttrium) est localisé principalement dans les couches les plus externes du grain d'AlN et qu'il n'est donc pas réparti de manière aléatoire à travers le grain d'AlN.

II.3.3.d) Etude d'un long décapage

L'étude a consisté à réaliser des décapages plus ou moins longs et successifs sur plusieurs poudres afin d'évaluer quelle pouvait être l'épaisseur de la couche d'oxynitride d'aluminium AlO_xN_y présente à la surface du grain d' AlN . Les paramètres de mesure et de décapage sont les mêmes que dans le paragraphe précédent. (cf. **tableau II.2**)

Les échantillons ont été choisis selon leur origine de fabrication (poudres ART, SUMITOMO, STARCK et ATOCHEM). Ils ont été placés dans la chambre de préparation du spectromètre Leybold Hereaus pour subir un décapage ionique sous argon. Les poudres ont été déposées sur un porte-échantillon en indium ou en acier inox (inox + poudre + alcool) selon le cas.

- **Principe:** les échantillons sont d'abord analysés dans l'état initial, puis à la suite de décapages successifs, nous procédons à la prise du spectre global et des spectres des éléments Al, N, O et Y (Y quand la poudre contient de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3). Afin de mieux observer l'évolution de la composition de la surface de la poudre, nous avons représenté par des courbes, les teneurs atomiques relatives à N et O par rapport à Al c'est à dire les rapport O/Al et N/Al en fonction de la durée cumulée du traitement ionique. (cf. **Figure II.6**)

- **Résultats:** dans le tableau suivant sont présentées les compositions atomiques des différentes poudres analysées, avec ou sans oxyde d'yttrium et ayant subi plusieurs décapages. D'une manière générale, à l'issue du décapage (sous argon) de 50 à 60 minutes, la composition en surface n'a pas tellement changé par rapport au traitement de 20 minutes, toutefois la teneur en yttrium décroît. Certaines poudres ont subi un décapage supplémentaire de 2 heures environ mais aucune variation nette n'a lieu. (cf. **tableau II.7**)

Figure II.6: évolution des teneurs en azote et en oxygène en fonction du temps de décapage.

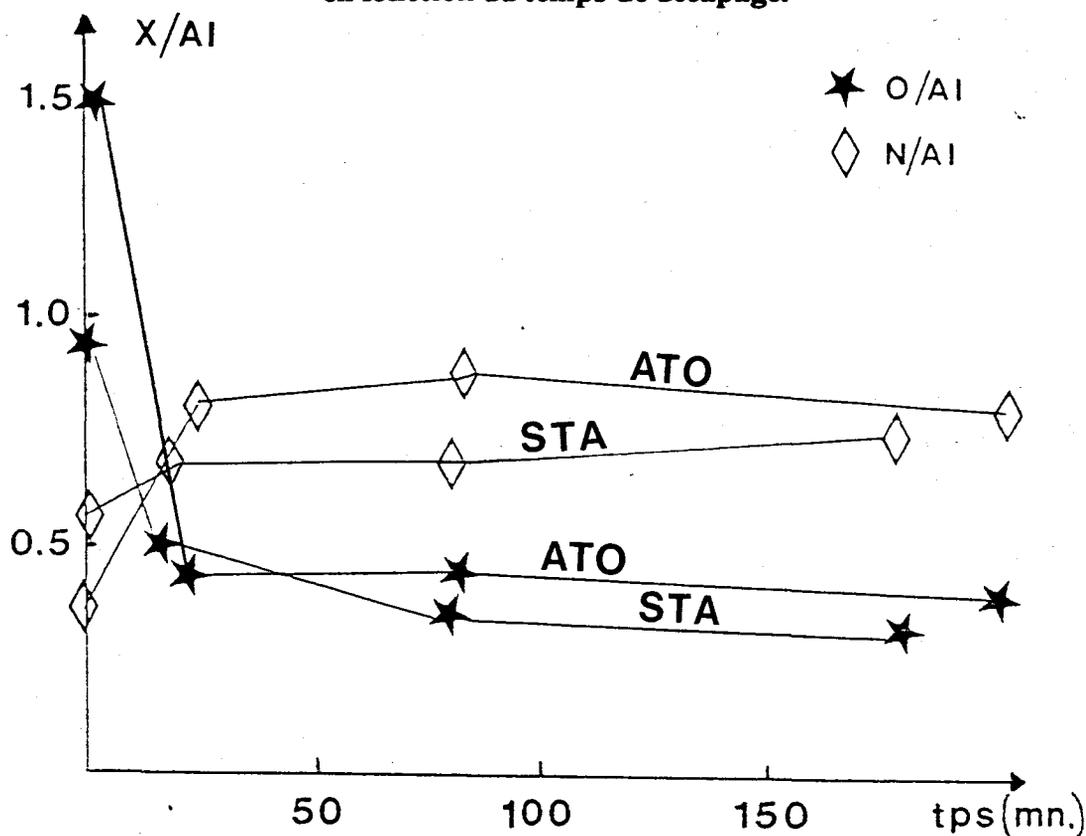


Tableau II.7: compositions atomiques des poudres commerciales après décapages successifs. (sous argon, déposés sur indium).

Poudres/durée(mn)	Tel que	+ 20 min.	+ 60 min.	+
A.R.T. (avec Y₂O₃)				
- AG 250	AlO _{1,73} N _{0,7} Y _{0,2}	AlO _{0,67} N _{0,72} Y _{0,12}	AlO _{0,44} N _{0,65} Y _{0,07}	
- AG 35	AlO _{1,82} N _{0,64} Y _{0,2}	AlO _{0,67} N _{0,73} Y _{0,08}	AlO _{0,45} N _{0,77} Y _{0,06}	
A.R.T. (sans Y₂O₃)				+ 120 min.
- A 100	AlO _{1,29} N _{0,58}	AlO _{0,72} N _{0,51}	AlO _{0,51} N _{0,62}	-
- A 200	AlO _{1,19} N _{0,51}	AlO _{0,76} N _{0,46}	AlO _{0,55} N _{0,67}	AlO _{0,5} N _{0,68}
SUMITOMO		+ 30 min.	+ 50 min.	+ 120 min.
- ANH 20	AlO _{1,07} N _{0,42}	AlO _{0,46} N _{0,63}	AlO _{0,36} N _{0,68}	AlO _{0,36} N _{0,73}
STARCK		+ 15 min.	+ 64 min.	+ 112 min.
- grade A	AlO _{0,94} N _{0,55}	AlO _{0,51} N _{0,69}	AlO _{0,36} N _{0,7}	AlO _{0,3} N _{0,7}
ATOCHEM				+ 120 min.
- A2B	AlO _{1,49} N _{0,35}	AlO _{0,44} N _{0,78}	AlO _{0,44} N _{0,87}	AlO _{0,41} N _{0,74}

- **Hypothèses:** les échantillons sont déposés en couches minces (environ 0,01 mm d'épaisseur) sur un porte-échantillon en indium. Aussi le bombardement d'ions argon à la surface de l'AlN peut provoquer une élévation de température. De ce fait au lieu d'un décapage ionique (c'est à dire d'arracher les atomes O) des groupes OH présents en surface, nous assisterions à un réarrangement des atomes d'oxygène ce qui expliquerait une absence d'évolution de la concentration en oxygène.

Après certaines expériences nous remarquons que la surface de la poudre analysée a été noircie (réoxydation, calcination ou défaut dans la structure).

A cause de ces remarques nous sommes en droit de remettre en cause soit la trop grande durée de décapage soit l'idée de décaper longtemps pour atteindre le coeur du grain ce qui semble impossible. Il semblerait que nous tendions vers une limite AlO_xN_y où $x \neq 0,35 \pm 0,05$ et $y \neq 0,71 \pm 0,03$.

Une analyse du barreau seul, sur lequel est déposé le porte-échantillon lors des analyses, a révélé la présence d'indium mais aussi de carbone qui se sont redéposés au cours du traitement ionique.

Nous avons essayé de refaire l'expérience à partir d'un porte-échantillon en acier inox avec quelques poudres seulement, d'origine japonaise (SUMITOMO). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant. Etant donné que les poudres ont été mélangées au préalable à de l'éthanol pour faciliter l'adhérence sur le support nous avons fait un décapage de 1 minute environ, ce qui représente le décapage de 2 monocouches (approximativement) mais surtout ce qui permet l'extraction des groupements "OH" apportés par l'alcool.

Tableau II.8: Poudres SUMITOMO avec décapages successifs et déposées sur inox + alcool. (argon)

	+ 1 min.	+ 1 h	+ 1 h	-
ANH 20	$AlO_{0,8}N_{0,48}$	$AlO_{0,2}N_{0,72}$	$AlO_{0,12}N_{0,57}$	-
	+ 1 min.	+ 40 min.	+ 1 h	+ 40 min.
ANH 210	$AlO_{0,82}N_{0,51}$	$AlO_{0,27}N_{0,76}$	$AlO_{0,15}N_{0,76}$	$AlO_{0,3}N_{0,73}$
	+ 1 min.	+ 20 min.	+ 1 h	+ 45 min.
ANH 21	$AlO_{0,85}N_{0,54}$	$AlO_{0,33}N_{0,74}$	$AlO_{0,21}N_{0,74}$	$AlO_{0,2}N_{0,71}$

Il semblerait que le rapport x tende vers des valeurs encore plus faibles à l'issue des 2 premiers décapages, autres que 1 minute, et ceci pour les trois poudres. ($x \sim 0,16 \pm 0,04$). Cependant nous avons une composition stationnaire pour la poudre ANH 21 au bout de 45 minutes de décapage supplémentaire et une légère augmentation de la teneur en oxygène pour la poudre ANH 210. La teneur en azote semble constante.

L'utilisation des deux types de support a permis d'aller un "peu plus près" de la composition de l'AlN pur avec l'acier inox.

II.3.4) Réactivité des poudres commerciales

II.3.4.a) Evolution chimique sous vide et sous oxygène

Pour cette étude nous avons choisi la poudre ATOCHEM A2B selon une procédure expérimentale décrite ci-après. Dans un premier temps elle est analysée sans faire intervenir aucun prétraitement. Ensuite elle est chauffée en chambre de préparation sous vide (environ 10^{-8} - 10^{-9} torr) à 573 K (la montée en température est égale $18^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) pendant 40 minutes environ, puis elle est transférée en chambre d'analyse pour enregistrement des spectres S.P.X.. L'opération est renouvelée à la température de 873 K pendant la même durée. La dernière procédure consiste à exposer l'échantillon sous O_2 , à 873 K avec une pression de 10^{-6} torr pendant 10 minutes. Ceci correspond à une exposition de 600L ($1\text{L} = 10^{-6}$ torr)

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant. En fait, le traitement thermique séquentiel mis en oeuvre entraîne des évolutions de l'état de surface de la poudre qui sont parfois similaires à celles détectées après un bombardement ionique:

- * La quantité superficielle d'oxygène décroît nettement jusque 573 K ainsi que la largeur à mi-hauteur de $\text{O}1s$, tandis que la largeur à mi-hauteur de $\text{Al}2p$ augmente avec le chauffage.

- * A l'inverse, le comportement de l'azote ici ne peut pas être comparé à celui obtenu par le bombardement ionique. En effet, le traitement thermique n'affecte en rien sa concentration en surface, mais réduit un peu la largeur à mi-hauteur du pic $\text{N}1s$.

- * La mise en place d'une fuite d'oxygène de 10^{-6} torr, à 873 K ne modifie pas sensiblement ces deux paramètres.

**Tableau II.9: influence d'une calcination sous vide et sous fuite d'O₂
sur la teneur en oxygène d'une poudre AlN commerciale
(Atochem, A2B).**

		Tel que	573 K	873 K	600 L O ₂
Formule		Al O _{1.31} N _{0.35}	Al O _{0.95} N _{0.35}	Al O _{1.00} N _{0.36}	Al O _{1.01} N _{0.38}
$\Delta_{1/2}$	Al2p	2.2	2.6	2.6	2.7
	N1s	1.9	1.6	1.7	1.8
	O1s	3.1	2.4	2.5	2.5

En conclusions, nous avons élimination d'une partie de l'oxygène de "contamination" par traitement thermique sous vide. Nous remarquons que la poudre reste stable sous O₂ dans les conditions choisies. Ceci provient de la présence initiale d'oxygène qui développe une couche externe protectrice (oxyde- oxynitruure) appelée également couche de passivation.

II.3.4.b) Traitement A.T.G

1) **Introduction:** l'étude se compose de deux parties. Dans un premier temps nous avons fait subir à l'une des poudres un traitement A.T.G. sous hélium afin d'observer son comportement sous gaz inerte et en température. Ceci nous a permis de calculer la quantité de groupements "OH" présents à la surface de l'AlN. Dans un second temps nous avons fait subir à la poudre un traitement sous air (donc sous O₂) afin d'observer l'évolution de sa composition en surface grâce à une analyse par S.P.X..

2) 1^{ère} étude sous hélium:

- *Principe:* l'analyse thermogravimétrique est réalisée à partir d'une microbalance Setaram MTB 10-8. Le système permet d'enregistrer toute variation de masse lors d'un traitement thermique d'une petite quantité d'échantillon (1 mg). Le débit de gaz inerte (l'hélium) est ajusté à 40 ml.min⁻¹. La poudre analysée est la poudre ATOCHEM A2B.

- *Résultats:* un traitement thermique avec une montée en température de l'ambiante à 1273 K, sous hélium, a permis d'observer le début d'une perte de masse de l'échantillon analysé, dès 373 K avec une stabilisation de cette perte de masse autour de 623 K. Ceci est la seule remarque que nous puissions faire qualitativement. (cf. **figure II.7**)

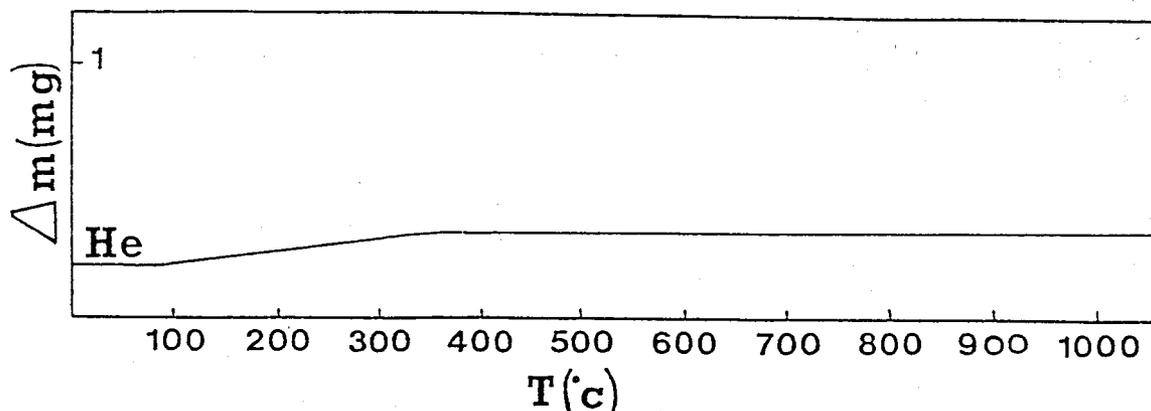
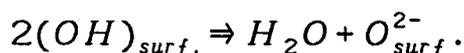


Figure II.7: analyse A.T.G. de la poudre A2B. (sous hélium)

- *Discussion:* l'analyse thermogravimétrique nous fournit plus d'éléments sur ce qui se passe avec les espèces libérées facilement à la surface des grains. Ces espèces sont supposées être des groupements hydroxyles déjà mis en évidence par traitement thermique par I.R.T.F. et dont voici le mécanisme réactionnel de désorption:



La très faible variation de masse serait due à une quantité (faible) de groupements OH qui désorbent sous forme de vapeur d'eau. Ceci est la conséquence des faibles aires spécifiques des poudres. (cf. figure II.8)

- Soit 1 mg, la masse d'échantillon initiale (poudre A2B). D'après la courbe nous mesurons une perte de masse:

$$\Delta m = 0,18 \text{ mg}$$

- Or le nombre de moles de OH_s est tel que: $\frac{\Delta m}{M_{H_2O}} = 2n_{OH_s} = \frac{0,18}{18} = 10^{-2}$

- D'où $n_{OH_s} = 5 \cdot 10^{-3}$ mole d'OH désorbés pour 1 mg d'AlN traité soit 5 mol.g^{-1} d'OH en surface d'AlN dont l'aire spécifique A_s est égale à $3,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (donnée producteur) et à $2,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (donnée du CRIBC de MONS) (cf. Tableau II.1.a).

- D'où le nombre de moles de OH par m^2 d'AlN: $n_{OH}/A_s = 1,43 \text{ mol.m}^2$ pour le fabricant ATOCHEM et $n_{OH}/A_s = 2,2 \text{ mol.m}^2$ pour le CRIBC de MONS.

3) 2^{ème} étude sous air:

- *Principe:* le travail a consisté à étudier la résistance à l'oxydation d'une poudre d'AlN commerciale subissant un traitement thermique sous air. Pour ce faire un traitement A.T.G. et une analyse de la surface par spectroscopie de photoélectrons induits par RX ont été combinés. L'expérience a été réalisée à partir d'une poudre ATOCHEM (grade A2B) choisie arbitrairement.

Dans un premier temps, plusieurs échantillons ont été prélevés de cette poudre A2B et ont subi différentes A.T.G., sous flux d'air, à différentes températures selon l'échantillon. Cette étape est réalisée au CRITT de MAUBEUGE.

Dans un second temps, les échantillons ont été analysés par S.P.X. (pas de décapage). La poudre brute, n'ayant subi aucun traitement A.T.G., a aussi été analysée afin d'établir une référence pour la composition initiale de la surface ainsi que pour les valeurs expérimentales (largeur à mi-hauteur et énergie de liaison).

Deux séries de traitements ont été menées respectivement à 873 K et 1123 K d'une part, et à 923 K, 1073 K et 1173 K d'autre part.

- *Résultats A.T.G.:*

(a) **Variation de la masse d'AlN en fonction de la température:**

La figure II.8 représente la variation de la masse du nitrure d'aluminium en fonction de la température. La cinétique de chauffage adoptée pour cette étude est de $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température maximale est de 1673 K. Ce thermogramme présente les étapes suivantes:

- une perte de masse de l'ordre de 0,03% jusque 933 K,
- un gain de masse à partir de 933 K,
- une transformation totale du nitrure d'aluminium en alumine à 1373 K.

Les résultats de cette étude indiquent un début d'oxydation de l'AlN vers 933 K. Afin d'affiner ces résultats et d'évaluer l'influence du temps sur ces phénomènes, des traitements isothermes sont effectués à différentes températures sur le nitrure pulvérulent.

(b) **Variation de la masse d'AlN en fonction du temps et pour différentes températures:**

Les variations de masse de la poudre de nitrure d'aluminium sont étudiées lors de traitements isothermes de 2 h à différentes températures (773, 873, 923, 973, 1023, 1073, 1123 et 1173 K), la vitesse de chauffage pour atteindre le palier est de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'analyse des différents thermogrammes (figure II.8) permet de faire les observations suivantes:

- tous les échantillons présentent une perte moyenne de masse de 0,28% jusqu'à des températures de l'ordre de 673 K;
- aucune augmentation de masse n'est observée pour les poudres traitées à 773 K et 873 K;
- à partir de 923 K un léger gain de masse est constaté. Cette augmentation devient de plus en plus importante lorsque s'élève la température de traitement.

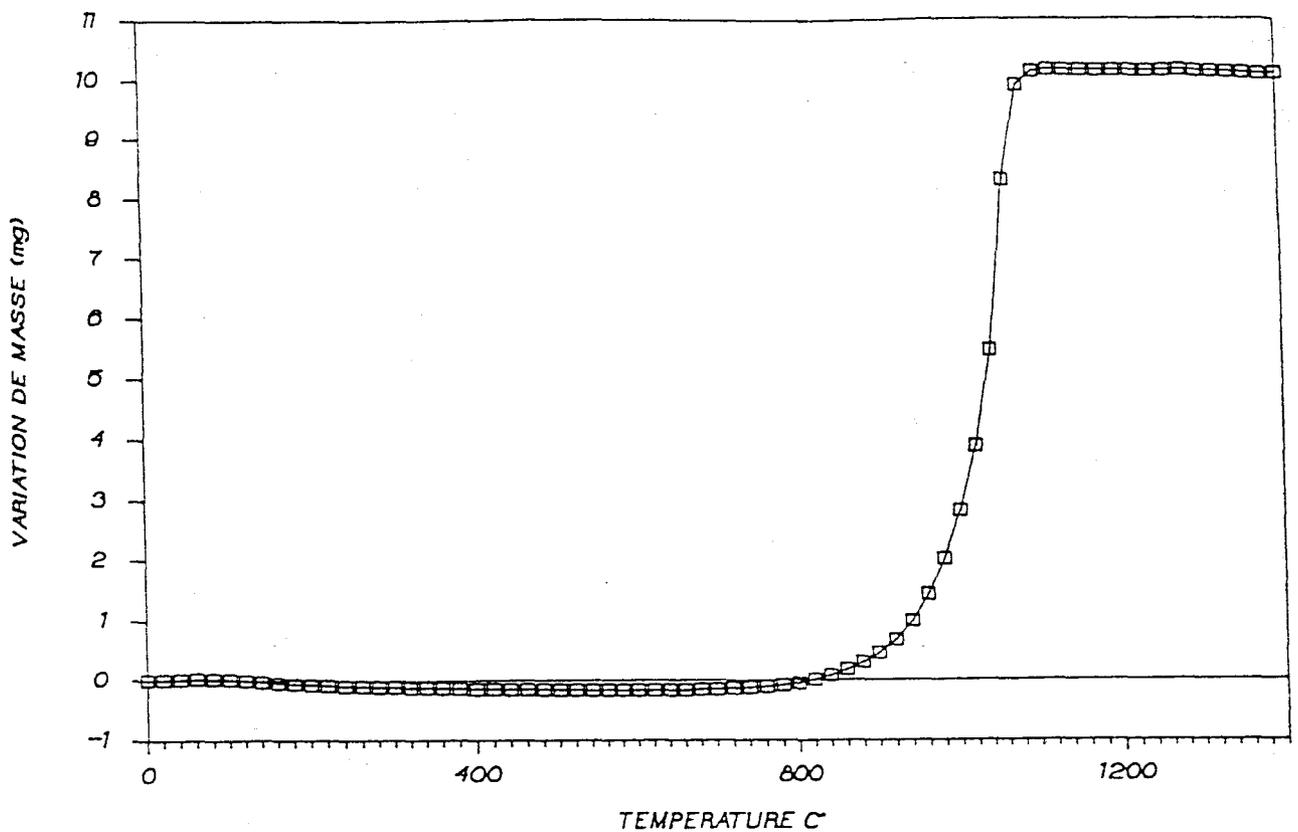


Figure II.8: variation de masse de l'AlN lors d'une montée en température à 1673 K ($0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

L'analyse de la poudre brute nous permet d'obtenir la composition en surface avant tout phénomène d'oxydation. Les éléments considérés sont l'aluminium, l'azote et l'oxygène. L'exploitation des résultats nous donne la formule stoechiométrique de la composition en surface de l'échantillon à l'état initial. Le calcul est réalisé suivant la formule (1). Les formules stoechiométriques issues du calcul ainsi que les largeurs à mi-hauteur et les énergies de liaison figurent dans les tableaux II.10 et II.11.

Tableau II.10 : nous constatons qu'entre l'état initial de la poudre AlN et le traitement à 873 K aucune variation n'a lieu aussi bien pour l'oxygène que pour l'azote. Par contre, au-delà de 1123 K nous avons une augmentation importante de la teneur en atomes d'oxygène (1,31 à 2,03 soit 55% en plus) et à l'inverse une diminution de la teneur en azote (0,36 à 0,04 soit 89%). De la même façon nous n'observons aucune variation des énergies de liaison et des largeurs à mi-hauteur entre l'analyse de la poudre initiale et de la poudre traitée à 873 K; alors qu'à l'issue du traitement à 1123 K, l'énergie E_L de Al2p subit un déplacement de 73,8 à 74,3 eV. En même temps un pic supplémentaire de l'azote apparaît à une énergie de liaison plus élevée, égale à $403,8 \pm 0,1$ eV. Or d'après la littérature [159] nous avons comme énergie de liaison de référence pour l'azote N1s, les valeurs suivantes:

- pour une amine RNH₂: $E_L \# 399$ eV;
- pour un nitrite (NaNO₂): $E_L \# 403$ eV;
- pour un nitrate (NH₄NO₃): $E_L(\text{NH}_4) \# 401$ eV et $E_L(\text{NO}_3) \# 406-407$ eV;
- pour un nitrure (AlN): $E_L \# 397$ eV.

Donc il semblerait que le second pic d'azote (nommé N') soit relatif à un azote de type nitrite. (cf. figure II.9 et tableaux II.10 et II.11).

Dans un premier temps, cela peut s'interpréter comme une évolution de la phase AlN vers la phase alumine avec formation d'un intermédiaire de type oxynitrure. En effet, d'après la littérature [142,144] l'énergie de liaison à 74,5 eV [144] ou 74,7 eV [142] serait caractéristique d'un Al rattaché à O plutôt qu'à N.

Tableau II.11 : à 923 K l'oxydation de la surface est amorcée: la teneur en O passe de 1,25 à 1,28. Cependant entre l'état initial et le traitement à 1173 K l'augmentation en O est plus faible (+ 47%) qu'entre l'état initial précédent et 1123 K (+55%). Cette différence doit

être due à certaines variations dans la cinétique d'oxydation causées peut-être par les conditions de traitement qui ne peuvent pas être rigoureusement les mêmes : la masse initiale de poudre ou le débit d'air ou enfin la montée en température.

Nous remarquons, donc, d'un point de vue quantitatif, que les deux séries d'analyses ne peuvent pas être corrélées. Toutefois, d'un point de vue qualitatif il est possible de suivre l'évolution du pic de l'azote N1s (Cf. figure II.9).

- Avant 923 K le pic présent est celui typique de l'azote du nitrure d'aluminium dont l'énergie de liaison est égale à environ 396,8 eV. Nous constatons toutefois la présence d'un très faible pic à 403.8 eV (N'). Au delà du traitement à 923 K ce petit pic croît au fur et à mesure que la température augmente. Il est typique d'un ion nitrite [159]. A 1173 K, à un stade avancé de l'oxydation, ce pic N' devient équivalent (en intensité) au pic N (type nitrure).

- Dès 1073 K l'intensité des pics a nettement diminué par rapport à l'intensité initiale de la poudre brute. Cette disparition de l'azote provient du fait que la phase AlN est progressivement recouverte et même remplacée par la phase Al₂O₃.

**Tableau II.10 : résultats S.P.X. d'une poudre Atochem
ayant subi des A.T.G. à 873 K et 1123 K.
(sous air)**

<i>Conditions d'analyse</i>	<i>Eléments</i>	<i>E_L (ev)</i>	<i>Δ_{1/2}(ev)</i>	<i>Formules</i>
<i>Poudre brute</i>	Al2p	73.8	2.5	Al O_{1.31} N_{0.36}
	N1s	396.7	1.7	
	O1s	531.6	3.0	
<i>ATG à 873 K</i>	Al2p	73.8	2.3	Al O_{1.31} N_{0.33}
	N1s	396.7	1.6	
	O1s	531.3	2.9	
<i>ATG à 1123 K</i>	Al2p	74.3	2.3	Al O_{2.03} N_{0.08} N'_{0.04}
	N'	403.7	-	
	N	396.7	1.6	
	O1s	531.6	2.8	

**Tableau II.11 : même poudre ayant subi une ATG
à 923 K, 1073 K et 1173 K.
(mêmes conditions)**

<i>Conditions d'analyse</i>	<i>Eléments</i>	<i>E_L (ev)</i>	<i>Δ_{1/2}(ev)</i>	<i>Formules</i>
<i>Poudre brute</i>	Al2p	73.8	2.3	Al O_{1.25} N_{0.32}
	N1s	396.7	1.5	
	O1s	531.6	3.0	
<i>ATG à 923 K</i>	Al2p	73.8	2.5	Al O_{1.28} N_{0.29}
	N1s	396.6	1.6	
	O1s	531.2	2.8	
<i>ATG à 1073 K</i>	Al2p	74.3	2.3	Al O_{1.57} N_{0.15} N'_{0.12}
	N'	403.9	-	
	N	396.9	1.8	
	O1s	531.5	2.9	
<i>ATG à 1173 K</i>	Al2p	74.3	2.2	Al O_{1.78} N_{0.04} N'_{0.04}
	N'	403.8	-	
	N	396.6	2.2	
	O1s	531.3	2.8	

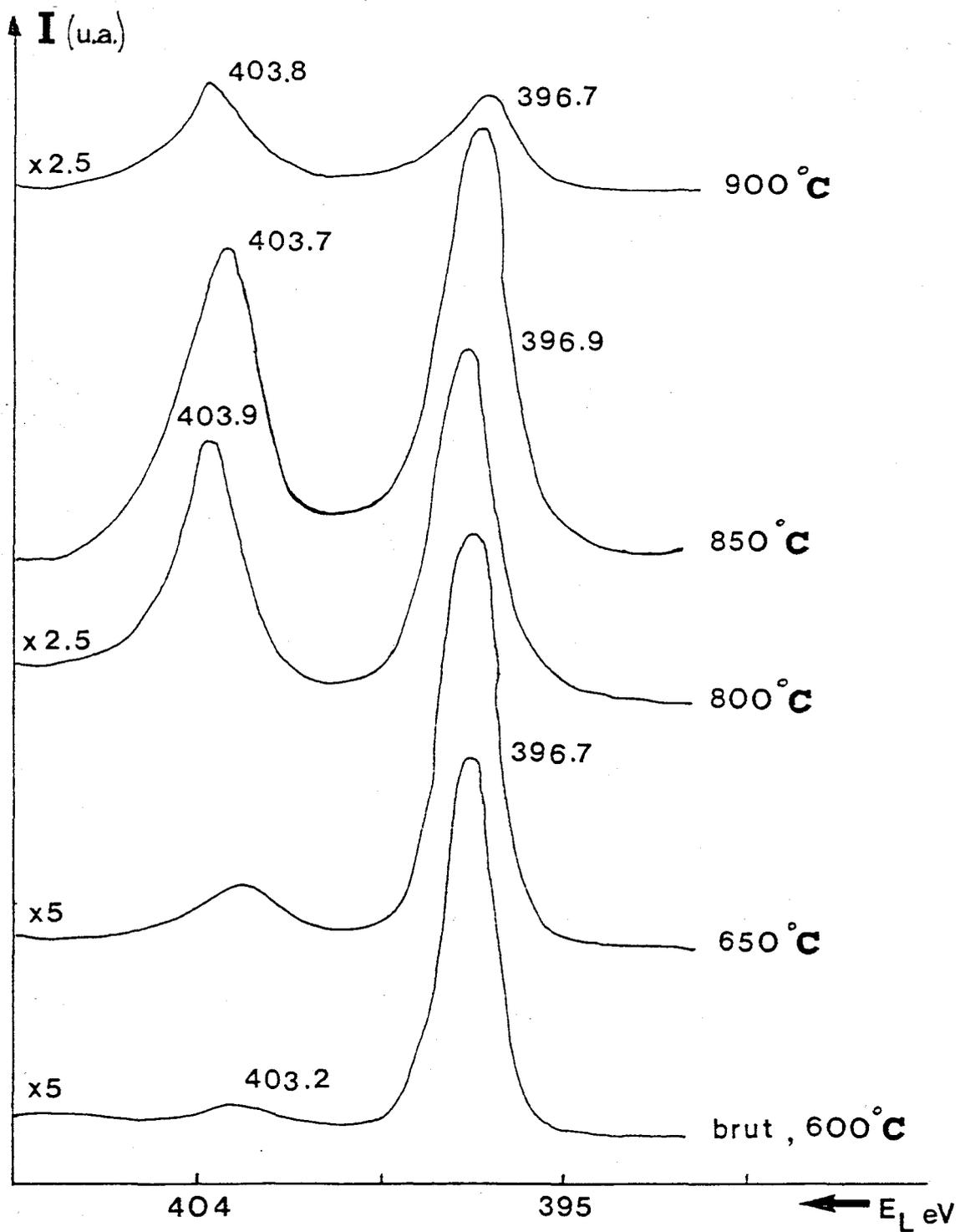


Figure II.9: évolution des pics d'azote N et N' relatifs aux espèces nitrure et nitrite en fonction du traitement A.T.G. sous air.

4) Conclusions

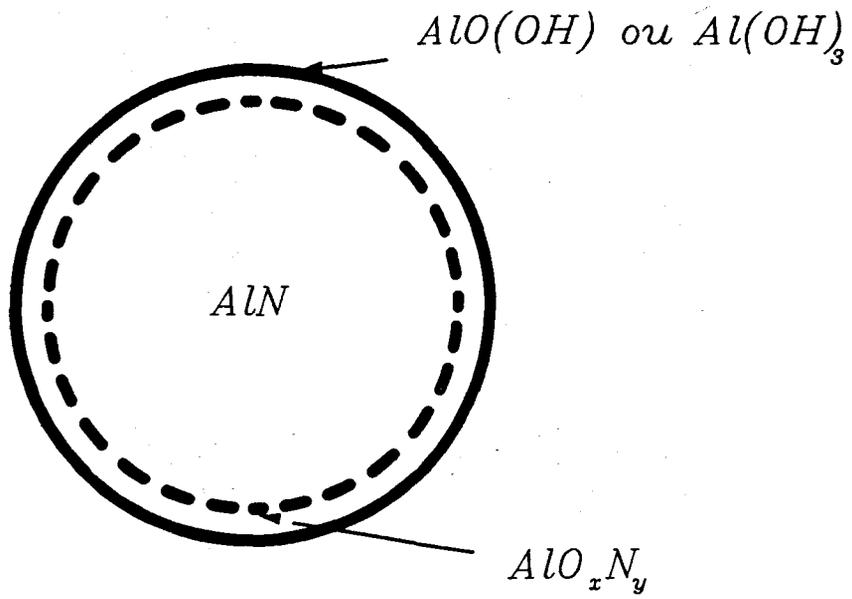
Les techniques S.P.X. et A.T.G. combinées ont donc permis de donner des informations au sujet de l'étape initiale de l'oxydation de l'AlN. AlN s'est avéré être inerte à l'air à 923 K. Les résultats révèlent que l'oxydation débute dès 923 K (dès 973 K pour [41]). Entre 923 et 1173 K la formation du pic N' correspond au groupement nitrite NO_2^- ce qui explique que la structure AlN tende progressivement vers une structure AlO_xN_y . A 1173 K il n'y a presque plus d'azote dans notre cas, d'ailleurs le pic N n'existe plus chez d'autres auteurs [41]. Et à 1223 K il ne reste plus qu'un trait assimilable au bruit de fond.

Cette étude a été réalisée sur une poudre fabriquée par ATOCHEM (donc par carbonituration de l'alumine) mais nous pouvons supposer que les résultats seraient similaires avec d'autres poudres synthétisées par des voies différentes étant donnée l'allure de la couche superficielle analysée en S.P.X., par décapage ionique.

II.4) Conclusions: Modèle théorique de la composition du grain AlN

Les espèces hydroxyles, qui s'éliminent aisément par un traitement thermique ou par un bombardement ionique, sont présentes à la surface des grains d'AlN. Elles résultent d'un processus d'oxydation superficielle dans les conditions ambiantes. Cette transformation altère préférentiellement les couches de surface. En effet, nous avons trouvé, grâce à l'I.R.T.F., que les liaisons Al-O se trouvaient à l'intérieur de la structure, en plus des liaisons Al-N. Par contre, seule la structure d'AlN hexagonal pur est détectée par D.R.X..

Un schéma représentant un modèle de la composition des grains d'AlN peut être déduit de ces résultats (cf. figure II.10). Dans ce modèle, une phase de type oxynitride d'aluminium (de formule approximative $\text{AlO}_{0,6}\text{N}_{0,6}$) formerait une couche intermédiaire entre le coeur du nitride et la phase externe oxyhydratée [AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$]. Notons que la phase oxynitride d'aluminium n'est pas bien définie comme étant la phase AlON, liée au fait que les espèces O diffusent à l'intérieur de la matrice AlN.



**Figure II.10: Modèle théorique de la composition du grain d'AlN.
Pour toutes les poudres commerciales.**

PARTIE III

Synthèse de l'AlN par réaction entre AlCl₃ et NH₃

III.1) Considérations théoriques

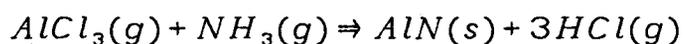
III.1.1) Objectif du travail

Le but du travail est de synthétiser de la poudre de nitrure d'aluminium par une réaction en phase gaz entre le trichlorure d'aluminium (AlCl₃) et l'ammoniac (NH₃). Cette poudre doit comporter certaines caractéristiques définies comme suit: 1) une taille de grain sub-micronique ($\Phi < 1 \mu m$), une structure homogène et homodisperse, 2) une très grande pureté (teneur en O < 1%, inférieure à la teneur en oxygène des poudres commerciales, cf. **Tableau II.1.a**, Chapitre II). Il faut donc que la méthode de synthèse permette de contrôler la composition, la taille et la forme des particules; ainsi que la disposition spatiale des atomes. Enfin grâce aux techniques de caractérisations physico-chimiques du laboratoire, nous pourrons analyser l'état de surface et la composition en masse de ces poudres synthétisées, et comparer éventuellement avec le modèle morphologique et théorique établi au chapitre précédent.

III.1.2) Moyens mis en jeu

III.1.2.a) Réaction chimique en phase gaz (ou "C.V.R.")

L'équation chimique globale mise en jeu est la suivante:

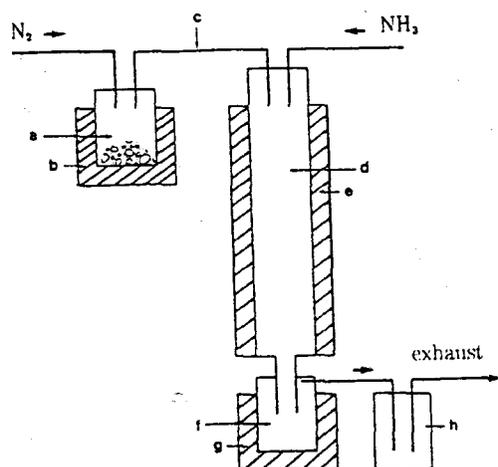


Elle est réalisée pour une température comprise entre 1173 et 1453 K, à une pression de 0,1 MPa. Le trichlorure d'aluminium est le réactif, en tant que source d'aluminium, et l'ammoniac en tant que source nitrurante. L'azote est employé comme gaz porteur du réactif vers le réacteur où a lieu la réaction.

III.1.2.b) Montage réactionnel

La première partie du travail a consisté à élaborer un réacteur dynamique, vertical (type réacteur tubulaire) où la pression serait contrôlable et la température programmable. Le montage a été inspiré dans un premier temps du schéma figurant dans les travaux de Nickel et coll. [156] dont la représentation succincte est reportée dans la figure III.1.

Légende



- (a) réservoir de sublimation de AlCl_3
- (b) four F_1
- (c) circuit de connexion
- (d) chambre réactionnelle
- (e) four F_R
- (f) réservoir AlN
- (g) four F_2
- (h) piège pour produits solides de réaction autre que AlN (NH_4Cl)

Figure III.1: représentation schématique du système de réacteurs pour la préparation d'AlN par CVR.[156]

III.1.3) Justification du choix du réactif AlCl_3

III.1.3.a) D'un point de vue économique

Dans le tableau suivant nous avons indiqué les prix des différents composés halogénures de l'aluminium, avec une pureté moyenne. Les valeurs sont relatives au catalogue Aldrich 1991.

Tableau III.1: données économiques des produits AlX_3 . (Aldrich 91)

	<i>Pureté</i>	<i>Quantité</i>	<i>Prix en FF</i>
$AlCl_3$	98 %	100 g	84,50
$AlBr_3$	98 %	100 g	164,10
AlF_3	-	100 g	155,50
AlI_3	95 %	100 g	353,50

Nous remarquons que le trichlorure d'aluminium est moins cher que les autres produits et beaucoup moins cher que l'iodure d'aluminium qui est moins pur.

III.1.3.b) D'un point de vue thermodynamique

Hashman [154] a fait une étude thermodynamique comparative, en particulier avec trois composés d'halogénures d'aluminium: $AlCl_3$, $AlBr_3$ et AlF_3 .

Soient ζ le taux de pureté du produit de la réaction (ou la fraction molaire d' AlN dans la phase condensée) et η le taux de conversion de la source d' Al en AlN , étant définis comme suit:

$$\zeta = \frac{N_{AlN(s)}}{\sum N_{i(l)} + \sum N_{i(s)}} \qquad \eta = \frac{N_{AlN(s)}}{N_{source\ Al}^0}$$

où $\sum N_{i(l)}$ est la somme des fractions de moles i dans la phase j .

où $N_{source\ Al}^0$ est le nombre de moles initial en AlX_3 .

Et soient Φ et γ les rapports définis comme suit:

$$\Phi = \frac{N_{sourcetrurante}^0}{N_{source\ Al}^0} \qquad \gamma = \frac{N_{sourcetrurante}^0 + N_{source\ Al}^0}{N_{gazvecteur}^0}$$

où N_i^0 est le nombre de moles i dans la phase gaz.

où $N_{sourcetrurante}^0$ est le nombre de moles initial du gaz niturant, NH_3 .

où $N_{gazvecteur}^0$ est le nombre de moles initial du gaz vecteur, H_2 .

Ayant défini ces différents paramètres, la figure suivante nous donne (A) les performances de chaque composé AlX_3 à travers l'évolution de leur taux de conversion η en fonction de la température de réaction dans le cas où le système est $AlX_3/NH_3/H_2$; et (B) la représentation de la pureté de l' AlN à travers l'évolution de ζ en fonction de la température pour $\gamma = 1/10$, $\phi = 10$ et $P = 0,1$ MPa.

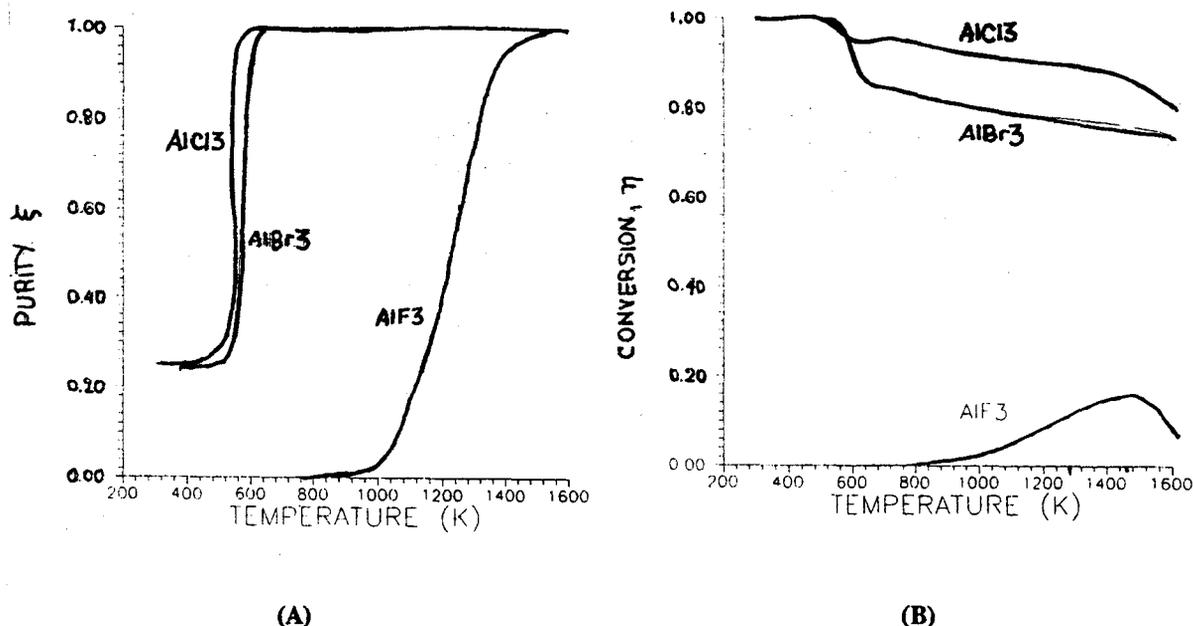


Figure III.2: évolution de η (A) et de ζ (B) en fonction de la température pour le système $AlX_3/NH_3/H_2$ à $\gamma = 1/10$; $\phi = 10$; $P = 0,1$ MPa pour $X = Cl, F,$ et Br . [154]

Il est clair que $AlCl_3$ donne la meilleure conversion au-dessus de 700 K, suivi de près par $AlBr_3$, tandis que AlF_3 a une très faible valeur η [et même nulle pour $T < 800$ K (cf Figure III.2 (A))]. Dès que la température s'accroît, la conversion de $AlCl_3$ et $AlBr_3$ diminue alors que celle de AlF_3 augmente, même si à 1600 K, la conversion de AlF_3 est bien inférieure à celle des autres halogénures. De plus $AlCl_3$ est le réactif qui permet de donner la pureté la plus grande à l' AlN , le plus rapidement en température (cf. figure II.2 (B)).

Enfin le composé $AlCl_3$ se sublime, pour une pression de vapeur de 0,1 MPa, à une température inférieure à celles des autres composés [158]. (cf. Tableau III.2).

Tableau III.2: Pression de vapeur (P < 1 atm, T en °C).[158]

P --->	1	10	40	100	400	760	M.Point
AlCl ₃	373(s)	396,8(s)	412,9(s)	425(s)	444,6(s)	453,2(s)	465,4
AlBr ₃	354,3(s)	391	423,6	449,1	500	529,3	370,5
AlF ₃	1511	1597	1651	1695	1769	1810	1313
NH ₄ Cl	433,4(s)	482,8(s)	518(s)	544,5(s)	589,5(s)	610,8(s)	793
NH ₄ Br	471,3(s)	525(s)	563(s)	593(s)	643(s)	669(s)	815

- Pression en mm Hg.

- (s) en phase solide.

Les composés NH₄X sont produits lors de la réaction entre AlX₃ et NH₃, en plus de HCl. Il est donc important de tenir compte de la température à laquelle ils sont susceptibles de condenser. Si le réactif AlCl₃ a un meilleur taux de conversion, s'il permet d'obtenir une poudre AlN plus pure et s'il est plus vite sublimé pour une pression de 1 atm, il faut toutefois qu'il n'y ait aucun endroit du montage (où AlN se trouve en aval du montage) exposé à une température inférieure à 612 K.

III.2) Etude expérimentale

III.2.1) Premiers essais

III.2.1.a) Descriptif du montage - Schéma

La partie principale est constituée d'un réacteur vertical (de type tubulaire) en acier réfractaire (type Pyroval) chauffé par un four (F_R) qui comporte un programmeur et régulateur de température (type Microcor). Le réacteur (R_R) peut fonctionner en continu, à pression atmosphérique ou à pression réduite grâce à un système de pompage I et II (pompe Alcatel). Ce pompage, au départ, permet de purger le montage à de faibles pressions (10⁻²-10⁻⁵ torr).

En partie secondaire: le réacteur R_R est relié à un circuit d'alimentation en gaz comportant un réservoir (R_1) chauffé par un second four (F_1) pour sublimer le réactif $AlCl_3$, des débitmètres volumiques pour N_2 et NH_3 . Relié en aval du réacteur R_R , un collecteur est chauffé par un troisième four F_2 pour la récupération de l' AlN par condensation des produits de la réaction.

En annexe II figurent les descriptions de l'acier réfractaire, des débitmètres et des régulateurs de température.

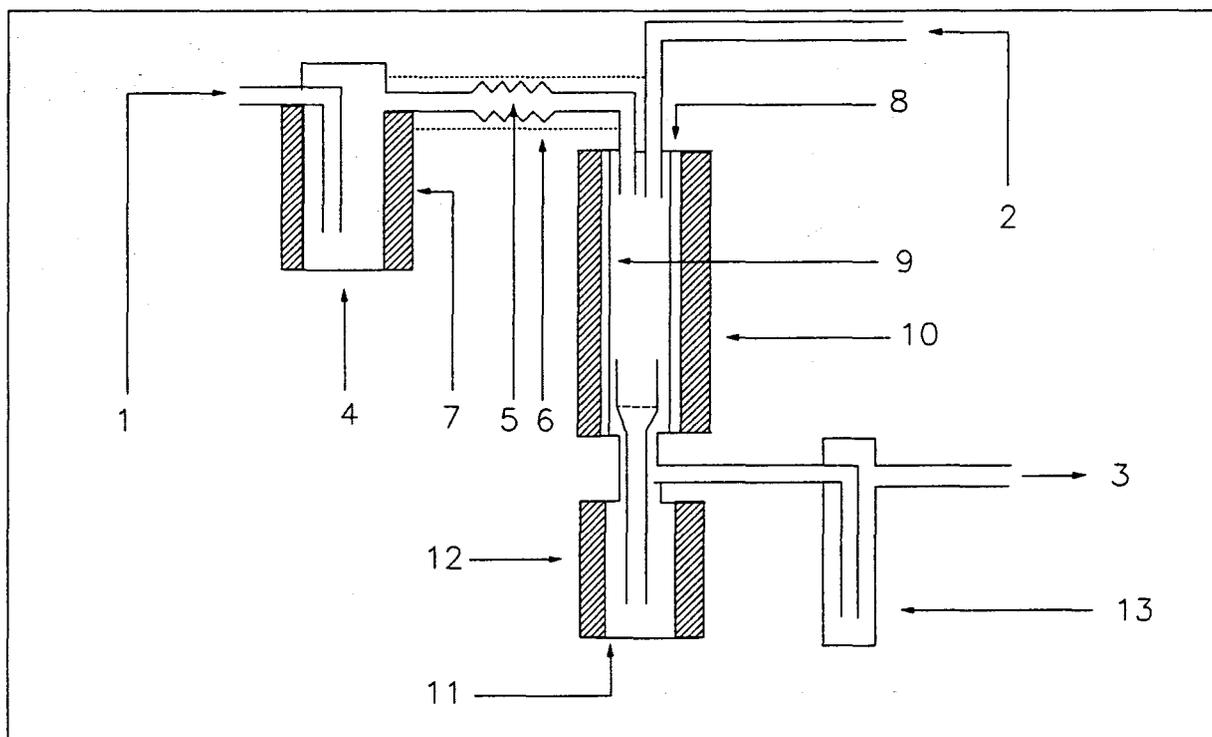


Figure III.3: schéma du montage CVR1.

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1: gaz vecteur (N_2). | 7: Four F_1. |
| 2: NH_3. | 8: Réacteur R_R. |
| 3: évacuation des gaz. | 9: Tube céramique. |
| 4: Réacteur R_1 (en verre). | 10: Four F_R. |
| 5: Soufflet de raccordement verre-métal. | 11: Réacteur R_2. |
| 6: Cordon chauffant | 12: Four F_2. |
| | 13: Piège en verre. |

- Le thermocouple permet de donner la température à l'intérieur du réacteur, c'est à dire en contact direct avec le milieu réactionnel.

- A l'intérieur du réacteur R_R est placé un tube de céramique (en silice ou en alumine) qui sert de chemisage au réacteur en acier, cela permet d'éviter un contact direct entre les produits et les parois en acier inox du réacteur.

- Le cordon chauffant mis entre F_1 et F_R vise à maintenir à l'état gaz $AlCl_3$ sublimé; et celui placé entre F_R et F_2 permet de ne pas avoir de point froid éventuel (pour les produits recondensables comme le chlorure d'ammonium NH_4Cl).

- Le piège en sortie sert à condenser les produits secondaires.

III.2.1.b) Protocole expérimental

- **Le jour précédant la synthèse:** après vérification des fuites éventuelles, tout le circuit est purgé grâce à un pompage primaire (10^{-2} torr). Puis il est mis sous flux d'azote (quelques l/h) pendant toute la nuit afin d'éliminer toute trace d'oxygène (sous forme d'eau ou d'air).

- **Le jour de la synthèse:** le four F_R est programmé à l'aide du Microcor pour atteindre la température de réaction en 3-4 heures. Alors que le bâti est toujours balayé à l'azote, le réactif $AlCl_3$ est pesé et mis le plus rapidement possible dans le réservoir R_1 . Les cordons chauffant sont mis en route ainsi que le four F_2 (sans vitesse de montée en T). Puis le four F_1 est programmé à l'aide du Minicor.

L'ammoniac est introduit dans le circuit dès que la température dans R_1 est suffisamment élevée pour que $AlCl_3$ ait une tension de vapeur non négligeable c'est à dire dès que le four F_1 atteint 397 à 408 K (ce qui correspond à une pression de 10 à 40 torrs).

Etapas de la synthèse:

1. Sublimation du précurseur minéral $AlCl_3$ sous un flux de N_2 de quelques $l.h^{-1}$ (6 à 10) à une température allant de 453 à 493 K.

2. Réaction à température constante avec NH_3 qui converge avec les vapeurs de $AlCl_3$ au niveau de l'injecteur de R_R où la température est proche de 570 K.

3. Condensation de AlN et séparation des autres produits (NH_4Cl , HCl ...) qui doivent rester à l'état gazeux jusqu'au piège en sortie. La température doit être maintenue supérieure à 613 K, température à laquelle le chlorure d'ammonium condense (cf. **Tableau III.2**).

III.2.1.c) Conditions expérimentales

Lors de nombreux essais préliminaires, des problèmes d'instabilité de débits et de bouchages à différents endroits du montage réactionnel ont entraîné l'arrêt des expériences en cours. C'est pourquoi nous ne décrivons ici que trois synthèses qui n'ont pas posé de problèmes majeurs au cours de leur déroulement. Elles seront nommées M1, M2 et M3 (manipulations n°1, 2 et 3). Les paramètres expérimentaux sont regroupés dans le tableau suivant pour les trois.

Tableau III.3: Paramètres expérimentaux de M1, M2 et M3.

	d_{N_2}	d_{NH_3}	T_{F_1}	T_{F_2}	T_{F_R}
M1	148,2	202,8	473(482)	673	1173(1208)
M2	113,4	216,6	473	673	1173(1193)
M3	148,2	175,2	473	723	1223

- d_x débit de X en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$;
- T_y température du four Y en K;
- T(T') température de programmation(température réelle au niveau du produit);
- Les manipulations sont réalisées à pression atmosphérique;
- **Les réactifs:** AlCl_3 est de qualité Aldrich, le choix de la pureté varie entre 98 et 99.9%; N_2 (Air Liquide) pur à 99,9999%; NH_3 (Alphagaz) pur à 99,96%.

III.2.1.d) Bilan des poudres

A l'issue de chaque synthèse, la poudre est récupérée à quatre endroits du montage. Chaque type de poudre est nommée A, B, C et D selon l'endroit.

- > **poudre A:** de couleur grise, sous forme de poudre ou de copeaux, dans le tube de pyrex placé dans le réservoir AlN. ($T \sim 673 - 723 \text{ K}$, température à ce niveau).
- > **poudre B:** de couleur blanchâtre, sous forme de poudre, dans le tube inox entre F_2 et la sortie du circuit. ($T \geq 573 \text{ K}$ quand $T(F_R) \geq 1200 \text{ K}$).
- > **poudre C:** en amont du réacteur R_R au niveau de l'arrivée des réactifs. ($T \geq 473 \text{ K}$).
- > **poudre D:** entre F_R et F_2 au niveau de la bride de serrage. ($T \geq 573 \text{ K}$).

Les poudres de chaque manipulation sont appelées respectivement A1, B1, C1, D1, A2, B2, etc...

III.2.1.e) Analyses physico-chimiques

1) Analyses par S.P.X.

Les poudres ont été analysées à partir d'un spectromètre AEI ES 200 B (KRATOS) doté d'une cathode Al ($h\nu = 1487 \text{ eV}$), d'une puissance d'émission à l'anode égale à 300 W. La pression à l'intérieur de la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-8} torr. Pour réaliser les calculs de stoechiométrie, nous avons pris le carbone C1s à 284,6 eV comme référence.

Les résultats sont présentés sous forme de tableau donnant la composition atomique de surface. (cf. Tableaux III.4 et 5)

Les spectres généraux sont représentés en annexe III.1.

Poudres/M1

Tableau III.4: composition en surface des poudres/M1

<i>Poudres</i>	<i>formules</i>	E_L^* (Al2p)	E_L (N)	E_L (N')	E_L (O1s)	E_L (Cl2p)
A1	$AlO_{1,76}N_{0,03}N'_{0,14}Cl_{1,3}$	76,0	398,0	401,9	532,8	199,4
B1	$AlO_{2,51}N'_{0,48}Cl_{1,58}$	75,8	-	401,7	533,5	199,3

* Les énergies de liaison E_L sont exprimées en eV.

L'analyse en surface de ces deux poudres montre la présence des éléments Al, N et O mais les rapports atomiques ne correspondent pas à ceux obtenus pour les poudres commerciales. De plus nous avons des poudres nettement contaminées par le chlore. En effet, celui-ci provient vraisemblablement des autres produits de la réaction qui se sont condensés en même temps que l'AlN. Ces produits ont été entraînés également dans le collecteur d'AlN.

Il est intéressant de remarquer, dans le cas de la poudre A1 la présence de deux pics relatifs à l'azote, à des énergies de liaison de 401,9 eV et de 398 eV respectivement pour les pics N' et N qui peuvent être attribués aux espèces NH_4^+ et N^{3-} . Pour la poudre B1, il y a davantage d'oxygène et de chlore mais aussi plus d'azote avec une seule espèce N' attribuable

à l'espèce NH_4^+ relative au composé NH_4Cl . Cette poudre ayant été récupérée en limite de l'entrée du réservoir R_2 et de l'évacuation des autres produits de la réaction cela peut justifier l'absence d'azote de type nitrure et l'"excès de chlore".

Pour la poudre A1: il y a 0,14 N' (cf. tableau III.4) (relatif à NH_4^+) pour 1,3 Cl. Or si nous considérons 1 N' pour 1 Cl ($(\text{NH}_4^+)(\text{Cl}^-)$) alors il reste 1,16 Cl relatif soit à HCl soit à AlCl_3 n'ayant pas réagi.

Pour la poudre B1: il y a 0,48 N' pour 1,58 Cl donc 0,48 Cl sont attribuables à NH_4Cl et les 1,10 Cl restant sont attribuables soit à HCl soit à AlCl_3 .

Pour les deux poudres il reste, à peu près, autant de chlore relatif soit à HCl soit à AlCl_3 .

Remarque: l'unité des valeurs numériques est l'atome.

Poudres/M2

Tableau III.5: composition en surface des poudres/M2.

Poudres	Formules	$E_L(\text{Al}2p)$	$E_L(\text{N})$	$E_L(\text{N}')$	$E_L(\text{O}1s)$	$E_L(\text{Cl}2p)$
A2	$\text{AlO}_{0,52}\text{N}_{0,82}\text{Cl}_{0,26}$	74,45	397,5	-	532,65	199,2
B2	$\text{AlO}_{1,48}\text{N}_{0,32}\text{N}'_{0,5}\text{Cl}_{1,16}$	74,45	397,3	401,4	532,6	198,4
D2	$\text{AlO}_{1,78}\text{N}'_{1,02}\text{Cl}_{1,91}$	75	-	401,5	532,7	198,5

Nous observons les mêmes éléments chimiques Al, N, O et Cl. Les poudres B2 et D2 sont très contaminées par le chlore comme A1 et B1. La poudre B2 possède des pics N et N', relatifs aux espèces N^{3-} et NH_4^+ c'est à dire un mélange d'azote de type nitrure et de type ammonium, comme la poudre A1. La poudre D2 ne contient que de l'azote relatif à l'espèce NH_4^+ , il est donc clair qu'il ne s'agit pas du nitrure d'aluminium, du moins à la surface de la poudre. D'ailleurs à l'endroit où elle a été récupérée cela voudrait dire qu'il y a un point suffisamment froid pour que NH_4Cl se recondense avant d'atteindre la sortie. Seule la poudre A2 présente des caractéristiques intéressantes: une faible teneur en O (comparée aux poudres commerciales où $1,3 \leq [\text{O}]_{\text{atom.}} \leq 1,7$), une teneur en azote (de type nitrure) du même ordre que les poudres commerciales, et enfin une contamination en chlore beaucoup moins importante que les autres poudres.

Les faibles quantités de poudres récupérées lors de la manipulation M3 n'ont pas permis de faire une analyse S.P.X..

Pour la poudre A2: les 0,26 Cl sont attribuables soit à HCl soit à AlCl₃ n'ayant pas réagi.

Pour la poudre B2: il y a 0,5 N° pour 1,16 Cl donc 0,5 sont relatifs au NH₄Cl. Restent 0,66 Cl attribuables soit à HCl soit à AlCl₃ n'ayant pas réagi.

Pour la poudre D2: il y a 1,02 N° pour 1,91 Cl donc 1,02 sont relatifs au NH₄Cl. Restent 0,89 Cl attribuables soit à HCl soit AlCl₃.

2) Analyses par D.R.X.

Appareil DRX utilisé: les diagrammes sont réalisés sur un générateur Philips PW 1008 équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) et d'un filtre au nickel.

Les poudres A1 et B1 n'ont pas pu être analysées à cause des faibles quantités recueillies. Nous nous sommes limités à l'identification des phases en présence, en comparaison des fiches ASTM de l'AlN hexagonal, de NH₄Cl et de AlCl₃, dont les spectres sont déduits des fiches ASTM.

Dans le tableau suivant figurent les résultats d'identification des phases cristallines de A2, B2 et D2 (cf. Tableau III.6).

Poudres/M2

Tableau III.6: identification des phases cristallines des poudres/M2

Poudres	AlN (a)	NH ₄ Cl	AlCl ₃ (b)
A2	oui	non	non
B2	oui	oui	non
D2	non	oui	non

(a) structure hexagonale; (b) structure monoclinique

Poudres/M3

Tableau III.7: identification des phases cristallines des poudres/M3

<i>Poudres</i>	AlN (a)	NH₄Cl	AlCl₃ (b)
A3	oui	oui	non
B3	oui	oui	non
C3	non	non	non

(a) structure hexagonale; (b) structure monoclinique.

Les résultats que nous obtenons dans l'identification des phases cristallines des poudres de M2 corroborent ceux obtenus par analyse S.P.X.. En effet la poudre A2 (un seul pic N de type nitrure relatif à l'espèce N^{δ^-}) ne révèle qu'une seule phase: "AlN hexagonal"; la poudre B2 (les pics N et N') présente deux phases: "AlN hexagonal" et "NH₄Cl"; enfin la poudre D2 (un seul pic N') ne montre qu'une seule phase "NH₄Cl".

Les poudres de M3, A3 et B3, sont identifiées à travers les deux phases AlN hexagonal et NH₄Cl. Elles ont été récupérées toutes les deux dans ou près du collecteur d'AlN (R₂). Comme pour les poudres B et D en général, elles présentent un risque de contamination par le chlorure d'ammonium qui se recondense en dessous de 612 K; or à cet endroit du montage où les produits se séparent soit pour aller dans R₂ soit pour aller vers la sortie il semblerait que la séparation ne se fasse pas de façon aussi aisée, et qu'il y ait un chemin préférentiel de tous les produits de la réaction vers la sortie du montage.

III.2.1.f) Premières conclusions

L'expérience M2 a donné des résultats relativement prometteurs dans la mesure où les analyses par S.P.X. et D.R.X. de la poudre que nous avons obtenue à l'intérieur de R₂ coïncident pour affirmer que de l'AlN a bien été synthétisé. Cependant une contamination certaine de la surface de la poudre a été occasionnée par la présence de chlore qui provient (vraisemblablement) de particules NH₄Cl condensées sur la phase AlN. L'analyse des autres poudres collectées entre R_R et la sortie du montage, et l'analyse des poudres à l'entrée du collecteur d'AlN, de par la présence d'azote de type NH₄⁺ et la forte teneur en Cl, semblent montrer que le système d'évacuation des produits vers la sortie n'est pas adapté au flux des

gaz. Il y aurait donc soit une tendance pour l'AlN à être aspiré par ce flux soit une tendance pour le chlorure d'ammonium à se condenser avant d'atteindre le piège en sortie, et ainsi il y aurait contamination de la phase AlN avant même qu'elle ait pu atteindre R₂.

III.2.2) Seconds essais

III.2.2.a) Introduction

Au cours des premiers essais trois problèmes se sont posés: au niveau du choix des débitmètres N₂ et NH₃, au niveau de la sublimation du réactif AlCl₃ et enfin au niveau du mode de récupération de l'AlN (piégeage partiel et contamination importante par le chlore).

1) La poudre AlCl₃ se sublime à 455 K pour une pression de vapeur de une atmosphère. Cette poudre est très sensible à l'air ambiant et très hygroscopique. Elle nécessite donc beaucoup de précaution et de rapidité lors de la manipulation (c'est à dire lors de la pesée et du chargement du réservoir R₁). De plus lorsqu'elle contient de l'oxygène (contamination probable par la vapeur d'eau), elle ne se sublime plus. Nous avons remarqué à la fin des manipulations (où il restait de la poudre dans R₁) que la couche inférieure de couleur jaune (AlCl₃) était recouverte d'une autre couche de poudre blanchâtre très volatile et soluble à l'eau qui arrête toute réaction d'évaporation.

Nous avons fait analyser (au CNRS) la composition chimique élémentaire de cette poudre dont voici les résultats (mélange des deux couches):

Cl% = 55,36	Al% = 15,44		ce qui donne:
N% = 13,29	O% = 11,23		
H% = 4,98			
			AlCl _{3,86} O _{0,73} N _{0,86} H _{0,36}

Il semble clair que, lors de cette expérience, il y ait eu rétrodiffusion de produits présents dans le réacteur R_R: détection d'azote et d'hydrogène qui peut s'expliquer par la rétrodiffusion de NH₃.

Les sublimations ont été réalisées à des températures supérieures à 453 K afin de consommer toute la poudre et le milieu dans lequel se fait cette sublimation est en acier inox ce qui multiplie les risques de contamination ou de corrosion.

2) La contamination de la poudre d'AlN synthétisée peut provenir, d'une part, du montage qui comporte des points froids (c'est à dire où $T \leq 612 \text{ K}$), et d'autre part, du fait qu'il existe un chemin préférentiel des sous-produits (ou produits secondaires) de la réaction qui doivent vraisemblablement entraîner toute ou au moins une partie de l'AlN. Ceci peut expliquer les faibles quantités récupérées dans le collecteur R₂.

III.2.2.b) Montage CVR2

1) Modifications du montage

---> Nous avons remplacé le réacteur R₁ en acier inox par deux réacteurs R'₁ et R'_{1b} en verre, reliés en série l'un à l'autre par des raccords soufflets verre-métal. (pour donner une souplesse au montage). La visualisation de la sublimation de AlCl₃ sera donc possible.

---> Nous avons également introduit dans l'enceinte R_R un creuset en acier percé de trous ($\phi = 1 \text{ mm}$) en sa partie inférieure afin de laisser passer les flux gazeux. Nous y ajoutons de la laine de quartz pour piéger les particules solides qui se condensent.

---> La sortie des gaz est mise en aval du four F₂ au lieu d'être entre F₂ et F_R.

Voir le montage page 89

2) Nouveau schéma: CVR2

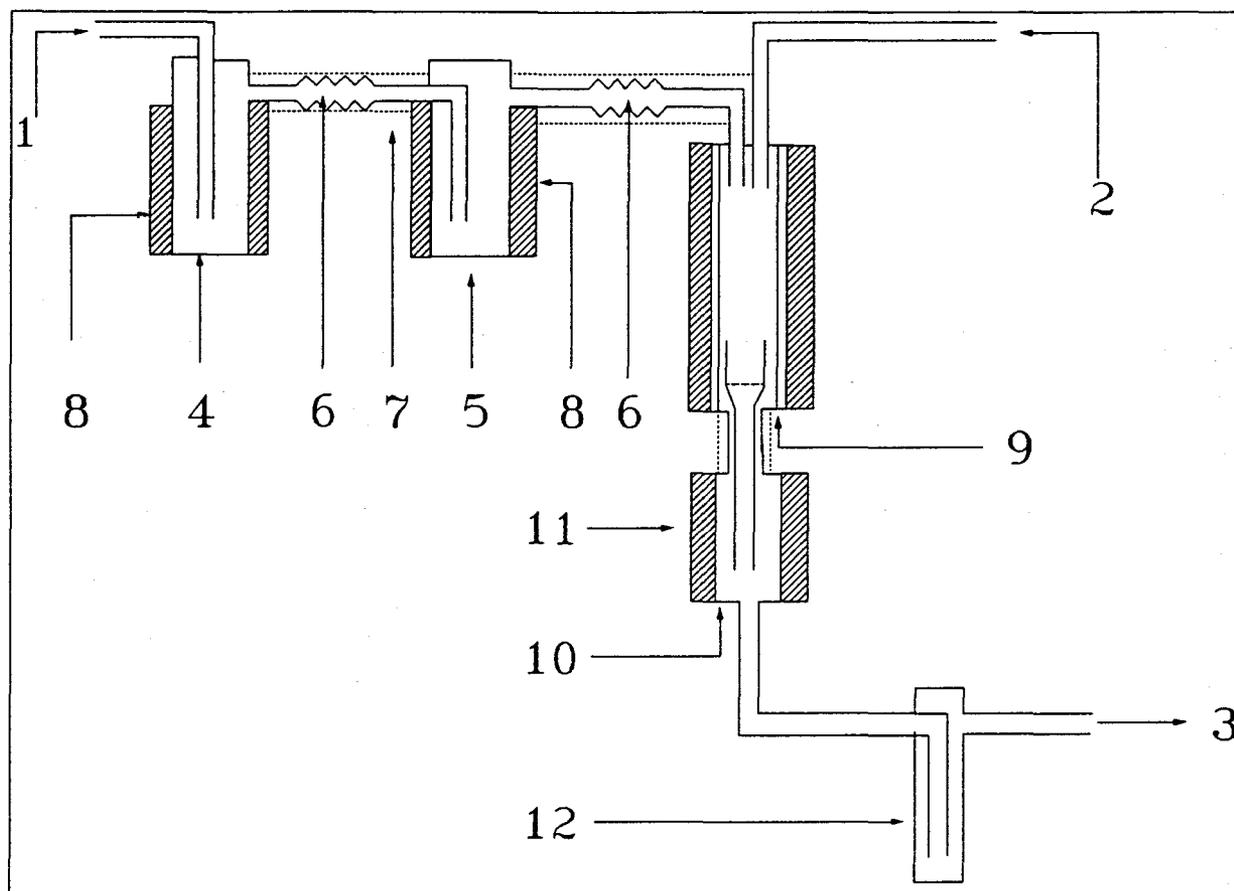


Figure III.4: schéma du montage CVR2

1: gaz vecteur (N_2).

2: NH_3 .

3: Evacuation des gaz.

4: Réacteur R'_1 (en verre).

5: Réacteur R'_{1b} (en verre).

6: Soufflets de raccordement verre-métal.

7: Cordons chauffants.

8: Fours F_1 et F_{1b} .

9: Réacteur principal R_R .

10: Réacteur R_2 .

11: Four F_2 .

12: Piège en verre.

3) But des modifications

---> Les deux réacteurs en verre vont permettre de sublimer le réactif AlCl_3 en deux étapes selon le principe d'une "pseudo-distillation" du trichlorure d'aluminium. Ces deux étapes consistent en une double sublimation qui a pour but de purifier la poudre déjà contaminée au contact de l'air ambiant.

- R'_1 est chauffé à une température supérieure à 455 K (463-483 K) et permet d'évaporer une première fois AlCl_3 , en retenant en même temps tous les éléments chimiques contaminants tels que l'oxygène, certains métaux (Fe, Ca...).

- R'_{1b} est maintenu à 455 K et permet alors de vaporiser la poudre recondensée tout en maintenant un débit constant de vapeurs de AlCl_3 . Cela permet ainsi de réguler les flux de gaz dans l'enceinte réactionnelle, de ne plus avoir d'"à coups" et donc d'avoir des débits de gaz continus (plus aucune fluctuation).

Nous avons prélevé deux échantillons de poudre restant dans chacun des deux réacteurs et les avons fait analyser (par le CNRS). Dans le tableau suivant sont reportés les résultats d'analyse élémentaire des deux échantillons nommés respectivement E_1 et E_{1b} .

**Tableau III.8: composition chimique de poudres de R'_1 et R'_{1b}
Rendements de sublimation des deux réacteurs.**

	Al	Cl	O	N	H	r
E_1	33,18	11,01	52,74	0,38	2,69	$\geq 70\%$
E_{1b}	20,26	72,69	6,09	0,12	0,84	$\geq 95\%$
E_{fab} (98%)	19,80	78,20	-	-	-	-

- Les valeurs correspondent à des pourcentages massiques.

- r est le taux de sublimation de la poudre contenue dans chacun des deux réacteurs.

- E_{fab} désigne une poudre AlCl_3 encore dans son emballage, fermé hermétiquement. En fait ce sont les caractéristiques données par le fabricant pour une poudre pure à 98%.

Globalement nous avons trouvé que la composition de la poudre E_1 était égale à $\text{Al}_2\text{O}_3,2\text{Cl}_{0,6}$ et que celle de la poudre E_{1b} était égale à $\text{AlCl}_{3,6}\text{O}_{0,3}$. Nous constatons que la composition de la poudre E_1 tend vers celle d'une alumine alors que celle de la seconde poudre E_{1b} tend vers celle du trichlorure d'aluminium. Et si nous comparons E_1 avec E_{fab} ,

nous remarquons qu'entre l'instant où la poudre est sortie de son conditionnement et celui où elle est mise dans R'1, elle est déjà contaminée par adsorption d'eau (quelques % en poids d'oxygène).

Donc la double sublimation permet bien de corriger le caractère hygroscopique du trichlorure d'aluminium.

---> Le creuset placé dans le réacteur R_R à l'intérieur du tube de céramique va servir à stocker la poudre AlN condensée grâce à la laine de quartz tout en laissant passer le flux de gaz (HCl, NH₄Cl...). L'avantage consiste à séparer ces différents produits à un niveau du montage où la température est réellement plus élevée que 612 K. En effet une étude préliminaire du profil thermique du four F_R a permis d'établir qu'à l'endroit où se trouve le creuset, la température est supérieure ou égale à 773 K. (cf. en annexe II.3 le profil thermique du four).

---> La déviation de l'évacuation des gaz en sortie permet de maintenir au mieux ces produits (en limite de la sortie du circuit) à l'état gaz et d'éviter ainsi qu'ils ne se condensent et qu'ils ne bouchent la sortie ou qu'ils ne contaminent l'environnement.

III.2.2.c) Conditions expérimentales

Les gaz utilisés N₂ et NH₃ sont les mêmes. (purs à 99,9999% et 99,96% respectivement). La poudre AlCl₃ de qualité Aldrich est pure à 98% ou pure à 99,9% pour la manipulation M6. (donnée du fabricant).

Les expériences suivantes ont été réalisées à partir du montage décrit ci-dessus et selon le même protocole expérimental décrit au paragraphe III.1.2.b, avec en plus, la mise en route du four F_{1b} en même temps que le four F₁, avec une montée en température un peu plus rapide que celle pour F₁. Dans le tableau suivant figurent les paramètres expérimentaux des trois manipulations les plus représentatives.

Tableau III.9: paramètres expérimentaux de M4, M5 et M6.

	d_{N_2}	d_{NH_3}	T_{F_1}	$T_{F_{1b}}$	T_{F_R}	r1	r
M4	166,7	483,3	463	453	1453(1418)	66,3	66,3
M5	166,7	483,3	463	453	1453(1437)	77,4	65,3
M6	?	?	463	453	1373	-	96,7

-Les températures sont données en K.

-La température entre parenthèses désigne la température réelle au coeur du réacteur R_R .

-Les débits gazeux sont exprimés en $cm^3.min^{-1}$.

-r1 désigne le rendement de sublimation dans le réacteur R'_1 et r le rendement total de sublimation de $AlCl_3$.

-La température du four F_2 n'est pas précisée dans ce tableau mais elle est égale dans tous les cas à 723-753K.

- Dans le cas de la synthèse M4, les vapeurs des gaz en sortie ont affiché un pH acide (pH ~ 1 mesuré avec un papier pH) ce qui traduit un dégagement excédentaire de HCl. Le four F_{1b} a été mis en chauffe à $3°C.min^{-1}$ quand F_1 a atteint 463 K. Mais le four F_1 est monté subitement à 573 K (alors que F_{1b} était à environ 420 K). Cette réaction exothermique demeure inexplicée mais de ce fait le four F_1 a été coupé et la réaction a suivi son cours grâce au second réacteur de sublimation, le pH est resté acide. Le four F_{1b} a été coupé lorsqu'il n'y a plus eu de poudre dans R'_1 . Nous avons récupéré de la poudre dans le creuset (*poudre A4DC*) et sous le creuset (*poudre A4SC*).

- Dans le cas de la synthèse M5, le four F_{1b} est programmé avec une montée en température de $2°C.min^{-1}$. Le four F_1 est coupé en premier, puis F_{1b} . Le pH mesuré sur les vapeurs en sortie du piège en verre est acide (pH ~ 1). Nous avons récupéré de la poudre dans le creuset (masse ~ 0,8 g, *poudre A5DC*) et hors du creuset (*poudre A5HC*, dont la masse n'a pu être évaluée). De la poudre a également été prélevée du piège en verre en vue d'une identification des produits évacués en sortie (*poudre A5PV*).

- Dans le cas de la synthèse M6, l'expérience a été faite avec un autre four (fabriqué dans notre atelier) n'ayant pas la même aptitude à monter en température que celui utilisé pour les synthèses précédentes, qui était un four ERALY dont la limite d'utilisation était fixée à 1473 K). Ceci explique l'abaissement de la température de réaction de F_R . Des fuites sont survenues au niveau d'un des soufflets du réacteur R'_{1b} . Ce contretemps nous a obligés dans l'immédiat à réaliser l'expérience avec un seul réacteur de sublimation qui a permis

toutefois d'avoir un bon rendement dans l'évaporation de AlCl_3 . Les poudres obtenues ont été récupérées dans le creuset sous formes diverses: copeaux, poudre grise ou jaunâtre que nous avons tamisée et pesée. La poudre constituée d'un mélange de poudres jaune et grise ($m = 1,1 \text{ g}$) est la *poudre A6M*; la poudre grise ($m = 0,7 \text{ g}$) est la *poudre A6G*.

III.2.2.d) Analyses physico-chimiques

1) Analyse chimique élémentaire

Les poudres A4DC, A4SC, A5DC, A5HC, A5PV, A6M et A6G ont été analysées par le CNRS. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III.10: composition chimique des poudres de M4, M5 et M6.

Poudre	Al	N	O	Cl	H	Fe	Cr	Si	Ni	$\frac{Al}{N}$
A4DC	28,49	31,63*~		13,20	1,18	15,69	9,81	-	-	-
A4SC	47,77	9,27	30,64	2,53	1,03	4,20	3,72	0,22	0,62	5,15
A5DC	44,49	18,76	20,33	2,29	0,81	2,70	7,36	3,19	0,07	2,37
A5HC	45,07	8,94	27,76~	9,17	1,49	4,42	3,15	-	-	5,04
A5PV	11,56	17,68	20,03~	40,93	5,12	-	-	-	-	0,65
A6M	16,32	25,60*~		27,60	1,39	19,75	9,34	-	-	-
A6G	15,78	3,46	52,09	2,59	2,02	17,90	5,43	0,47	0,26	4,56

* % donné pour N et O.

~ % donné pour O et impuretés métalliques.

% de O donné par la balance des autres %.

Al/N: rapport des % massiques. ($Al/N = 1,92$ pour AlN commercial)

2) Analyses par D.R.X.

Les caractérisations par diffraction des rayons X ont été effectuées à partir d'un diffractomètre SIEMENS D 5000. (voir en annexe I le principe de l'appareil).

De la même manière que les poudres des manipulations M1, M2 et M3 nous avons cherché à identifier les phases cristallines présentes dans les poudres précédentes. Nous avons résumé sous forme de tableau les résultats d'identification de ces phases pour chaque une des poudres.

Les spectres D.R.X. sont présentés en annexe III.2.

Tableau III.11: identification de la structure cristalline des poudres de M4, M5 et M6.

	AlN hexa.	AlN cub.	NH ₄ Cl (T amb.)	autres phases d'impuretés
A4SC	oui	(oui)	(oui)	non
A4DC	oui	(oui)	(oui)	<i>Ni-Cr-Fe, SiO₂</i>
A5DC	oui	oui	non	non
A5HC	oui	oui	oui	<i>Ni-Cr-Fe</i>
A6M	<i>très</i>	<i>mal</i>		<i>cristallisé !</i>
A6G	<i>donc</i>	<i>phases</i>	<i>non</i>	<i>identifiables.</i>

3) Commentaires

Le tableau III.10 représente donc l'analyse centésimale des poudres synthétisées à partir du montage CVR2 et récupérées soit dans le creuset en acier (non réfractaire) soit aux alentours de ce creuset. Une poudre a été prélevée du piège en verre qui se trouve en sortie du montage (A5PV). Elle contient du chlore en forte teneur massique (environ 41%) avec de l'oxygène (20%) et de l'aluminium (11,5%). La teneur non négligeable de l'aluminium indique que le circuit d'évacuation n'est pas bien conçu pour réaliser une séparation correcte entre l'AlN et les autres produits de la réaction. Et s'il y a un bon rendement dans la sublimation de AlCl₃ ($\geq 65\%$), il n'en demeure pas moins que le rendement en AlN est un peu plus diminué. L'analyse des autres poudres révèle deux types majeurs de contamination:

- la première source de contamination provient d'une dégradation des matériaux qui constituent l'enceinte réactionnelle et le creuset pour récupérer l'AlN. Elle se manifeste par une importante pollution de la poudre par des métaux tels que le fer, le chrome, le nickel et

le silicium. Les poudres A4DC, A6M et A6G contiennent 24 à 26% massique de ces éléments. La poudre A5HC semble en contenir quelques 7,6%, mais au moment de l'envoi de cet échantillon, nous n'avions pas tenu compte de la présence éventuelle du silicium et du nickel dont les teneurs doivent être estimées à partir du pourcentage de l'oxygène (qui est la balance des autres pourcentages). Restent finalement les poudres A4SC et A5DC avec 8,8% et 13,32% (respectivement) de ces métaux, elles rendent compte d'une plus faible pollution causée par une dégradation progressive du réacteur et du creuset (tous deux en acier). Le problème est lié à la corrosion du montage par certains produits de la réaction.\$

- la seconde source de contamination serait plutôt liée à un mauvais contrôle des pressions partielles des réactifs dans le mélange réactionnel. Nous remarquons que les poudres contiennent beaucoup d'oxygène et de chlore (poudre A4DC: 13,2%, poudre A6M: 27,6% de Cl). Or à ce niveau du réacteur, la position du creuset est telle que la température dépasse 773 K. Or il n'est pas possible d'envisager que cela soit dû à une condensation du chlorure d'ammonium (cf. Tableau III.2). Le problème serait plutôt lié à un mauvais contrôle du mécanisme réactionnel et donc à une difficulté à déterminer certaines conditions expérimentales comme le rapport des teneurs entre AlCl_3 et NH_3 , le flux des vapeurs en AlCl_3 ou bien encore le temps de séjour adéquat. Et donc par élimination des poudres, nous constatons que la poudre A4SC est celle qui comporte le moins d'impuretés

Le tableau III.11 semble corroborer les résultats d'analyse chimique. Les poudres A4DC, A6M et A6G qui contiennent entre 24 et 26% d'impuretés métalliques possèdent effectivement des phases cristallines (qui ne sont pas toujours identifiées, selon les poudres) correspondant à ces éléments: les phases "Ni-Cr-Fe" et " SiO_2 ". La poudre A5HC dont nous ignorons la teneur en Ni et en Si a également la phase "Ni-Cr-Fe". A présent si nous examinons les poudres A4SC et A5DC il semble que cela ne soit pas aussi logique. En effet nous n'avons pas détecté de phase " NH_4Cl " pour la poudre A5DC malgré ses 2,29% alors que cette phase cristalline a été détectée avec les poudres A4SC et A6G (avec 2,53% et 2,59% respectivement). Toutefois les poudres A4SC et A5DC sont les seules dont nous n'ayons observé aucune phase contaminante telle que "Ni-Cr-Fe" ou " SiO_2 ".

En conclusion de ces résultats, toutes les poudres révèlent plus ou moins bien la phase AlN hexagonal (typique du nitrure d'aluminium commercial) avec parfois la présence de la phase AlN cubique. Mais l'analyse chimique montre que toutes ces poudres ont été conta-

minées soit par des métaux qui proviennent d'une dégradation de l'environnement (dans lequel la réaction est faite) soit par le chlore qui provient d'une mauvaise adaptation des stoechiométries entre AlCl_3 et NH_3 .

4) Mesure des aires BET - Evaluation de taille de particules

L'analyse est faite à partir du Quantasorb Junior (Ankersmit France S.A.). La mesure des aires spécifiques se fait par la méthode BET à un point, celle-ci utilise la technique d'adsorption d'un gaz à partir d'un mélange fait d'un adsorbat (l'azote) et d'un gaz porteur inerte (l'hélium) dans des proportions 30/70 (%). Les résultats sont reportés dans le tableau suivant avec une estimation de la taille de la particule déduite de l'aire spécifique A_s et selon l'hypothèse que les particules sont sphériques. Le détail de la technique et de la méthode de calcul des aires est explicité en annexe I.3.

Soit r le rayon de la sphère que constitue le grain d'AlN, ρ la masse volumique de l'AlN. Alors r est défini comme tel:

$$r = \frac{\Phi}{2} = \frac{3}{A_s \cdot \rho}$$

Tableau III.12: aires BET et tailles de particules ϕ .

	A4SC	A4DC	A5DC	A5HC	A6M	A6G
$A_s (m^2 \cdot g^{-1})$	3,3	8,3	27,8	4,2	3,8	4
$\Phi (\mu m)$	0,56	0,22	0,06	0,44	0,48	0,46

A l'examen de ces résultats, il apparaît que les poudres obtenues sont bien de nature submicronique si, bien sûr, nous faisons l'hypothèse que les grains d'AlN sont assimilables à des sphères et que la composition chimique est homogène.

5) Analyse par S.P.X.

Nous n'avons pas jugé utile d'analyser la surface de toutes ces poudres c'est pourquoi notre choix s'est porté sur la poudre A4SC. L'analyse a été réalisée à partir du spectromètre AEI ES 200 B (KRATOS). Une analyse de la surface, seule, a été réalisée. En annexe III.1, figure le spectre global dont l'énergie cinétique est balayée de 0 à 1487 eV. A priori en surface la contamination est tout aussi importante que celle obtenue dans la masse de l'échantillon. Nous avons la présence des pics relatifs à l'azote, à l'aluminium, à l'oxygène mais aussi les pics relatifs au fer, au chrome, au chlore et au carbone. La contamination par le carbone est due à l'appareil lui-même, doté d'un système de pompes à huile. D'autre part l'indication du pourcentage en fer et en chrome (environ 8%, relativement faible comparé aux autres poudres et important comparé aux poudres commerciales) et le fait que nous ne détectons pas de phase correspondante, laisse supposer que ces métaux seraient plutôt localisés en surface et dans les premières couches du grain d'AlN. Ceci resterait à confirmer par un décapage qui ne peut pas être fait sur le KRATOS.

III.2.2.e) Conclusions

De la poudre d'AlN est synthétisée (cf. résultats D.R.X.) mais d'une part en faible quantité d'autre part fortement polluée. La double sublimation du réactif AlCl_3 permet d'optimiser le rendement et la qualité du produit sublimé. Toutefois le caractère hygroscopique de AlCl_3 entraîne malgré tout une pollution par l'oxygène (cf. tableau III.8). De ce fait le réactif se couvre d'une couche de poudre d'oxychlorure d'aluminium (ou d'alumine) pas du tout sublimable et empêchant la sublimation de se poursuivre, d'où le rendement de R'_1 qui n'excède pas les 70%. L'installation d'un système de récupération au coeur du réacteur R_R paraît être une solution possible mais la nature du matériau semble jouer (au-delà de 770 K) sur la qualité des poudres collectées à ce niveau du montage CVR2. En effet l'acier non réfractaire est attaqué par certains produits très corrosifs de la réaction (HCl). Il semble aussi que la poudre se colle un peu n'importe où sur les parois du réacteur et du tube de céramique (qui est en silice ou en alumine).

III.2.3) Derniers essais

III.2.3.a) Introduction

Le creuset en acier est remplacé par un creuset en alumine percé de trous ($\Phi = 1 \text{ mm}$). Le tube céramique (qui sert de chemisage au réacteur R_R) est aussi en alumine (Degussa). De la laine de quartz est mise dans le creuset afin de piéger les particules solides se formant lors de la réaction, tout en laissant passer les gaz. Le réacteur en verre a dû être remplacé par le réacteur en acier initial avec un réservoir en pyrex pour éviter le contact entre AlCl_3 et les parois en acier.

Nous avons observé pour l'ensemble des expériences suivantes un pH acide (~ 1). Nous avons utilisé du trichlorure d'aluminium pur à 98%, de qualité Aldrich.

III.2.3.b) Conditions expérimentales

Dans le tableau suivant nous décrivons les paramètres expérimentaux des manipulations M7, M8, M9, M10, M11 et M12.

Tableau III.13: paramètres expérimentaux de M7, M8, M9, M10, M11 et M12.

	M7	M8	M9	M10	M11	M12
d_{N_2}	181,7	153,3	133,3	123,3	123,3	145
d_{NH_3}	753,3	586,7	533,3	403,3	410	566,7
T_{F_1}	463(1,2)	458(1,2)	463(1,5)	463(1,2)	463(1,2)	453(1,5)
T_{F_R}	1323	1323	1323	1323	1323	1323
r	50%	30,5%	64,9%	64,7%	63,7%	100%
AlCl_3	18,16	19,42	19,45	22	32,5	26
durée	5h	6h	9h	7h30	8h30	5h
N1	0,136	0,145	0,146	0,165	0,243	0,195
N2	10,089	9,429	12,857	8,103	9,335	7,589
N1/N2	$13,48 \cdot 10^{-3}$	$15,38 \cdot 10^{-3}$	$11,36 \cdot 10^{-3}$	$20,36 \cdot 10^{-3}$	$26,03 \cdot 10^{-3}$	$25,66 \cdot 10^{-3}$

Les débits sont exprimés en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Les températures sont en Kelvin.

La quantité de AlCl_3 consommé est exprimée en grammes.

La durée de la manipulation est définie comme le temps pendant lequel les vapeurs en sortie sont acides ($\text{pH} = 1$).

$$N1 = \frac{\text{AlCl}_3 \text{ consommé}}{133,5}$$

où N1 est le nombre de moles de AlCl_3 , où 133,5 g est la masse molaire de AlCl_3 .

$$N2 = \frac{d_{\text{NH}_3} \cdot \text{durée}}{22,4}$$

où N2 est le nombre de moles de NH_3 , où 22,4 l est le volume molaire d'un gaz dans les conditions NPT.

III.2.3.c) bilan des poudres

Pour la manipulation MX nous avons récupéré les poudres AX soit dans le creuset (poudre AXC) soit sur la paroi externe du tube de céramique (poudre AXET) soit au sommet du tube (poudre AXHT) soit au bas du tube (poudre AXBT). Les résultats des poudres récupérées ont donné:

A7C: 0,25 g récupérée dans le creuset d'alumine;

A8ET: 0,752 g récupérée sous forme de film mince sur la paroi externe du tube d'alumine;

A8C: 0,212 g (idem que A7C);

A9BT: 0,375 g récupérée au bas du tube d'alumine (indifféremment à l'extérieur et à l'intérieur);

A9HT: 1,7 g récupérée en haut du tube d'alumine (idem que la précédente);

A9C: 0,32 g (idem que A7C);

A10C: 0,7 g (idem que A7C);

A10HT: 2,76 g (idem que A9HT);

A11BT: (idem que A9BT);

A12BT: (idem que A9BT).

Les analyses physico-chimiques de ces poudres n'ont pas permis de les étudier toutes par S.P.X., D.R.X., Aire BET et par analyse élémentaire.

Les masses récupérées ne correspondent pas exactement à la quantité existante car il n'a pas toujours été facile de récupérer "toute" la poudre d'autant plus qu'elle se colle sur le tube (extérieur et intérieur) sous forme de couche dont l'épaisseur est évaluée à quelques $100\mu m$. Toutefois nous avons évalué la masse récupérable sur les parois interne et externe du tube de céramique en alumine compte tenu de ses dimensions.

Soit L sa longueur ($L = 460mm$), r son rayon ($r = 7,5mm$), e l'épaisseur interne et externe ($e = 0,1mm$ dans les deux cas) et V le volume total que représente la couche d'AlN déposée sur les parois du tube.

Soit ρ la masse volumique de l'AlN (où $\rho = 3,26g \cdot cm^{-3}$).

Alors $V = 4\pi L r e = 4,335 cm^3$,

---> d'où la masse d'AlN est: $m = \rho \cdot V \approx 14,1g$. Ce qui fait 0,34 mole d'AlN c'est à dire environ 14 g. Or pour obtenir cette quantité il faut à peu près 42 g d' $AlCl_3$.

Cette couche correspond donc à une accumulation de plusieurs manipulations étant donné le rendement de sublimation du réactif et les pertes au niveau de l'évacuation des produits de la réaction en sortie.

III.2.3.d) Analyses physico-chimiques

1) Analyse chimique élémentaire

Les poudres n'ont pas été toutes analysées à cause des trop faibles quantités disponibles. L'analyse a été réalisée au CNRS.

Tableau III.14: composition des poudres de M8, M9 et M11.

	Al	N	O	Cl + H	C	Fe + Si	Mg + Ca	$\frac{Al}{N}$
A8ET	54,59	22,95	10,63	9,98	<0,20	1,65	430	2,38
A8C	24,25	11,95	23,50	27,66	<0,20	12,44	630	2,03
A9BT	53,14	21,35	16,41	8,53	<0,20	0,37	130	2,49
A9HT	53,40	25,95	11,20	8,19	<0,20	1,06	140	2,06
A11BT	42,56	25,26	6,50	21,85	<0,20	3,63	240	1,68

Pour (Mg + Ca), les valeurs sont exprimées en ppm.

Pour (Cl + H), il faut considérer au maximum 2% d'H compte tenu des résultats du tableau III.10.

Au vu de ces résultats, les poudres semblent nettement moins polluées par les impuretés (Fe, Si...) que les poudres des manipulations antérieures (cf. **Tableau III.10**). Le pourcentage n'excède pas 3,65 sauf pour la poudre A8C récupérée dans le creuset en acier. En outre, le rapport Al/N tend, globalement pour toutes les poudres, vers une valeur proche de celle obtenue pour un AlN commercial (1,92 pour AlN pur; 1,86 pour AlN+1% d'O et 1,82 pour AlN+2% d'O). Toutefois la contamination en chlore reste encore importante (le pourcentage excède dans tous les cas la valeur 8) malgré l'analyse par diffraction X. Les poudres A8ET, A9BT et A9HT présentent les meilleures teneurs en Al et en N avec les plus faibles teneurs en Cl et en O. La poudre A11BT, malgré ses 6,5% d'O, contient "beaucoup" de Cl (plus de 20%).

2) Analyse par D.R.X.

Les caractérisations ont été effectuées à partir du diffractomètre SIEMENS D 5000 décrit en annexe I.2.

De la même façon que pour les poudres des manipulations antérieures, nous avons cherché à identifier les phases présentes dans les poudres grâce un programme informatique dans lequel sont répertoriées toutes les fiches ASTM. Dans le tableau suivant ne figurent que les résultats d'identification de ces phases et en annexe III.2 sont présentés les spectres correspondants. Les conditions d'analyse des poudres sont les suivantes:

Domaine 2θ ($^\circ$): 20-90
Pas de mesure ($^\circ$): 0,02
Temps d'intégration (sec): 1,5

La durée d'analyse correspondante est de 1h30 environ.

**Tableau III.15: identification de la structure cristalline
des poudres de M7, M8, M9, M10, M11 et M12.**

	AlN hexa.	AlN cub.	NH ₄ Cl	autres impuretés
A7C	oui	non	oui	Fe _{0,98} O; ...(?)
A8ET	oui	non	non	-
A9BT	oui	non	non	-
A10BT	oui	oui	non	Al ₂ O ₃ (corindon)
A10HT	oui	oui	non	-
A11BT	oui	oui	non	-
A12BT	oui	non	non	-
ANX	oui	non	non	-

Au vu de ces résultats il semble que les échantillons prélevés sur les parois du tube de céramique aient une structure cristallographique très proche du nitrure d'aluminium commercial. En effet les poudres A8ET, A9BT, A11ET et A12BT ne révèlent qu'une seule phase AlN hexagonal. Tandis que la poudre A7C (prélevée dans le creuset) possède d'autres phases (l'alumine corindon). Il paraît indéniable que la qualité de la "poudre" sur la paroi est la meilleure que nous ayons pu avoir jusqu'à présent. Mais elle se trouve sous une forme "pseudo-frittée". Nous devons la broyer pour déterminer son aire spécifique.

Remarquons que la poudre ANX issue d'une manipulation antérieure (et non identifiable par ses paramètres expérimentaux) et récupérée sur la paroi d'un tube cassé d'alumine, révèle la seule phase AlN hexagonal.

3) Mesure des aires BET

Elles ont été analysées avec le même type d'appareil (Quantasorb junior) et selon la même méthode (explicitée en annexe I.3). Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant: aire BET (A_s en $m^2.g^{-1}$) et taille de particule ($\Phi = 2r$ en μm) calculée selon la même hypothèse que nous avons obtenu des particules sphériques.

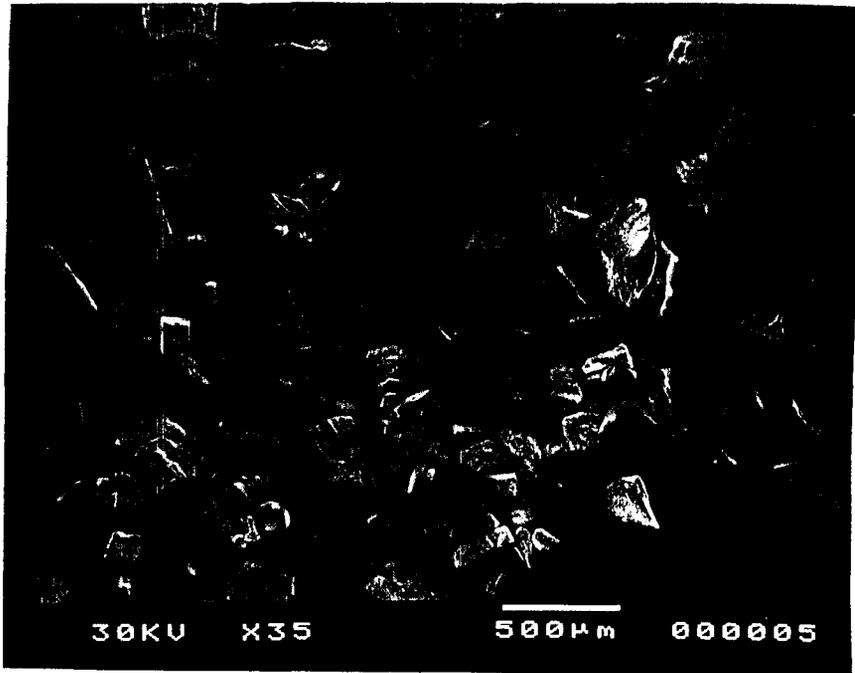
Tableau III.16: aires BET et tailles de particules

	A7C	A8ET	A8C	A9BT	A9HT	A9C	A10BT	A10HT	A11BT
A_s	3,7	16,1	4,5	39,9	26,4	16,4	16,4	20,2	16,8
Φ	0,49	0,11	0,41	0,05	0,07	0,1	0,1	0,09	0,11

A l'examen de ces résultats, les aires spécifiques sont comprises entre 3,5 et 40 $m^2.g^{-1}$. Les poudres ayant une seule phase AlN hexagonal (celles récupérées sur les parois du tube céramique) ont des aires spécifiques du même ordre de grandeur (supérieures à 16 $m^2.g^{-1}$). Et si ces aires BET sont comparées avec celle (23,5 $m^2.g^{-1}$) d'un AlN obtenu dans la référence [157], elles sont également du même ordre. Par contre, elles sont plus élevées que celles des poudres commerciales (cf. Tableau II.1). La taille du grain considéré comme sphérique, est submicronique. Mais ceci ne reste qu'une estimation "grossière" compte tenu des résultats de microscopie électronique à balayage présentés ci-dessous (analyses faites au CRITT de MAUBEUGE). L'aire BET des poudres (A7C et A8C) est inférieure à 10 $m^2.g^{-1}$, comme pour les poudres commerciales alors que les "poudres" sous forme de film ont une aire BET supérieure à 16-20 $m^2.g^{-1}$.

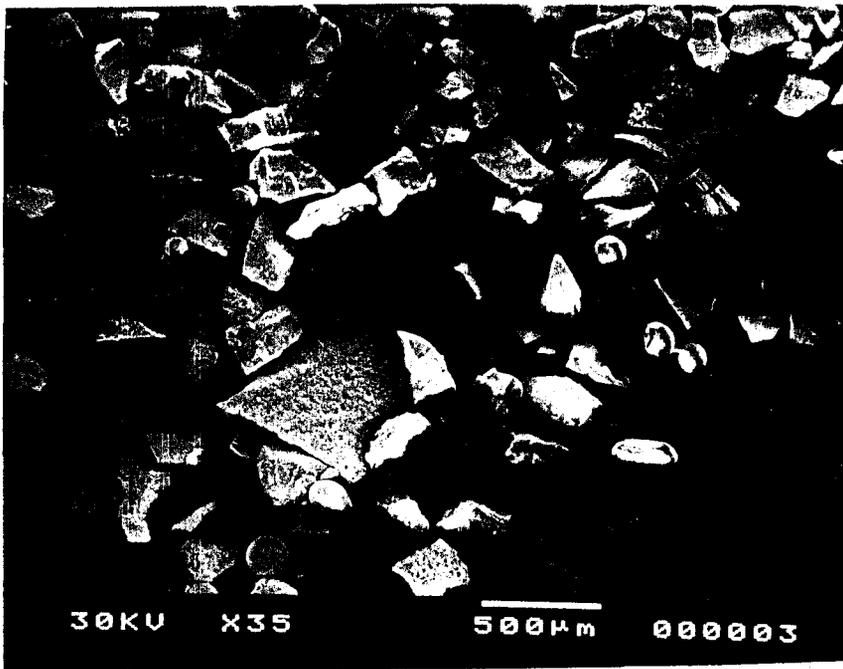
4) Analyse au microscope électronique à balayage

Les poudres analysées sont respectivement A8ET, A9BT, A11BT et A12BT et les différentes photos sont présentées ci-dessous.



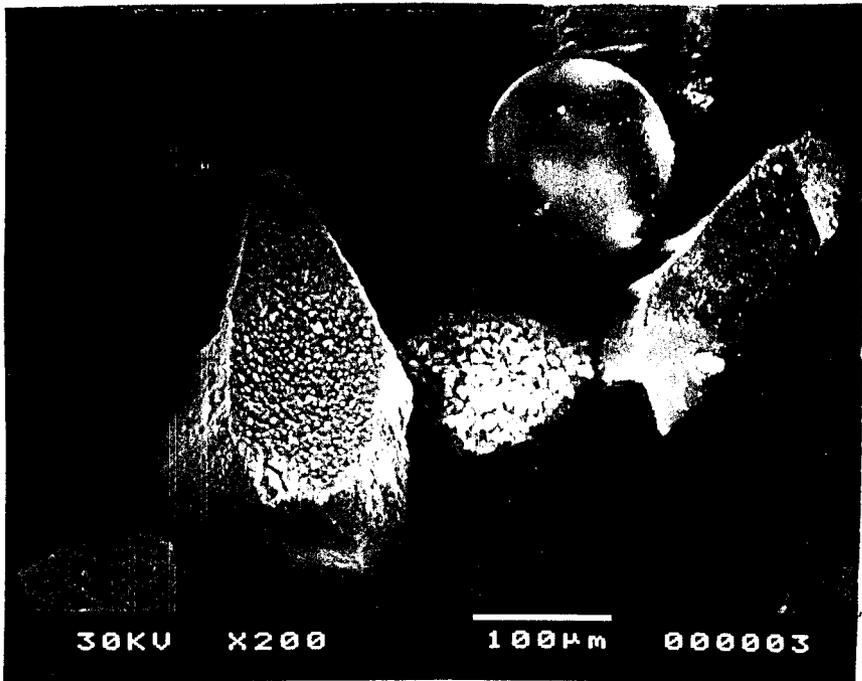
A8ET, X35

<-----> pour 500µm



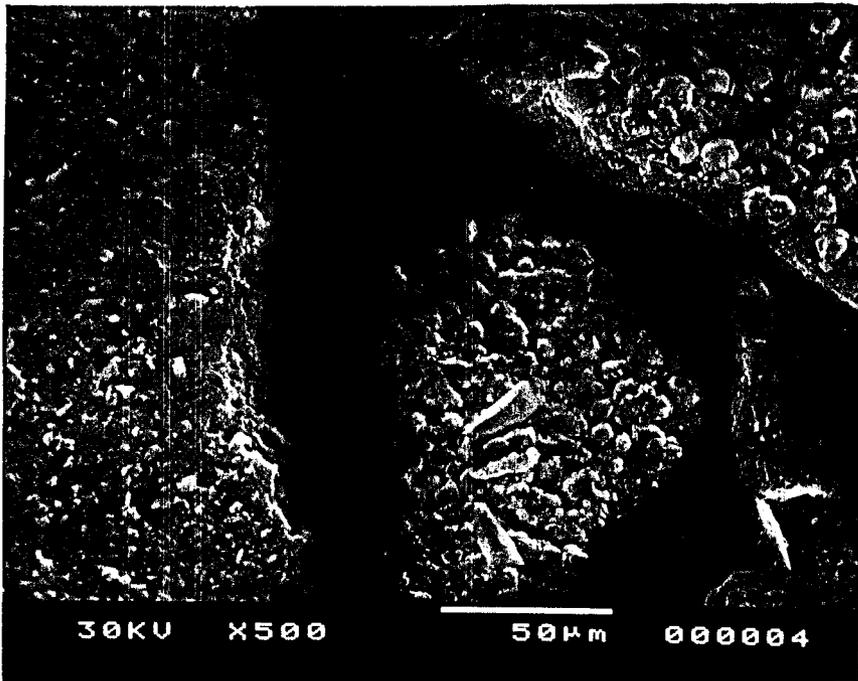
A12BT, X35

<-----> pour 500µm



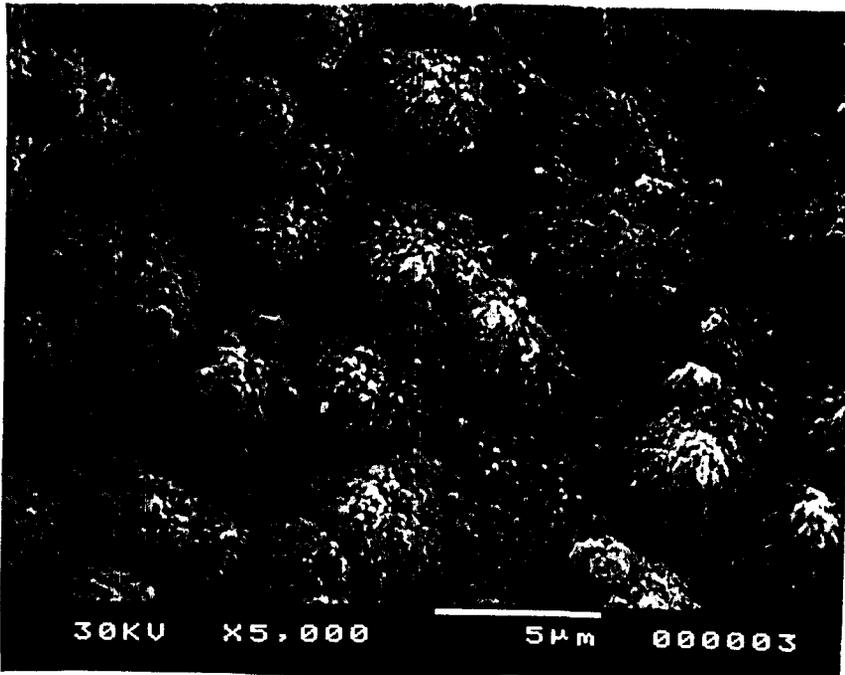
A12BT, X200

<-----> pour 100 μ m



A9BT, X500

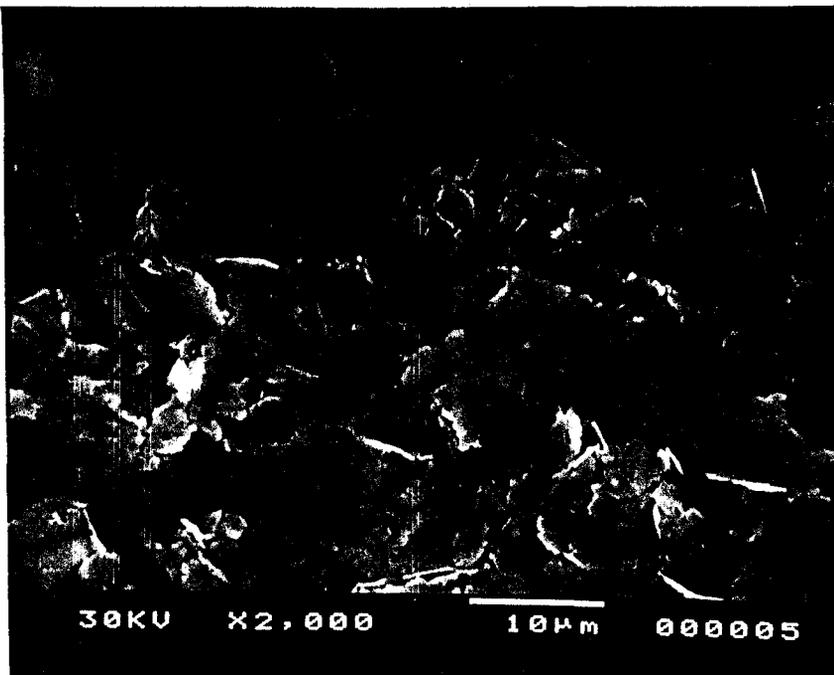
<-----> pour 50 μ m



A12BT, X5000

<-----> pour 5 μ m

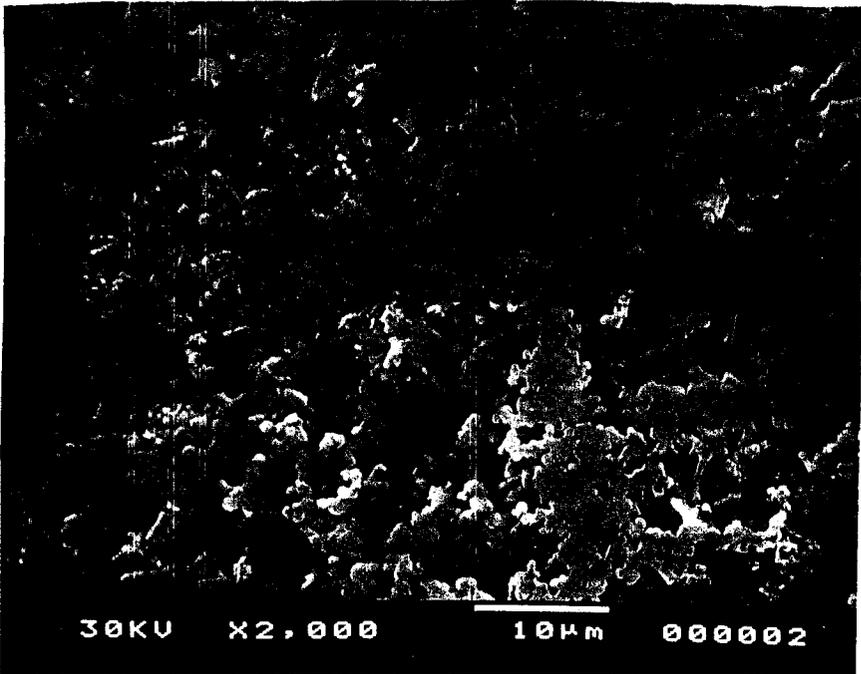
30KV X5,000 5 μ m 000003



A11BT, X2000

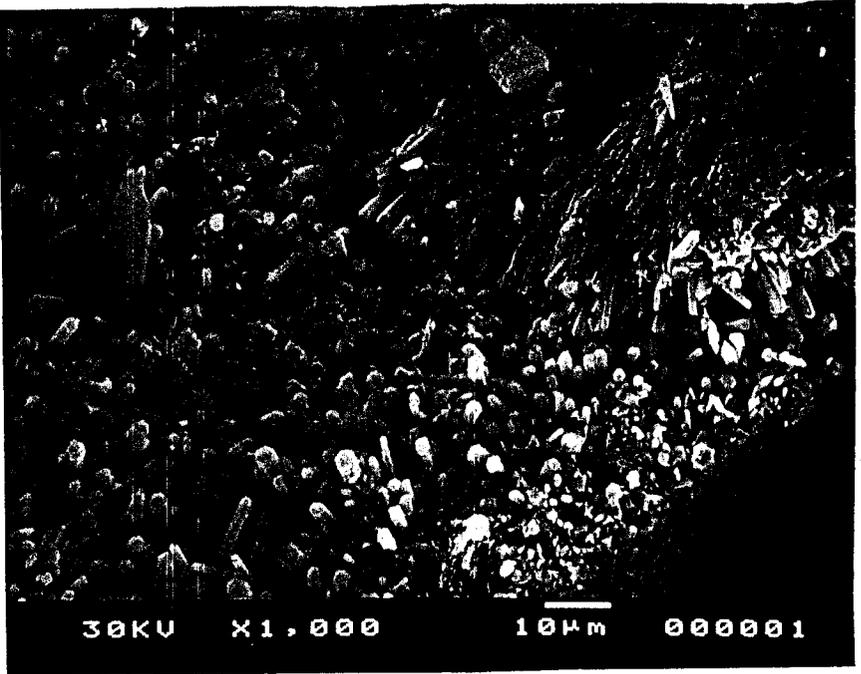
<-----> pour 10 μ m

30KV X2,000 10 μ m 000005



A11BT, X2000

<-----> pour 10µm



ANX, X1000

<-----> pour 10µm

Le plus faible grossissement utilisé est X35. A priori la morphologie est tout à fait hétérogène car les particules ont des structures informes et sont de tailles diverses comprises entre 100 et 500 μm . Nous apercevons sur les clichés des poudres A8ET et A12BT une ou deux particules sphériques dont le diamètre est environ égal à 160 μm pour A8ET et environ égal à 100 - 150 μm pour A12BT. Si nous considérons un facteur 2000, la morphologie apparaît comme des "feuillettes en dentelle" (poudre A8ET) et pour d'autres, comme des blocs compacts (poudre A9BT, X500). Si le grossissement est X5000 (poudre A12BT), la forme rappelle celle d'un chou-fleur semblable à l'analyse par M.E.B. d'AlN [130] déposé sur Al₂O₃ à 800°C selon la même voie de synthèse. Donc par microscopie électronique à balayage nous remarquons des morphologies tout à fait surprenantes et différentes selon les poudres. De plus la taille apparente des particules est beaucoup plus importante que celle déduite des aires BET. Ceci est lié au fait que les grains ont formé de gros agglomérats dont seul nous observons l'aspect.

Nous sommes donc loin d'obtenir des grains d'AlN submicroniques, homodisperses et de composition homogène. Il y a véritablement agglomération ou agrégation des grains ce qui peut s'expliquer par le fait que nous réalisons plutôt de la CVD (Chemical Vapor Deposition) que de la CVR. Ainsi la poudre synthétisée est déjà "préfrittée" sur les parois du tube de céramique. La forme épitaxiale de certains grains provient d'une nucléation hétérogène.

Les grandes valeurs d'aire BET proviennent probablement de la présence d'une importante porosité dans ces agglomérats.

5) Analyse par S.P.X.

En ce qui concerne l'étude de la surface nous n'avons choisi qu'une seule poudre (poudre A8ET) dont les caractéristiques (cristallographique, chimique et morphologique) se rapprochent le plus des poudres commerciales précédemment étudiées dans le chapitre II. L'analyse a été faite à partir du LEYBOLD HEREAUS type LHS 10 décrit en annexe I.1.

Les analyses en surface et après décapage ont été réalisées successivement sur cette poudre. Le décapage ionique a été réalisé à l'argon, et dans les conditions suivantes: 6 V de tension de décharge, 8 mA de courant de décharge. Le spectre global figure en annexe III.1.

**Tableau III.17: composition en surface et après décapage.
Energies de liaison et largeurs à mi-hauteur. (poudre A8ET).**

	E_i (eV)				ΔH (eV)				Formules
	Al2p	N1s	O1s	Cl2p	Al2p	N1s	O1s	Cl2p	
initiale	73,8	397,2	532,4	199,1	3,05	2,5	3,35	3,95	$AlO_{0,84}N_{0,65}Cl_{0,12}$
+ 20 min	73,8	396,8	532	199,6	3,5	2,9	3,25	3,7	$AlO_{0,64}N_{0,56}Cl_{0,09}$
+ 1h	73,8	396,6	531,8	199,4	3,6	3,1	3,25	3,8	$AlO_{0,91}N_{0,44}Cl_{0,05}$

(*) + 20 min. et + 1h désignent les durées de décapage.

Pour calculer les énergies de liaison des éléments à partir des énergies cinétiques (mesurées expérimentalement) nous avons pris l'aluminium Al2p comme référence (à $E_L = 73,8$ eV).

Si nous comparons les résultats regroupés dans le **tableau III.17**, avec ceux obtenus pour les poudres commerciales, la composition de la poudre A8ET se rapproche de celle d'un nitrure d'aluminium de type SUMITOMO ou de type STARCK (Grade A ou B), à la teneur en chlore près. A l'issue d'un premier décapage ionique de 20 minutes sous argon, de l'oxygène et du chlore sont éliminés. Les énergies de liaison de l'aluminium et de l'azote ont légèrement augmenté et l'énergie de liaison de l'oxygène a légèrement diminué. Cette diminution est due à la disparition d'espèces de type OH, comme pour les poudres commerciales.

Un second décapage d'une heure (toujours sous argon) a permis d'enlever un peu plus de chlore mais l'oxygène a réaugmenté (sa teneur atomique finale est supérieure à celle initiale). L'azote n'a pas cessé de diminuer.

Il est donc difficile d'envisager que la composition de la surface vers le coeur de la structure du grain corresponde au modèle proposé au chapitre II (figure II.10). Le matériau semble hétérogène. Un autre point remarquable réside en la diminution du chlore. Ceci voudrait dire qu'il est réparti principalement en surface et dans les premières couches du nitrure d'aluminium.

Cette étude nous amène à deux conclusions:

---> d'une part la composition stoechiométrique et l'évolution au cours de traitements ioniques, de la poudre A8ET, ne correspond pas au modèle proposé pour les poudres commerciales;

---> d'autre part le fait que l'oxygène diffuse à travers la masse (à travers le grain) est peut-être lié à l'existence d'une interface AlN-Al₂O₃ due à une croissance épitaxiale de l'AlN sur l'alumine (Degussa).

III.2.3.e) Conclusions

Les derniers essais ont permis de synthétiser du nitrure d'aluminium, en très faible quantité, de nature cristallographique très proche d'un nitrure d'aluminium commercial. Bien que nous n'ayons détecté qu'une seule phase (AlN hexagonal) dans certains cas, les contaminations par le chlore et surtout par les métaux existent toujours d'une façon importante (encore par rapport aux poudres commerciales). Nous avons pu distinguer deux types de poudres, celle récupérée dans le creuset d'alumine qui est très contaminée (phase cristalline relative au fer par exemple) et celle que nous récupérerons sous forme de pellicule adhérent aux parois du tube de céramique qui présente de meilleures caractéristiques. Toutefois une analyse au M.E.B. a révélé des morphologies qui ne correspondent pas à des poudres homodisperses mais plutôt à des particules déjà préfrittées. Les dimensions apparentes sont nettement supérieures au micron.

Le but initial qui consistait à synthétiser des poudres submicroniques, de taille de particules homogène et homodisperse n'est pas atteint.

Une ultime tentative a consisté à changer complètement la nature du réacteur R_R en le substituant à un tube d'alumine relié en ses extrémités à un injecteur et un piège en pyrex. A nouveau nous avons rencontré des problèmes d'étanchéité liés à la difficulté que représente de connecter une pièce en céramique à une autre pièce en pyrex soumis à des températures excédant 600-700 K.

III.3) Discussion

III.3.1) Introduction

Les problèmes que nous avons rencontrés au cours des différents essais de synthèse par la voie CVR entre AlCl_3 et NH_3 peuvent être énoncés de la manière suivante:

- a) La réactivité et la pureté du produit AlCl_3 ;
- b) La corrosion du montage réactionnel par les réactifs et certains produits de la réaction;
- c) La contamination potentielle de l'AIN par le chlorure d'ammonium NH_4Cl ;
- d) La complexité du mécanisme réactionnel.

III.3.2) Réactivité et pureté de AlCl_3

Le trichlorure d'aluminium est une poudre qui possède un atout économique (moins chère que ses voisins AlX_3), une température de sublimation à pression atmosphérique plus basse (453,2 K) que AlBr_3 (529,3 K) et AlF_3 (1810 K). Mais elle a comme particularité d'être très hygroscopique et donc elle nécessite d'être manipulée assez rapidement au contact de l'air ambiant. L'idéal eut été de mettre le circuit de sublimation sous boîte à gants. Cette réactivité à l'air ambiant (plus ou moins humide) diminue fortement son aptitude à être sublimée (voir le tableau III.8). En effet une fois que de l'oxygène s'est adsorbé en surface cela diminue le rendement de sublimation. Dans le cas où nous avons eu recours à un réacteur R_1 en acier inox les rendements n'ont pas dépassé 50% (souvent < 30%). Le fait d'avoir introduit le système de double sublimation a permis d'améliorer le rendement du premier réacteur (70%) et par la même, celui du second réacteur dont la qualité de la poudre a été améliorée: la composition de la poudre restante dans R'_1 est proche d'une alumine; celle de la poudre dans R'_{1b} est proche du trichlorure d'aluminium

Les deux réacteurs en série soumis à des températures différentes ($T_1 > T_{1b}$) ont permis aussi de mieux réguler le flux des vapeurs de AlCl_3 qui se faisait par à coups. Pour avoir un débit constant d'azote et d'ammoniac il a fallu remédier au mauvais choix initial du régulateur adapté au débitmètre volumique (Rosemount) explicité en annexe II.2.

Nous avons remarqué qu'il était préférable d'utiliser du trichlorure d'aluminium pur à 98% plutôt qu'à 99,9% ce qui a réduit à la fois le coût de la synthèse et le pouvoir hygroscopique de la poudre.

A travers la littérature aucune précision n'apparaît concernant le rendement lors de la sublimation de AlCl_3 . Certains auteurs [156] se contentent d'indiquer qu'en fin de manipulation ils obtiennent un résidu de produit dans R_1 (surtout Al_2O_3). Au niveau de la production ils ne font que donner la quantité de nitrure d'aluminium synthétisé en grammes par heure: quantité faible à priori car elle s'échelonne de 1 à $5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ [156]; ou bien le pourcentage d' AlN synthétisé par rapport à la quantité d' AlCl_3 sublimé qui va de 23 à 57% [157]. Les mêmes auteurs [156] ont affirmé par contre, que le rendement en AlN ne pouvait excéder 20% de la valeur théorique compte tenu de certaines réactions parasites catalysées par la présence de métaux (Fe) comme la réaction de dissociation "éventuelle et partielle" de l'ammoniac, en azote et en hydrogène. (cf. figure III.6 au § III.3.4).

III.3.3) Corrosion du montage/Contamination des poudres

D'après les résultats d'analyse chimique élémentaire de toutes les poudres et quelque soit le lieu où elles ont été collectées, leur composition a montré qu'il y avait deux types de pollution. Elles sont contaminées soit par le chlore soit par les métaux tels que le fer, le chrome, le nickel et autre constituant de l'acier réfractaire (R_R) ou non réfractaire (le creuset). Le chlore peut provenir soit d'une recondensation du chlorure d'ammonium NH_4Cl (car la température est inférieure à 612 K) soit du fait d'une conversion incomplète de AlCl_3 en AlN .

Les poudres ayant plus de 20% d'impuretés métalliques révèlent en D.R.X. des phases cristallines comme Fe-Ni-Cr ou $\text{Fe}_{0,98}\text{O}$ ou SiO_2 etc.... Et les poudres qui possèdent une structure bien définie avec la phase AlN hexagonal contiennent moins de 9% de ces impuretés métalliques. Mais nous sommes encore bien loin de la pureté chimique des poudres commerciales qui contiennent des impuretés métalliques de l'ordre du ppm. Nous ne citons pas l'oxygène qui, dans tous les cas, excède les 10% massiques. Il serait possible, d'éviter ce type de pollution en réalisant un montage en verre et en céramique. Encore que d'un point de vue technologique cela soit difficilement réalisable au niveau de l'étanchéité: les graisses que nous appliquons ne tiennent pas dans notre domaine de température de travail. Et cela paraît encore plus difficile si nous extrapolons les dimensions pour des productions industrielles.

Une chose surprenante est qu'à travers la littérature, les auteurs ne précisent jamais vraiment bien les caractéristiques des matériaux utilisés dans les montages. Certains auteurs [156,157] ont employé le quartz ou la silice pour la chambre réactionnelle. Mais ils ne donnent pas d'information au sujet de la séparation des produits et de l'AlN. Paradoxalement, nous nous sommes inspirés, au départ, du schéma de montage des travaux de Nickel et Riedel [156] et nous avons rencontré, en fait, d'énormes problèmes de sélectivité (mauvaise séparation des produits) et de contamination de la poudre récupérée dans R₂ (beaucoup de chlore) ainsi qu'un pourcentage non négligeable d'aluminium dans les produits piégés en sortie (voir Tableau III.10: la poudre A5PV qui contient 11,5% d'Al).

III.3.4) Discussion des résultats et mécanisme réactionnel

-1) Dans une première partie nous allons calculer les variations d'énergies libres (ΔG_f^0) des différentes réactions pouvant intervenir dans la synthèse du nitrure d'aluminium en utilisant les données thermodynamiques de formation (ΔH_f^0 et ΔS_f^0) prises dans un état standard à 1200 K. Les données thermodynamiques sont regroupées dans le tableau III.18. tiré de la référence 160.

La première réaction à éviter est la décomposition de l'ammoniac (réactions 1, 2 et 3). Comme le montre la figure III.5 tirée de la référence 156, la composition des espèces formées lors de la synthèse varie fortement quand la dissociation de NH₃ est supprimée (en comparant les figures II.5.A et III.5.B).

De même, la figure III.6 représente l'évolution du rendement r de la réaction de synthèse de l'AlN en fonction de la température réactionnelle T en tenant compte ou non de la réaction de dissociation de NH₃ en N₂ et H₂. Nous constatons que r est maximal (100%) dès 800 K lorsque la réaction a lieu entre AlCl₃ et NH₃ non dissocié. Par contre r diminue fortement ($r \sim 25\%$) lorsque NH₃ se décompose. Dans notre domaine de température (1300-1425 K), AlN peut éventuellement être synthétisé à partir des espèces AlCl₂ et N₂ où N₂ est issu de la décomposition partielle de l'ammoniac.

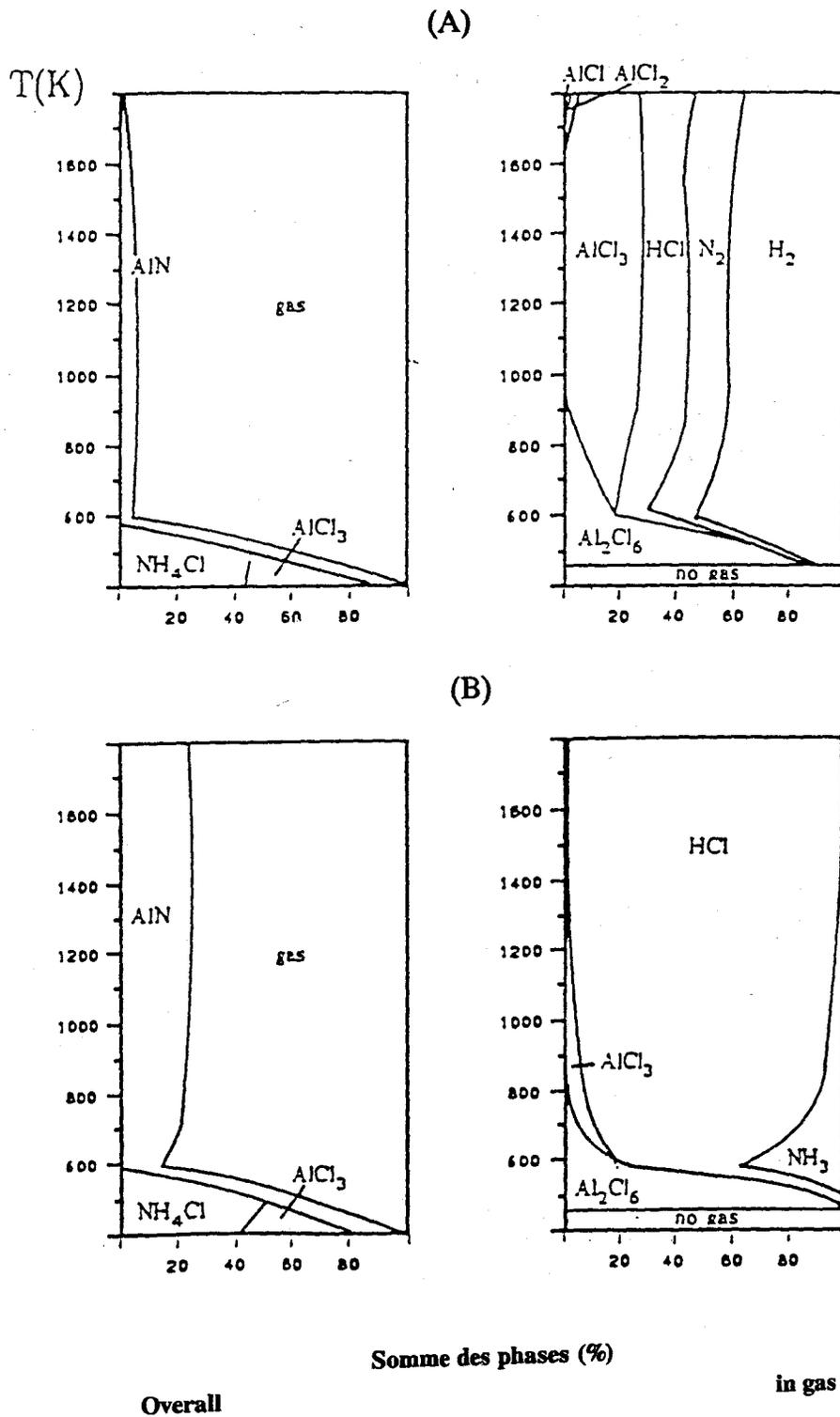


Figure III.5: diagramme des phases en présence pour une composition massique de Al:Cl:N:H égale à 10:30:15:45 (1 mole AlCl_3 + 1,5 moles NH_3).
 $P_{\text{totale}} = 0,1 \text{ MPa}$. [156]

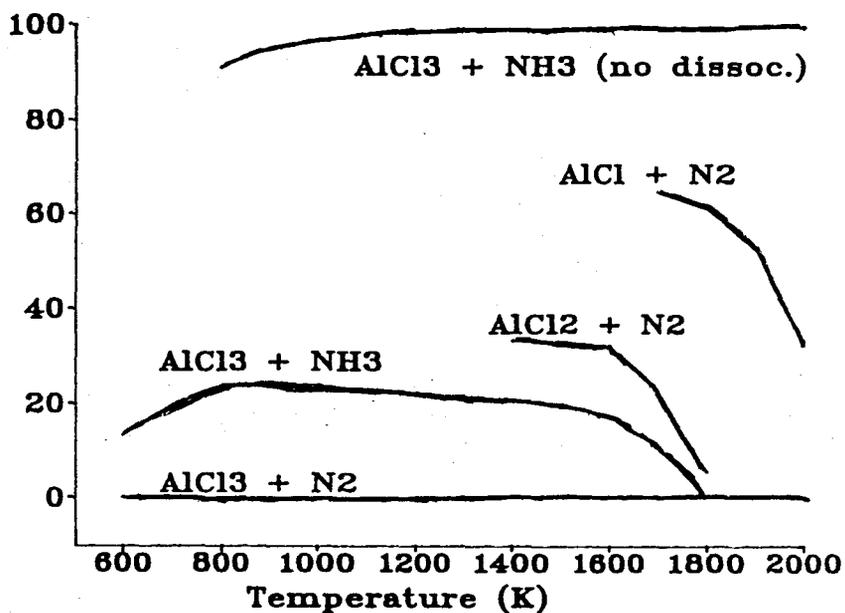
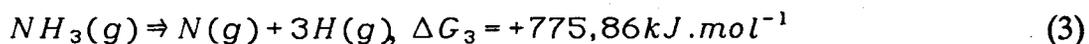
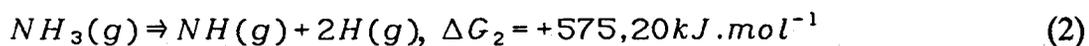
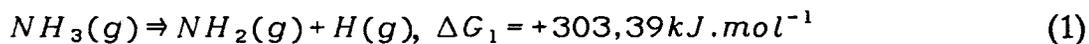
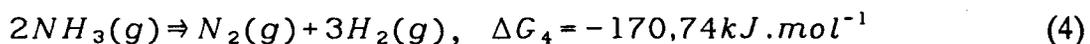


Figure III.6: rendement maximal possible en AlN (% massique) en fonction de la température de réaction. [157]

En utilisant les données thermodynamiques du tableau III.18, nous observons d'abord que les réactions de décomposition de NH₃ à 1200 K présentent des énergies libres positives:



Seule la réaction de décomposition de l'ammoniac en azote et en hydrogène est favorisée à 1200 K:

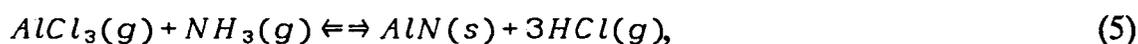


**Tableau III.18: Enthalpies et Entropies de formation
à l'état standard et à 1200 K [160].**

Espèces	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	S_f^0 (J.mol.K ⁻¹)
Al(g)	310,327	195,441
Al ₂ (g)	448,152	294,836
AlCl(g)	- 73,128	281,977
AlCl ₂ (g)	- 300,961	371,588
AlCl ₃ (g)	- 599,987	430,749
Al ₂ Cl ₆ (g)	- 1310,067	731,595
AlH(g)	237,518	235,615
AlN(g)	503,167	280,967
NH ₂ (g)	184,525	250,895
NH ₃ (g)	- 55,917	262,166
Cl(g)	125,300	198,211
Cl ₂	0	276,634
H(g)	223,815	145,324
H ₂ (g)	0	174,288
HCl(g)	- 94,916	231,406
NH(g)	376,399	225,513
N(g)	477,756	183,908
N ₂ (g)	0	236,943
Al(s)	0	81,730
AlCl ₃ (s)	- 665,841	292,932
AlN(s)	- 329,107	82,945
NH ₄ Cl(s)	- 279,347	273,774

A partir des valeurs de l'entropie et de l'enthalpie à l'équilibre (pour 1200 K), nous pouvons calculer la température d'inversion qui est 475 K. Ce qui signifie que la décomposition de l'ammoniac est thermodynamiquement possible pour des températures supérieures à 475 K. L'ammoniac libre ne peut nitrurer directement le chlorure d'aluminium en AlN. Il faut donc rechercher d'autres espèces intermédiaires qui associent l'ammoniac à basse température. C'est ainsi que la formation du complexe acido-basique de Lewis $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ qui est favorisé à basse température [enthalpie de formation (à 298 K) = - 888,67 kJ.mol⁻¹] permet de protéger l'ammoniac de la dissociation.

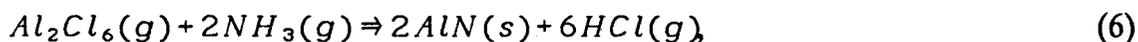
- En outre, nous avons calculé les énergies libres des deux réactions suivantes à 1200 K:



$$\Delta G_5 = -59,05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

et ΔG_5 devient positif pour une température inférieure à 499 K.

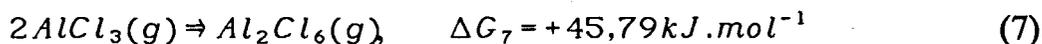
- Soit maintenant la réaction suivante:



$$\Delta G_6 = -163,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette réaction est thermodynamiquement plus favorisée par rapport à la réaction (5) et ceci pour des températures supérieures à 650 K.

- Si nous examinons, à présent, la stabilité de AlCl_3 à 1200 K:



mais la formation de Al_2Cl_6 est favorisée pour des températures inférieures à 847 K. De même, à partir de Al_2Cl_6 et de NH_3 , un complexe acido-basique de Lewis permet de stabiliser ces deux espèces.

-2) Le comportement similaire des liaisons B-N, Al-N et C-C a été plusieurs fois rapporté dans la littérature. Il implique l'existence probable, dans les synthèses de BN et d'AlN, d'intermédiaires réactionnels inorganiques analogues à ceux qui existent en chimie organique.

C'est ainsi que plusieurs précurseurs organiques ont été utilisés pour synthétiser le nitrure d'aluminium. Ainsi, le précurseur le premier employé a été le diméthylaminoalane $[\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$. Le choix de ce composé comme précurseur d'AlN s'explique par la facilité de formation à basse température en milieu organique et surtout par l'addition de l'amine qui est dans l'ordre de facilité croissante selon les composés $\text{Al-H} > \text{Al-C} > \text{Al-Cl}$. Lorsque le monomère $[\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ est pyrolysé, il conduit à la formation d'aluminium métallique [95]. Par contre, en phase gaz, le monomère est sous la forme d'un polymère cyclique (voir la figure ci-dessous) comme l'ont montré Yee et Ehrlich [161] par spectroscopie de masse.

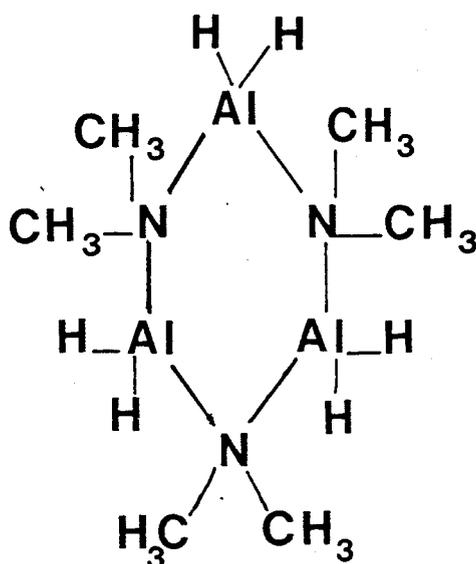


Figure III.7: Schéma du trimère $(\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$

La décomposition de ce trimère [95] conduit au nitrure d'aluminium à 1473 K sous azote.

D'autres précurseurs organiques, signalés dans la littérature [162], peuvent également présenter des analogies de structure avec des composés inorganiques issus de Al_2Cl_6 et NH_3 . La décomposition de l'hexakis (diméthylamido) dialuminium $\text{Al}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_6$ (voir la figure III.8 ci-dessous) à basse température (573 K) conduit à des films polycristallins comportant

une certaine quantité d'hydrogène. Ces films amorphes sont ensuite retraités thermiquement sous hélium à 873 K, ce qui aboutit alors à la formation de films granuleux d'AlN hexagonal mis en évidence par diffraction d'électrons (la taille de grain étant de 2 nm).

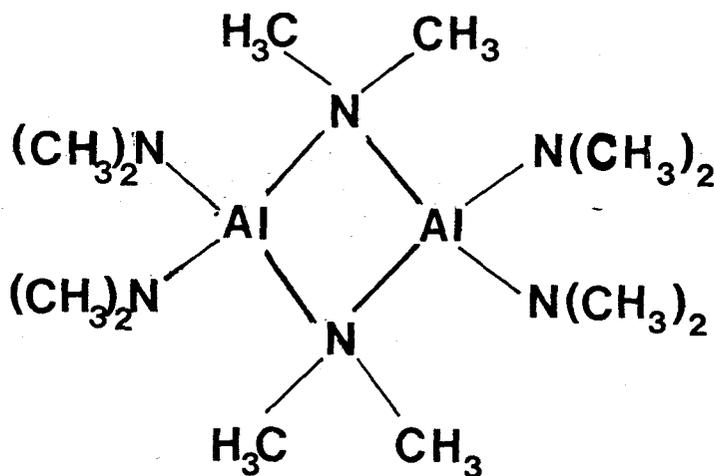


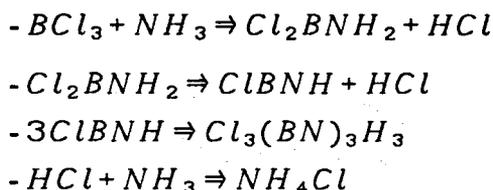
Figure III.8: Schéma de la molécule $\text{Al}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_6$

La plupart des travaux concerne la décomposition du composé cyclique $[(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2]_3$. Ainsi Interrante et coll. [64,92] obtiennent des films d'AlN entre 673 et 1073 K. De même Gladfelter et coll. [163] ont utilisé des azanes cycliques $[\text{R}_2\text{AlN}_3]_3$ où $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ pour produire des revêtements de substrats à des températures plus basses entre 673 et 873 K.

-3) Une publication récente [164] donne des indications intéressantes sur la synthèse de BN à partir de BCl_3 et NH_3 qui peuvent être étendues par analogie à la synthèse de l'AlN puisque les réactivités de BCl_3 et AlCl_3 sont très voisines.

Pour éviter les problèmes d'inhomogénéité de mélange lors du procédé de dépôt de vapeur chimique (CVD), les gaz BCl_3 et NH_3 sont préalablement mélangés entre 393 et 473 K avant d'entrer dans la zone de dépôt du réacteur dynamique à flux continu. La réaction a lieu entre des composés volatiles stoechiométriques du type trichloroborazane mis en évidence par l'analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse quadrupolaire. D'abord les

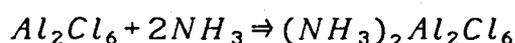
conditions optimales de synthèse ont été déterminées pour un rapport $NH_3/BCl_3 = 7$ en se basant sur la quantité maximale de l'ion de masse 62 formé ($ClBNH^+$). Les composés volatils détectés pendant la synthèse entre BCl_3 et NH_3 sont les suivants: $ClBNH$, Cl_2BNH_2 , $Cl[BN]_3H_5$: (MCB), $Cl_2[BN]_3H_4$: (DCB) et $Cl_3[BN]_3H_3$: (TCB). En accord avec d'autres publications, les auteurs trouvent que l'espèce la plus abondante est Cl_2BNH_2 . Les auteurs postulent donc que les principales réactions sont les suivantes:



A 1373 K, les auteurs obtiennent bien un dépôt de nitrure de bore. Mais pour obtenir un composé BN bien cristallisé, la température de synthèse doit être supérieure à 1373 K, ou bien, il faut faire subir un traitement thermique au dépôt amorphe à des températures supérieures à 1373 K. A 2073 K, ils ont obtenu de l'AlN hexagonal qui résiste alors, beaucoup mieux, à l'humidité.

-4) Hypothèses pour un mécanisme de synthèse de AlN à partir de $AlCl_3$ et NH_3

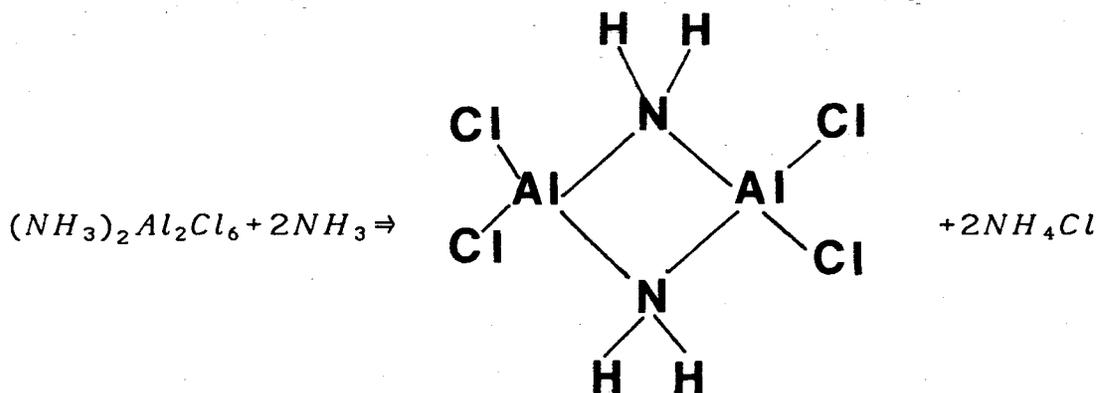
En s'appuyant sur les résultats précédents, nous pouvons proposer un mécanisme réactionnel basé sur les données thermodynamiques et sur les intermédiaires organiques et inorganiques, précurseurs de synthèse de l'AlN.



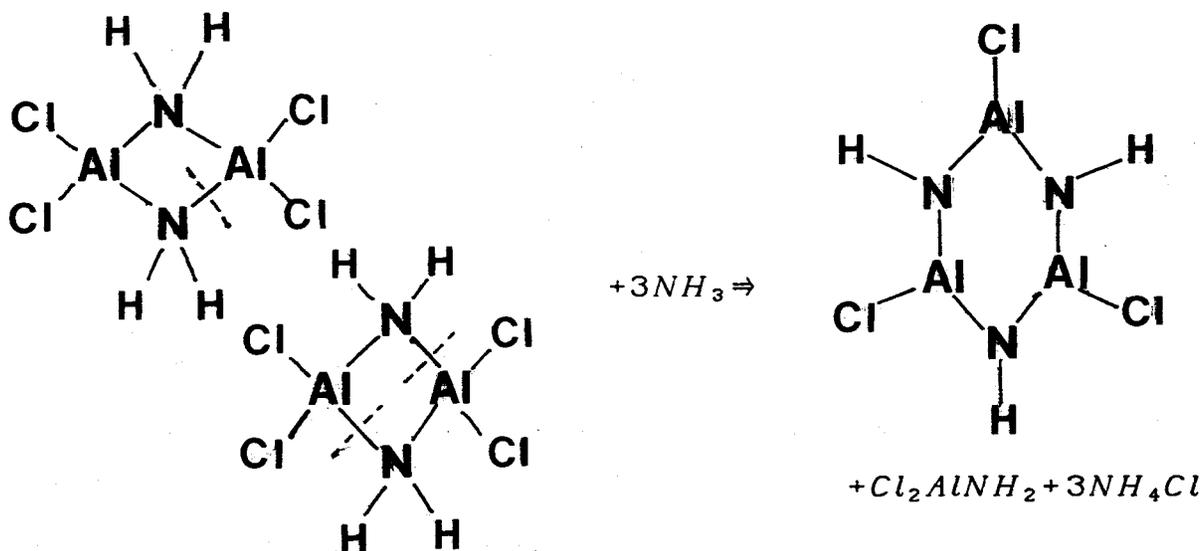
La formation du dimère est plus favorable à basse température et le complexe acido-basique de Lewis se forme à partir de celui-ci. dans une seconde étape, il se produit un réarrangement par élimination de HCl qui réagit à basse température pour former NH_4Cl . En effet, les calculs thermodynamiques donnent pour la réaction:



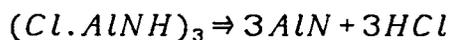
Et nous pouvons calculer que pour des températures supérieures à 585 K, la formation de NH_4Cl est thermodynamiquement impossible; par contre, à basse température, il se forme d'où la deuxième étape:



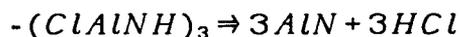
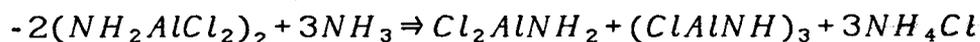
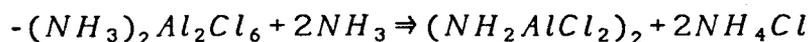
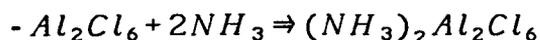
La réaction suivante est une réaction d'agrandissement de cycle avec élimination d'une mole Cl_2AlNH_2 à partir de 2 moles de $Al_2Cl_4N_2H_4$ (par analogie avec la quantité maximale trouvée pour Cl_2BNH_2) (pour des températures inférieures à 585 K).



La formation de ce trichloroaminoalane se fait après la réaction de 7 moles d'ammoniac soit un rapport $NH_3/Al_2Cl_6 = 7$ (comme pour la formation optimale de BN avec un rapport $NH_3/BCl_3 = 7$). Ce complexe cyclique semble donc être le composé clef à former à des températures inférieures à 585 K avant de le décomposer en AlN à plus haute température où HCl et NH_3 ne réagissent plus ($585 < T < 847$ K, pour éviter la décomposition des composés cycliques initiaux (basés sur le dimère) en monomères:



En résumé : le mécanisme proposé peut se résumer selon le schéma réactionnel suivant:2



Le monomère Cl_2AlNH_2 pouvant éventuellement réagir sur le dimère pour reformer le trimère.

III.3.5) Conclusions

Il est possible de synthétiser le nitrure d'aluminium par la réaction en phase gaz, du système $AlCl_3/NH_3$. Mais cette méthode est difficile à maîtriser au point de vue expérimental à cause des conditions de températures parfois antagoniques (formation des complexes cycliques à basse température puis décomposition à plus haute température). Elle est surtout délicate par le contrôle rigoureux de la stoechiométrie de la réaction entre $AlCl_3$ et NH_3 dont dépend le rendement du nitrure d'aluminium produit, la production d' HCl étant un bon indicateur pour l'optimisation de la synthèse.

En analyse par diffraction des rayons X, nous avons pu détecter très nettement la structure AlN hexagonal avec parfois la phase AlN cubique (non spécifique des poudres commerciales).

Les composés cycliques intermédiaires réactionnels sont très sensibles à l'oxydation par l'oxygène ce qui explique les fortes teneurs en oxygène obtenues. Cette méthode de synthèse nécessite des modifications et des progrès technologiques sensibles pour un contrôle rigoureux du gradient de température nécessaire en tout point du réacteur. Ces modifications viseraient également à maintenir une étanchéité totale vis à vis de l'oxygène et à pouvoir travailler en présence d'acier ou de matériaux insensibles à la corrosion par HCl .

CONCLUSION GENERALE

Ce mémoire comportait différents objectifs relatifs 1) à la caractérisation physicochimique de poudres de nitrure d'aluminium d'origines commerciales en mettant l'accent plus particulièrement sur les propriétés de surface; et 2) à l'élaboration d'un réacteur dynamique permettant de réaliser la synthèse de poudres submicroniques d'AlN par une voie chimique en phase gaz (notée "CVR" comme "chemical vapor reaction").

Pourquoi porter un intérêt sur la caractérisation et l'élaboration de poudres d'AlN ?

L'industrie de la microélectronique montre un intérêt croissant pour la céramique AlN qui révèle de réelles qualités face à ses concurrentes. En effet, celles-ci présentent dans certains cas, des problèmes de toxicité (l'oxyde de béryllium BeO), dans d'autres, des propriétés physiques moins attrayantes telle qu'une faible conductivité thermique pour l'alumine ($10 - 35 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ contre $110 - 320 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour l'AlN), ou une très faible résistivité électrique pour le carbure de silicium ($\sim 10^{-2} \Omega \cdot m$ contre $\sim 10^9 \Omega \cdot m$ pour l'AlN).

En outre, la conductivité thermique λ apparaît comme un facteur essentiel révélateur du comportement chimique de l'AlN car elle dépend, en même temps, de la teneur en impuretés métalliques, de la température d'utilisation des substrats, et surtout de la microstructure. Nous avons évoqué en particulier le Modèle de frittage de Surnev [18] et l'effet de la teneur en oxygène explicité par les théories de Slack [2a] et de Harris [2b].

La réactivité chimique de l'AlN dans des conditions normales de stockage ou d'utilisation (atmosphère ambiante, donc en présence notamment d'oxygène et de vapeur d'eau et des températures peu éloignées de 20°C) conduit à l'incorporation de l'élément oxygène dans la structure du matériau, notamment dans les régions proches de la surface des grains ou des substrats frittés. Nous avons montré par combinaison de techniques comme la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X, que la surface des poudres AlN commerciales, quelle que soient leurs origines, était essentiellement constituée d'hydroxyde ($Al(OH)_3$) ou d'oxyhydroxyde d'aluminium $AlO(OH)$. Des procédures de décapage ionique nous ont permis de mettre en évidence que l'oxygène était incorporé dans les couches plus profondes sous forme de composés mal définis de formulation générale AlO_xN_y (x variant de 0,4 à 0,7 et y de 0,45

à 0,75). Il n'est pas exclu que cette formulation résulte d'une combinaison évolutive de AlON avec AlN et les hydroxydes correspondants. Le coeur des grains reste constitué d'AlN comme le montre la diffraction des rayons X. Cette constitution a été reprise dans un modèle représentant schématiquement le profil de l'oxygène dans des grains de poudres d'AlN commerciales.

La présence de couches d'hydroxyde d'aluminium en surface de l'AlN, donnant de l'alumine Al_2O_3 par déshydratation, peut s'avérer bénéfique lors de processus de métallisation sur les substrats frittés et préfrittés. Néanmoins il serait souhaitable de mener une étude sur la formation de ces couches afin d'en contrôler leur croissance.

L'étude bibliographique que nous avons menée sur les diverses modes de synthèse d'AlN permet de distinguer très schématiquement des voies d'élaboration classiques dont certaines sont d'ores et déjà mises en oeuvre au niveau industriel et des voies plus originales qui relèvent plutôt, pour l'instant, d'une approche plus prospective. Parmi les méthodes classiques on relève la nitruration directe du métal Al (procédé utilisé par STARCK) ou la carbonituration d'alumine (procédé mis en oeuvre par ATOCHEM). La synthèse d'AlN par voie plasma HF semble conduire à des poudres moins sophistiquées car contenant des impuretés, elles pourraient avoir un usage hors de l'industrie électronique qui a des exigences extrêmes sur la qualité des substrats fabriqués. Parmi les méthodes plus prospectives, on peut noter la décomposition de composés organométalliques contenant déjà dans leur structure les liaisons Al-N, les réactions de métathèse où le nitrure d'un autre élément est par exemple déplacé par un halogénure d'aluminium. Des synthèses par carbonituration peuvent aussi progresser par une meilleure maîtrise des alumines ou hydroxydes d'aluminium de départ dont l'obtention peut être réalisée par voie sol-gel. A ce stade ces dernières méthodes semblent trop onéreuses ou pas encore assez bien maîtrisées pour pouvoir justifier d'un développement industriel.

En conséquence, nous avons choisi d'explorer la synthèse de poudres d'AlN de morphologie et de composition contrôlées à partir de la réaction en phase gaz entre $AlCl_3$ et NH_3 , ces deux réactifs étant facilement accessibles au niveau industriel et peu onéreux.

Nous avons donc réalisé un réacteur dynamique, vertical pouvant travailler à pression contrôlée et permettant la synthèse d'AlN par la voie chimique en phase gaz entre le trichlorure d'aluminium et l'ammoniac pour une température proche de 1300 K. Cette réalisation avait pour objectif initial la synthèse de poudre submicronique, de composition homogène et de grande pureté.

Les résultats finaux ont permis d'obtenir essentiellement des films (quelques dizaines

de microns d'épaisseur) déposés sur les parois du tube de céramique mis à l'intérieur du réacteur. Cependant, l'analyse de ces films révèle une structure AlN hexagonal par D.R.X.; un spectre S.P.X. quasi similaire à celui d'un AlN commercial (aux pics de chlore près); et enfin une contamination non négligeable par des métaux (quelques %) qui proviennent de la dégradation du réacteur et par l'oxygène et le chlore.

Ces constatations nous portent à croire que la voie de synthèse à partir de AlCl_3 et NH_3 comme réactifs engendre des problèmes essentiels tels que la non reproductibilité, le mauvais contrôle des flux gazeux, un faible rendement et une forte réactivité des produits de la réaction (instabilité de AlCl_3 , corrosion du montage par HCl).

Enfin nous pouvons affirmer que la méthode de synthèse de l'AlN par la réaction entre AlCl_3 et NH_3 , malgré le fait que la littérature paraisse plus élogieuse, ne semble pas être une voie de fabrication envisageable d'un point de vue industriel.

REFERENCES

- 1a) Mroz T.J., *Ceram.Bull.* 71,[5],782(1992).
- 1b) Hagege S., Ishida Y. et Tanaka S., *Seisan Kenkyu.* 39,[12],509(1987).
- 1c) Werdecker W.C. et Aldinger F., *I.E.E.E. Trans.Compon.Hybrids Manuf.Tecnol.*,CHMT 5,399(1982).
- 2a) Slack G.A., *J.Phys.Chem.Solids* 34,321(1973).
- 2b) Harris J.H., Youngman R.A. et Teller R.G., *J.Mater.Res.* 5,[8],1763(1990).
- 3) Taylor K. et Lenie C., *J.Electrochem.Soc.* 107,308(1960).
- 4) Long G. et Foster L.M., *J.Am.Ceram.Soc.* 42,53(1959).
- 5) Tanaka T. et Suzuki H., *Yogyo-Kyokai-Shi* 78,174(1970).
- 6) Slack G.A., Tanzilli R.A., Vandersande J.W. et Pohl R.O., *J.Phys.Chem.Solids* 48,[7],641(1987).
- 7) Kuramoto N. et Taniguchi A., *Yogyo-Kyokai-Shi* 93,[9],517(1985).
- 8) Slack G.A. et McNelly T.F., *J.Cryst.Growth* 34,263(1976).
- 9) Borom M.P., Slack G.A. et Szymaszek J.W., *Ceram.Bull.* 51,[11],852(1972).
- 10) Paquette M.S., Board J.L., Haney C.N., Knudsen A.K., Susnitzky D.W., Rudolf P.R., Beaman D.R., Newman R.A. et Froelicher S.W., *IIIrd Int.Symp.Ceram.Powder Proc.Sci.,San Diego, Ca,2-5 fev 1990.*
- 11) Miyashiro F., Iwase N., Tsuge A, Ueno F., Nakahashi M. et Takahashi T., *I.E.E.E.Trans.Compon.Hybrids Manuf.Technol.* 113,[2],313(1990).
- 12) Jackson T.B., Donaldson K.Y. et Hasselman D.P.H., *J.Am.Ceram.Soc.* 73,[8],2511(1990).
- 13) Michelet J.P., Guinet J., Hubert J.C., Jarrige J. et Mexmain J., ()
- 14) Virkar A.V., Jackson T.B. et Cutler R.A., *J.Am.Ceram.Soc.* 72,[11],2031(1989).
- 15) Rapport Mitchell Market (AlN,1990).
- 16) Sachet J.P., Laval J.Y. et Broussaud D., *Silicates Industriels* [7-8],113(1989).
- 17) Enloe J.H., Rice R.W., Lace J.W., Kumar R. et Lee S.Y., *J.Am.Ceram.Soc.* 74,[9],2214(1991).
- 18) Surnev S., Lepkova D. et Yoleva A., *Mat.Sci.Engin.* B10,35(1991).
- 19) Tanaka T., Sakai T. et Iwata M., *Yogyo-Kyokai-Shi* 81,[9],399(1973).
- 20) Sakai T. et Iwata M., *J.Mat.Sci.* 12,1659,(1977).

- 21) Raghavan N.S., *Mat.Sci.Engin.* A148,307(1991).
- 22) Komeya K., Inoue H. et Tsuge A., *Yogyo-Kyokai-Shi* 89,330(1981).
- 23) Kurokawa Y., Utsumi K., Takamizawa H., Kamata T. et Noguchi S., *I.E.E.E.Trans.Compon.Hybrids Manuf.Technol.* 8,248(1985).
- 24) Kurokawa Y., Utsumi K. et Takamizawa H., *J.Am.Ceram.Soc.* 71,588(1988).
- 25) Kuramoto N., Taniguchi H. et Aso I., *I.E.E.E.Trans.Compon.Hybrids Manuf.Technol.* 9,386(1986).
- 26) Kuramoto N., Taniguchi H. et Aso I., *Am.Ceram.Soc.Bull.* 68,[4],883(1989).
- 27) Lee R.R., *J.Am.Ceram.Soc.* 74,[9],2242(1991).
- 28) Watari K., Kawamoto M; et Ishizaki K., *J.Mat.Sci.* 26,4727(1991).
- 29) Iwase N., *Proc.I.S.H.M.* 7,[4],49(1984).
- 30) Iwase N., Anzai K. et Shinozaki K., *Solid.Stat.Technol.* [10],135(1986).
- 31) Billy M. et Mexmain J., *Sprechsaal* 118,[3],245(1985).
- 32) Ponthieu E., Grange P., Delmon B., Lonnoy L., Grimblot J., Leclercq L. et Bechara R., *J.Europ.Ceram.Soc.* 8,(1991).
- 33) Hatwar T.K. et Pian T.R., *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 121,557(1988).
- 34) Jenet H., Grallath E., Riedel R., Strecker K., Gijbels R. et Kennis P., *Fresenius J.A-nal.Chem.* 341,265(1991).
- 35) Shinar R., *J.Vac.Sci.Technol.* A10,[1],137(1992).
- 36) Baba K., Shohata N. et Yonezawa M., *Proc.8th Int.Conf.Plasma Chem.*,ed.Akashi K. et Kinbara A. (IUPAC,Tokyo 1983)p2034.
- 37) Hayashi S., Hayamizu K. et Yamamoto O., *Jap.J.Appl.Physics* 26,[5],682(1987).
- 38) Sato T., Haryu K., Endo T. et Shimada M., *J.Mat.Sci.* 22,2277(1987).
- 39) Suryanarayana D., *J.Am.Ceram.Soc.* 73,[4],1108(1990).
- 40) Kuramoto N. et Taniguchi H., *J.Mat.Sci.Lett.* 3,471(1984).
- 41) Katnani A.D. et Papatomas K.I., *J.Vac.Sci.Technol.* A5(4),[7-8],1335(1987).
- 41b) Rahaman M.N., Boiteux Y. et De Jonghe L.C., *Ceram.Bull.* 65,1171(1986).
- 42) Ohuchi F.S. et French R.H., *J.Vac.Sci.Technol.* A6,[3],1695(1988).
- 43) Abid A., Bensalem R. et Sealy B.J., *J.Mat.Sci.* 21,1301(1986).
- 44) Tétard D. et Billy M. dans "Comportement du nitrure d'Al pulvérulent dans l'oxygène entre 900 et 1300°C", () p512.
- 45) Bhat T.R. et Khan I.A., *Indian J.Chem.* 5,[10],499(1967).
- 46) Heslop R.B. et Jones K., *Inorganic Chemistry (Elsevier,Amsterdam,1976)*,p341.

- 47) Pauleau Y., Bouteville A., Hantzpergue J.J., Rémy J.C. et Cachard A., *J. Electro. Chem. Soc.* 129,1045(1982).
- 48) Bowen P., Highfield J.G., Mocellin A. et Ring T.A., *J. Am. Ceram. Soc.* 73,[3],724(1990).
- 49) Wittberg T.N., Wolf J.D. et Wang P.S., *J. Mat. Sci.* 23,1745(1988).
- 50) Suryanarayana D., Matienzo L.J. et Spencer D.F., *I.E.E.E. Trans. Compon. hybrids Manuf. Technol.* 12,[4],566(1989).
- 51) Highfield J.G. et Bowen P., *Anal. Chem.* 61,2399(1989).
- 52) Yefsah S., Billy M., Jarrige J. et Mexmain J., *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* 18,167(1981).
- 53) Komeya K. et Inoue H., *Yogyo-Kyokai-Shi* 77,684(1969).
- 54) Matsuo S., Komeya K., Matsuki Y. et Shikanai S., *Yogyo-Kyokai-Shi* 75,241(1967).
- 55) Devin C., Jarrige J. et Mexmain J., *Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. Fr.* 19,325(1982).
- 56) Komeya K. et Inoue H., *J. Mat. Sci.* 4,1045(1969).
- 57) Vissokov G.P. et Brakalov L.B., *J. Mat. Sci.* 18,2011(1983).
- 58) Anzai K., Iwase N., Shinozaki K. et Tsuge A., *Proc. Irst I.E.E.E. CHMT Sympo., Tokyo* 10,23(1984).
- 59) Komeya K., Inoue H. et Tsuge A., *J. Am. ceram. Soc.* 54,411(1974).
- 60) Komeya K. et Inoue H., *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 70,107(1971).
- 61) Komeya K., Tsuge A., Inoue H. et Ohta H., *J. Mat. Sci. Lett.* 1,325(1986).
- 62) Streicher E., Chartier T., Boch P., Denanot M.F. et Rabier J., *J. Europ. Ceram.* 6,23(1990).
- 63) Yefsah S., Billy M., Jarrige J., Mexmain J., Nardou F. et Raynaud P., *Ann. Chim. Fr.* 10,79(1985).
- 64) Interrante L.V., Carpenter II L.E., Whitmarsh C. et Lee W., *Mat. Res. Soc. Sympo. Proc.* 73,359(1986).
- 65) Einarsrud M.A., Rhine W.E. et Cima M.J., *Europ. Ceramics, ed. Terpstra R.A. et Metselaar R., De With G., (Elsevier, Appl. Sci., London, 1989).*
- 66) Ochi A., Bowen H.K. et Rhine W.E., *Mat. Res. Soc. Sympo. Proc.* 121,663(1988).
- 67) Yoshimura M., Nishioka M., Ishizawa N. et Somiya S., *J. Mat. Sci. Lett.* 9,322(1990).
- 68) Seibold M. et Rüssel C., *Mat. Res. Soc. Sympo. Proc.* 121,477(1988).
- 69) Seibold M. et Rüssel C., *J. Am. Ceram. Soc.* 72,1503(1989).
- 70) Hoch M. et Nair K.M., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 58,187(1979).
- 71) Tsuchida K., Takeshita Y., Yamane A. et Kato A., *Yogyo-Kyokai-Shi* 95,1198(1987).
- 72) Baba K., Shohata N. et Yonezawa M., *Appl. Phys. Lett.* 54,2309(1989).
- 73) Ishizaki K., Egashira T., Tanaka K. et Celis P.B., *J. Mat. Sci.* 24,3553(1989).
- 74) Uda M., Ohno S. et Okuyama H., *Yogyo-Kyokai-Shi* 95,76(1987).

- 75) Belau A. et Müller G., dans "Nitridation of Al powders near by the melting temperature of the metal", *Cfi/Ber DKG* 65,[5],122(1988).
- 76) Kimura I., Ichiya K., Ishii M., Hotta N. et Kitamura T., *J.Mat.Sci.Lett.* 8,303(1989).
- 77) Scholz H. et Greil P., *J.Europ.Ceram.Soc.* 6,237(1990).
- 78) Scholz H. et Greil P., *J.Mat.Sci.* 26,669(1991).
- 79) Kudela S. et Schweighofer A., *Czechoslovakian Patent No.* 189513, 1978.
- 80) Vandam Ir.M., *Philips Gloeilampenfabrieken/Eindhoven Patent No.* 6602899, 1966.
- 81) Shah A. et Etemadi K., *Ceram.Trans.* 1,293(1988).
- 82) Etemadi A., *Plasma Chem.& Plasma Proces.* 11,[1],41(1991).
- 83) Pfender E. et Lu Z.P., *9th Int.Sympo.Plasma Chem.,ed.D'Agostino R.,Pugnochiosi,Italy,Sept.4-8(1989)p675.*
- 84) Lu Z.P. et Pfender E., *Mat.Res.Soc.Sympo.Proc.* 180,857(1990).
- 85) Baronnet J.M., Ageorges H., Kun C., Megy S., Meillot E. et Sanon A., *J.Europ.Ceram.Soc.*(1990).
- 86) Sheppard L.M., *Ceram.Bull.* 69,[11],1801(1990).
- 87) Chorley R.W. et Lednor P.W., *Adv.Mat.* 3,[10],474(1991).
- 88) Manasevit H.M., Erdmann F.M. et Simpson W.I., *J.Electrochem.Soc.* 118,1864(1971).
- 89) Boyd D.C., Haash R.T., Mantell D.R., Schulze R.K., Evans J.F. et Gladfelter W.L., *Chem.Mat.* 1,119(1989).
- 90) Gaskill D.K., Bottka N. et Lin M.C., *J.Cryst.Growth* 77,418(1986).
- 91) Maya L., *Adv.Ceram.Mat.* 1,[2],150(1986).
- 92) Interrante L.V., Lee W., McConnell M., Lewis N. et Hall E., *J.Electrochem.Soc.* 136,[2],472(1989).
- 93) Tsuchida K., Takeshita Y., Yamane A. et Kato A., *Yogyo-Kyokai-Shi* 95,[12],1198(1987).
- 94) Interrante L.V., Sigel G., Garbaukas M. et Hejna C., *Phosphorus, Sulfur and Silica* 41,325(1989).
- 95) Coffmann P.R., Peturskey W.T. et Dewy S.K., *Mat.Res.Soc.Sympo.Proc.* 180,709(1990).
- 96) Ho K.L., Annapragada A.V., Jensen K.F., Hanson S.A., Gladfelter W.L. et Evans J.F., *CVD-XI*,dec.1990,p388.
- 97) Edgar J.H., Yu Z.J., Ahmed A.U. et Rys A., *Thin Solid Films* 189,L11(1990).
- 98) Tsuge A., Inoue H., Kasori M. et Shinozaki K., *J.Mat.Sci.* 25,2359(1990).
- 99) Bachelard R. et Joubert P., *Mat.Sci.& Engin.* A109,247(1989).
- 100) Silverman L.D., *Adv.Ceram.Mat.* 3,[4],418(1988).
- 101) Mitomo M. et Yoshioka Y., *Adv.Ceram.Mat.* 2,[3A],253(1987).

- 102) Collongues R., Gilles J.C. et Lejus A.M., *Bull.Soc.Chim.Fr.* [11-12],2113(1962).
- 103) Pierre A.C., *Ceram.Bull.* 70,[8],1281(1991).
- 104) Reuter H., *Adv.Mat.* 3,[11],568(1991).
- 105) Ponthieu E., Payen E. et Grimblot J., *J.Non.Cryst.Sol.* 147&148,598(1992).
- 106) Ponthieu E., Colque S., Grange P. et Delmon B. dans "AlN synthesis by nitridation of Al₂O₃",(non publié)
- 107) Li W.L., Huang L.P., Huang X.Z., Kuang G., Tan S.H., Fwu S.R. et Yen T.S., *Ceram.Powders*, ed.Vincenzoni P.(Elsevier Scientific,Amsterdam,1983) p403.
- 108) Skeele F., Paquette M. et Bouwhies M., *Ceram.Trans.* 12,883 (Ceramic Powder III).
- 109) Rocherulle J., Guyader J., Verdier P. et Laurent Y., *Rev.Int.Hautes Tempér.Réfract.Fr.* 22,83(1985).
- 110) Lee B.I. et Einarsrud M.A., *J.Mat.Sci.Lett.* 2,1389(1990).
- 111) Corral M.P., Moreno R., Requena J., Moya J.S. et Martinez R., dans "*Colloïdal dispersion of coal-alumina homogeneous mixtures for carbothermal synthesis of AlN*", Poster du JENI VIII, St Etienne, Oct.90.
- 112) Wusirika R., *J.Am.Ceram.Soc.* 73,[10],2926(1990).
- 113) Kamiya K. et Nishyima T., *J.Am.Ceram.Soc.* 73,[9],2750(1990).
- 114) Sugahara Y., Yokoyama N., Kurada K. et Kato C., *Ceram.Int.* 14,163(1988).
- 115) Pauleau Y., Hantzpergue J.J. et Rémy J.C., *Bull.Soc.Chim.Fr.* [5-6],I-199(1979).
- 116) Chu T.L., Ing D.W. et Noreika A.J., *Solid State Electronics* 10,1023(1967).
- 117) Renner T., *Z.Anorg.Allg.Chem.* 298,[22],300(1959).
- 118) Lewis D.W., *J.Electrochem.Soc.* 117,[7],(1970).
- 119) Huseby I.C., *J.Am.Ceram.Soc.* 66,[3],217(1983).
- 120) Pauleau Y., Bouteville A., Hantzpergue J.J., Rémy J.C. et Cachard A., *Bull.Soc.Chim.Fr.* [3-4],I-127(1980).
- 121) Pauleau Y., Hantzpergue J.J. et Rémy J.C., *Bull.Soc.Chim.Fr.* I-246(1978).
- 122) Roman Y.G. et Adriaansen A.P.M., *Thin Solid Films* 169,241(1989).
- 123) Pauleau Y., Bouteville A., Hantzpergue J.J., Rémy J.C. et Cachard A., *J.Electrochem.Soc.* 127,[7],1532(1980).
- 124) Sladek K.J., *J.Electrochem.Soc.* 118, 654(1971).
- 125) Peters D. dans "*Preparation of aluminum nitride by ammonolysis of hexamine aluminum iodide*", *Ceram.Pow.Proc.Sci.*, Berchtesgaden,181(1988).
- 126) Rabenau A., *Comp.Semiconductors*, ed.Willardson R.K.& Goering H.L. (Reinhold, New York), 1,174(1962).

- 127) Watari T., Akizuki T., Torikai T. et Matsuda O., *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi* 27,[8],864(1989).
- 128) Kimura I., Hotta N., Nukui H., Saito N. et Yasukawa S., *J.Mat.Sci.Lett.* 7,66(1988).
- 129) Kimura I., Hotta N., Nukui H. Saito N. et Yasukawa S., *J.Mat.Sci.* 24,4076(1989).
- 130) Kimura I., Hotta N., Ishii M. et Tanaka M., *J.Mat.Sci* 26,258(1991).
- 131) Suryanarayana D., *J.Electro.Packag.* 111,192(1989).
- 132) Sakai T., *J.Am.Ceram.Soc.* 61,[9-10],460(1978).
- 133) Witek S.R., Miller G.A. et Harmer M.P., *J.Am.Ceram.Soc.* 72,[3],469(1989).
- 134) Kuhira Y., Endoh T. et Yamada K., *I.E.E.E.Trans.Compo.Hybrids Manuf.Technol.* 12,[3],330(1989).
- 135) Makarenko G.N., Zyatkevich D.P., Arsenin K.I., Karlysheva K.F., Kosolapova T.Y et Sheka I.A., *Inorg.Mater.* 15,[4],535(1979).
- 136) Chanchani R., *I.E.E.E.Trans.Compo.Hybrids Manuf.Technol.* 11,[4],427(1988).
- 137) Billy M., *Progress in Nitrogen Ceramics*, Ed.Riley F.L. et Nyhoff M., Boston, MA,403(1983).
- 138) Billy M., Jarrige J., Lecompte J.P., Mexmain J. et Yefsah S., *Rev.Chim.Minérale* 19,673(1982).
- 139) Lefort P., Ado G. et Billy M., *Ann.Chim.Fr.* 14,227(1989).
- 140) Lavrenko V.A. et Alexeev A.F., *Ceram.Int.* 9,[3],80(1983).
- 141) Grimblot J. et Eldridge J.M., *J.Electrochem.Soc.* 128,729(1981).
- 142) Wagner C.D., Passoja D.E., Hillery H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T. et Taylor J.A., *J.Vac.Sci.Technol.* 21,[4],933(1982).
- 143) Scofield J.H., *J.Electron.Spectr.Rel.Phenom.* 8,129(1976).
- 144) Kovacich J.A., Kasperkiewicz J., Lichtman D. et Aita C.R., *J.Appl.Phys.* 55,[8],2935(1984).
- 145) Taylor J.A. et Rabalais J.W., *J.Chem.Phys.* 75,[4],1735(1981).
- 146) Raole P.M., Prabhawalkar P.D., Kothani D.C., Pawar P.S. et Gogawale S.V., *Nucl.Instr.Meth.Phys.Res.* B23,329(1987).
- 147) Nyquist R. et Kagel R., *"Infrared spectra of inorganic compounds"*, New York, 495(1971).
- 148) Bergström L. et Pugh R.J., *J.Am.Ceram.Soc.* 72,[1],103(1989).
- 149) Hoch M., Vernardakis T. et Nair K.M., *Sci.Ceram.* 10,227(1980).
- 150) Morokhov I.D., Trusov L.I. et Chizhik S.P., *"Ultradispersed metallic media"*, Atomizdat, Moscow(1977).
- 151) MacCawley J.W. et Corbin C.D., *Proc. NATO Adv.Ceram.Meeting* (UK, 1981).
- 152) Wiberg E., "FIAT Review of German Science",24, Bahr G.(Ed.), Inorg.Chem., Part 2, Klemm W.(Ed.),155(1948).

- 153) Ponthieu E., Grimblot J., Rao L. et Kaner R.B., "Solid-state synthesis of aluminum nitride through a metathetical route", soumis à *Solid-State Ionics*, le 01/10/92.
- 154) Hashman T.W. et Pratsinis S.E., *J.Am.Ceram.Soc.* 75,[4],920(1992).
- 155) *JANAF thermochemicals tables*, 3rd ed., Part I & 2, ed. by Chase M.W., Davis C.A., Downey J.R., Frurips D.J., McDonald R.A. et Syverud A.N., Am. Chem. Soc., Washington, DC, and the Am.Inst.Phys., New York, 1985.
- 156) Nickel K.G., Riedel R. et Petzow G., *J.Am.Ceram.Soc.* 72,[10],1804(1989).
- 157) Riedel R. et Gaudi K.U., *J.Am.Ceram.Soc.* 74,[6],1331,(1991).
- 158) *Handbook of Chem.&Phys.*, 62nd ed., par Weast R.C. et Astle M.J.,(1981-82).
- 159) Wagner C.D., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Ed. Muilenburg G.E.) Perkin-Elmer Corporation, USA (1979).
- 160) Barin I., Knacke O. et Kubaschewski O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Eds. Spuiger Verlag Berlin (1977).
- 161) Yee D.Y. et Ehrlich R., *J.Inorg.Nucl.Chem.* 27,268(1965).
- 162) Gordon G., Riaz U. et Hoffman D.M., *J.Mater.Res.* 7,[7],1679(1992).
- 163) Gladfelter W.L., Hwang J.W., Evans J.F., Hanson S.A., Jensen K.F. et Ho K.L., *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* 180,1017-1027(1990).
- 164) Pavlovic V., Kötler H.R. et Meixner C., *J.Mater.Res.* 6,[11],2393(1991).

ANNEXE I

TECHNIQUES D'ANALYSES

PHYSICO-CHIMIQUES

ANNEXE I.1

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (S.P.X)

1-PRINCIPE:

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (S.P.X.) consiste en la mesure précise de l'énergie cinétique (E_C) de photoélectrons émis par un échantillon bombardé avec un rayonnement X monoénergétique $h\nu$. Le principe de conservation de l'énergie permet de déduire avec suffisamment de précision l'énergie de liaison (E_L) des électrons suivant la relation:

$$E_{C_i} = h\nu - E_{L_i} \quad (1)$$

avec;

E_{C_i} = l'énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné.

E_{L_i} = l'énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré.

$h\nu$ = l'énergie d'un photon X incident.

2-INFORMATIONS DONNEES PAR L'S.P.X.:

A) Analyse qualitative:

Les énergies de liaison électronique sont caractéristiques de la nature des atomes constituants. Leur détermination permet l'identification de ces atomes, donc l'analyse de n'importe quel atome possédant des électrons de coeur. L'S.P.X. permet l'analyse de tous les éléments sauf H et He. De plus, ces énergies de liaison des électrons de coeur peuvent subir de légères modifications suivant l'environnement chimique de l'atome. La mesure de ces déplacements est très importante pour obtenir une information chimique précieuse, en particulier sur le degré d'oxydation.

Sur le plan pratique, l'échantillon est bombardé sur une surface de l'ordre du cm^2 . Une

caractérisation importante concerne la profondeur analysée. Les électrons qui portent l'information intéressante sont ceux qui n'ont subi aucune interaction après leur émission. Ils sont donc issus de couches très superficielles. La profondeur d'analyse dépend donc du libre parcours moyen des électrons (l'atténuation des rayons X est négligeable devant ces profondeurs). Ces libres parcours moyens, fonctions de l'énergie cinétique des électrons, varient de 5 à 50 Å entre 50 à 2000 eV. Ils dépendent aussi du matériau, mais moins nettement. Cela nous conduit à dire que l'analyse s'effectue sur une épaisseur de l'ordre d'une cinquantaine d'Angstroems au moins.

De plus, la mesure des énergies cinétiques d'électrons issus de différents niveaux électroniques d'un même élément chimique permettra de comparer la composition des premières couches d'un solide (surface) avec celle des couches plus profondes (volume). La relation reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison doit être corrigée en introduisant la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp} :

$$E_{C_i} = h\nu - E_{L_i} - \Phi_{sp} \quad (2)$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, a priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau; dans le cas d'un conducteur, elles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplacent les pics vers les plus faibles énergies cinétiques. Cette difficulté est contournée en utilisant un élément de référence qui subit les mêmes effets de charge. On utilise généralement le carbone comme référence et dans le cas où l'échantillon ne contient pas de carbone, on utilise comme référence le carbone de contamination: pic C_{1s} à 285 eV. Mais dans notre cas nous avons utilisé l'aluminium Al_{2p} à 73,8 eV relatif au nitrure d'aluminium.

B) Analyse quantitative:

L'intensité d'un signal S.P.X., dépend à la fois de la concentration de l'élément considéré et d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux, elle s'écrit:

$$I = F \cdot n \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \sin \theta}\right) \right) \quad (3)$$

avec;

F = flux de photons incidents.

n = nombre d'électrons par unité de l'élément.

σ = section de capture.

λ = libre parcours moyen.

T = facteur de transmission du spectromètre.

Z = profondeur d'analyse.

θ = angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon.

L'expression (3) s'écrit pour un matériau d'épaisseur infinie:

$$I = F \cdot n \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T \quad (4)$$

Comme il est difficile d'évaluer certains termes (F en particulier), on ne peut avoir accès de façon précise qu'au rapport d'intensités entre le niveau i d'un élément A et le niveau j d'un élément B qui permet de déterminer les rapports atomiques de surface. D'après (4), le rapport d'intensité s'écrit:

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \frac{T_{Ai}}{T_{Bj}} \cdot \frac{\lambda_{Ai}}{\lambda_{Bj}} \quad (5)$$

Dans le cas du fonctionnement du spectromètre;

$$T = \alpha E_c \quad \text{où } E_c : \text{Energie cinétique de l'électron analysés.}$$

Avec $0,5 < \alpha < 0,8$.

$$\lambda = b E_c^2$$

d'où;

$$\frac{I_{Ai}}{I_{Bj}} = \frac{N_A}{N_B} \cdot \frac{\sigma_{Ai}}{\sigma_{Bj}} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1+\alpha} \quad (6)$$

Les valeurs de σ sont données par les tableaux de SCOFIELD [143].

3-APPAREILLAGE:

Le spectromètre est du type KRATOS AEI ES 200 B.

3.1-Source:

La source de rayons X est la raie K_{α_1, α_2} de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayons X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

3.2-L'analyseur:

L'analyseur est du type dispersif électrostatique hémisphérique, constitué de deux demi-sphères concentriques aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel variable V.

3.3-Le détecteur:

Les électrons provenant à la sortie de l'analyseur sont ceux ayant l'énergie cinétique choisie. Leur nombre est très faible. Il est amplifié par un multiplicateur d'électrons avant mesure.

3.4-Le vide:

Un vide poussé est nécessaire pour éviter la perte d'énergie des photo-électrons par choc et leur capture par le milieu gazeux ambiant. Celui-ci est de l'ordre de 10^{-7} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

3.5-Mise en oeuvre de l'échantillon:

Après broyage de l'échantillon, la poudre obtenue est pressée sur un porte échantillon recouvert d'un métal mou, l'indium, assurant un bon contact électrique et nécessitant peu d'échantillon.

ANNEXE I.2

DIFFRACTION DES RAYONS X

1-METHODE

Pour une première estimation, nous avons utilisé la méthode de Debye-Scherrer et Hull (analyse de poudres fines) à l'aide du générateur à diffraction X 1008/80 Philips. Une détermination plus précise de la structure cristalline a été effectuée par la suite sur un SIEMENS D5000.

1.1-Méthode générale:

Un faisceau de rayons X est diffracté par un cristal lorsque certaines conditions sont satisfaites. Ces conditions s'expriment notamment par la loi de Bragg. A l'aide de cette relation, nous pouvons déduire du rayonnement diffracté:

- la taille des cristallites.
- la forme des mailles élémentaires.
- l'orientation des plans réticulaires.

L'intensité des rayons réfléchis donne des informations sur la répartition des atomes de cette maille. Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un atome, son champ électrique agit sur chaque électron de ce dernier. Chacun d'eux est accéléré, prend un mouvement vibratoire et devient donc la source d'une nouvelle série d'ondes électromagnétiques.

Les ondes émises par chaque électron ont la même fréquence que le rayonnement incident. Les ondes diffusées par tous les électrons se composent. Et c'est de cette composition de celles-ci par chaque atome que résulte le phénomène connu sous le nom de diffraction.

Conditions de diffraction de la loi de Bragg:

Soit une famille de plans réticulaires (h, k, l) parallèles et équidistants et un faisceau monochromatique de longueur d'onde λ tombant sur cette famille de plans sous un angle θ . Les ondes diffusées par les atomes de ces plans sont en accord de phase si nous nous plaçons dans les conditions de Descartes: le rayon reste dans le plan d'incidence, l'angle de réflexion θ est égal à l'angle d'incidence. La loi de Bragg s'écrit alors:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7)$$

Cette loi présente le phénomène de diffraction comme un phénomène de réflexion sur une famille de plans (h, k, l) qui n'a lieu que si θ détermine λ satisfaisant à cette relation.

1.2-Méthode de Debye-Scherrer (utilisée pour le Philips):

Nous faisons passer un pinceau étroit de rayons X monochromatiques sur un très petit échantillon de poudre (contenu dans un capillaire de faible section). Les monocristaux, dont les plans réticulaires présentent l'angle θ avec le rayon incident, donnent naissance à un rayon diffracté sous l'angle θ selon la formule de Bragg (équation 7) où:

- n est un entier spécifique de la réflexion cristalline.
- d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires.

Un film disposé normalement au faisceau incident (seul élément de symétrie) laissera apparaître une série d'anneaux concentriques (appelés diagramme de poudre). Si λ (longueur d'onde) est connue, la mesure de l'angle θ sur le diagramme permet d'accéder à la distance inter-réticulaire. La répétition uniforme ou non de la densité sur les raies dépend:

- de l'homogénéité des grains de poudre.
- de l'absence ou de la présence de directions privilégiées dans l'orientation des cristallites.

2-APPAREILLAGE (SIEMENS D5000)

La plate-forme de diffraction X, lorsque le montage fonctionne en température ambiante, comporte:

- un goniomètre à haute résolution en position verticale et en géométrie $\Theta/2\theta$.
- un porte-échantillon tournant (afin d'éviter les orientations préférentielles); en général, 30 tours/min.

un monochromateur arrière (permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence).

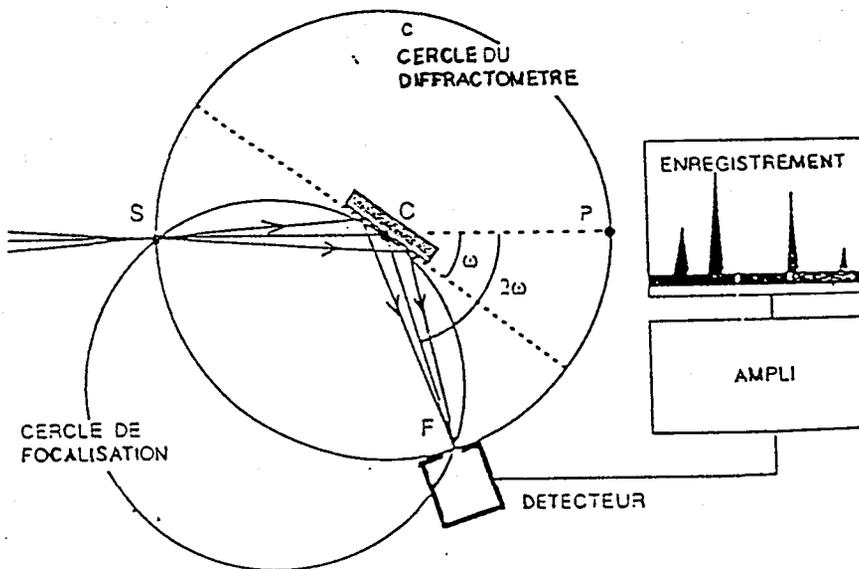
- un compteur à scintillation.

- une anticathode de cuivre. Les composants λ_{ka1} et λ_{ka2} ne sont pas isolées mais prises en compte lors de l'affinement.

Les composés étudiés sont placés sur un porte-échantillon assez profond (~ 2 mm) afin que le maximum de l'intensité soit absorbé.

L'enregistrement est effectué pendant une durée allant de quinze minutes à plusieurs heures selon le choix du pas de mesure et du temps de comptage.

3-SCHEMA DE PRINCIPE:



ANNEXE I.3

AIRE SPECIFIQUE PAR LA METHODE B.E.T.

1-DETERMINATION DE L'AIRE SPECIFIQUE PAR LA METHODE BET

1.1-Méthode:

La méthode BET classique préconise le tracé d'un segment de droite parallèlement à l'enregistrement de $\frac{1}{X(P_0/P-1)}$ en fonction de P/P_0 suivant l'équation (8):

$$\frac{1}{P_0/P-1} = \left(\frac{C-1}{X_m \cdot C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{X_m \cdot C} \quad (8)$$

avec;

X: masse d'adsorbant adsorbé à la pression relative P/P_0 .

P: pression partielle de l'adsorbant.

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

X_m : masse d'adsorbant nécessaire à la réalisation d'une monocouche.

C: constante fonction des chaleurs de condensation et d'adsorption de l'adsorbant.

La masse adsorbée X est donnée par:

$$X = \left(\frac{A}{A_{cal}} \right) \cdot V_{cal} \cdot \frac{P_a \cdot M_a}{RT} \quad (9)$$

avec;

A: valeur de l'intégrateur pour la mesure.

A_{cal} : valeur de l'intégrateur pour le calibrage.

P_a : pression atmosphérique.

M_a : masse moléculaire de l'adsorbant.

T: température en degré K.

R: constante des gaz parfaits ($R = 82,1 \text{ ml.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Soit S la pente et I l'ordonnée à l'origine, nous trouvons:

$$X_m = \frac{1}{(S+I)} \quad (10)$$

et nous déduisons la surface totale de l'échantillon:

$$St = \frac{(Xm \cdot N \cdot Acs)}{M\alpha} \quad (11)$$

où Acs est la surface en coupe de l'adsorbant ($Acs = 16,2 \text{ m}^2$ pour N_2), N est le nombre d'Avogadro.

Finalement la surface spécifique est donnée par:

$$S = St / (\text{masse d'échantillon}) \quad (12)$$

1.2-Appareillage:

Pour toutes les déterminations d'aire spécifique, nous avons utilisé l'appareil Quantasorb Junior qui permet l'utilisation de la méthode BET à un point. Cette méthode est basée sur le fait que l'origine de la courbe du BET est généralement négligeable par rapport à la pente. Ainsi, si nous négligeons dans l'équation (9) l'ordonnée à l'origine (en l'occurrence $\frac{1}{(Xm \cdot C)}$) alors la valeur de X tend à augmenter considérablement. Les deux effets étant opposés, nous pouvons considérer que la résultante est nulle.

L'équation du BET devient:

$$\frac{1}{X(P_0/P - 1)} = \left(\frac{1}{Xm}\right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

ou encore:

$$Xm = X \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$$

Les résultats obtenus pour une valeur de $P/P_0 \neq 0,3$ sont analogues à ceux obtenus par la méthode classique. Nous obtenons comme précédemment:

$$Xm = \left(\frac{A}{A_{cal}}\right) \cdot V_{cal} \left(\frac{P\alpha \cdot M\alpha}{RT}\right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (14)$$

$$St = \left(\frac{A}{A_{cal}}\right) \cdot V_{cal} \cdot Acs \cdot \left(\frac{P\alpha \cdot N}{RT}\right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (15)$$

avec;

$$R = 82,1 \text{ ml.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

$$P = 1 \text{ atm}; T = 298 \text{ K}.$$

Soit:

$$St = 3,98 \cdot V_{cal} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \frac{A}{A_{cal}} \quad (16)$$

Dans le cas présent, nous travaillons avec de l'azote et de l'hélium (gaz porteur), mélange 30%-70% de telle manière que:

$$- P_0 = P_{atm} + 15$$

$$- P = 0,3 P_{atm}$$

Soit sous une atmosphère:

$$St = 2,80 \cdot \frac{A \cdot V_{cal}}{A_{cal}} \quad (17)$$

2-DETERMINATION DE LA TAILLE DE PARTICULE:

Calcul de la taille des particules:

Nous pouvons aisément, à partir de la mesure d'aire spécifique, déterminer la taille moyenne des particules synthétisées. En effet, si nous considérons les particules de forme sphérique (estimation correcte dans la mesure où AlN cristallise dans une maille hexagonale), il existe une relation directe liant l'aire spécifique par unité de masse et le diamètre des particules.

Soit A_s l'aire spécifique, M la masse molaire du composé et V le volume d'une sphère. Nous avons:

$$A_s = \frac{\pi \cdot D^2}{M}$$

et

$$V = \frac{M}{\rho}$$

(avec ρ masse volumique)

Soit:

$$M = \frac{\pi \cdot D^3 \cdot \rho}{6}$$

Et finalement

$$D = \frac{6}{As \cdot \rho}$$

(18)

ANNEXE I.4

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'ensemble thermogravimétrique TGA 92 se compose de la thermobalance proprement dite (balance, four, circuit gaz et puissance), du contrôleur CS 92, du calculateur PC 92 et d'une imprimante. (type SETARAM).

1) la **microbalance électronique B92** est une balance à fléau articulé sur un ruban de torsion tendu entre deux lames ressorts. Le fléau est asservi à position constante.

2) le **four** utilisé pour les essais à haute température avec le thermoanalyseur TGA 92 est un four à résistor en graphite travaillant de la température ambiante jusqu'à 1750°C.

3) le **contrôleur CS 92** se présente sous la forme d'un coffret contenant principalement une carte CPU et différentes cartes d'acquisition et d'amplification des signaux.

4) le **calculateur PC 92** pilote le thermoanalyseur TGA 92 à travers le contrôleur CS 92. Le calculateur PC 92 correspond à la configuration "hardware" suivante: CALCULATEUR COMPATIBLE IBM PC/XT.

5) le **gaz porteur**: la mesure thermogravimétrique s'effectue généralement sous débit gazeux à la pression normale. Ce balayage de gaz peut avoir plusieurs fonctions, selon sa nature:

- s'il est inerte (hélium, argon, azote,...) il protège l'échantillon vis à vis de l'oxydation pendant le chauffage et entraîne les vapeurs émises par l'échantillon.

- s'il est actif (oxygène, hydrogène, air,...) il réagit avec l'échantillon et la transformation correspondante est mesurée.

ANNEXE II

FICHES TECHNIQUES POUR LES DIFFERENTES COMPOSANTES DU MONTAGE

ANNEXE II.1:

PROGRAMMATEURS ET REGULATEURS DES FOURS

1- PROGRAMMATEUR MINICOR:

1.1-Présentation:

Il est utilisé pour la programmation et la régulation des fours F₁, F_{1b} et F₂. C'est un régulateur de type MINICOR^R41 (DIMELCO). Il est conçu selon la configuration suivante:

- entrée mesure: thermocouple K
- alarme : consigne indépendante
- démarrage de la rampe (Go) en manuel
- indication affectée à l'affichage de la mesure

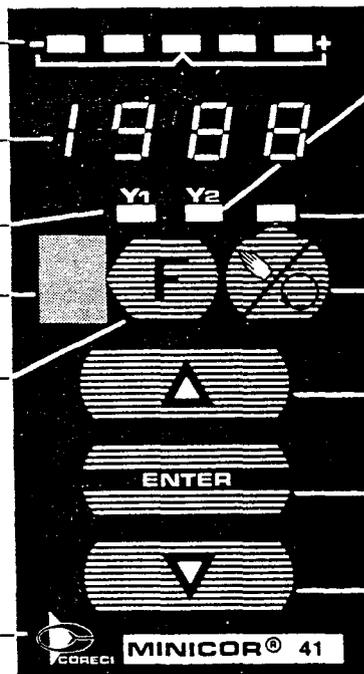
Echelle lumineuse d'écart mesure/consigne.

Indicateur de mesure.
Signalisation de la sortie régulation.

Afficheur de fonction.

Touche de fonction.

Touche secrète.



Signalisation de l'état d'alarme.

Signalisation de l'état manuel.

Touche de commutation "Auto/Manu".

Touche d'incrémenta-tion.

Touche de validation.

Touche de décrémentation.

1.2-Mode d'emploi:

Le dialogue avec le MINICOR s'effectue à l'aide de 5 touches. Une action sur la touche F permet:

- la visualisation de la valeur d'un paramètre sur l'indicateur de mesure.
- la visualisation du code mnémonique du même paramètre sur l'afficheur de fonction.

Les actions répétées sur la touche F font défiler (code et valeur) les paramètres séquentiellement.

L'indication du paramètre choisi subsiste 5 secondes environ après la dernière intervention sur une des touches F, et avant d'afficher à nouveau la mesure.

Dialogue "opérateur"

L'appel d'un paramètre pour visualisation et/ou modification s'effectue par actions successives sur la touche F. Ces paramètres sont les suivants:

Paramètres	Code
Mesures (X)	0 (non modifiable)
Consigne de régulation (W1)	1
Consigne d'alarme (W2)	2
Pente de la rampe "consigne"	5
Démarrage de la rampe (Go)	G
Niveau de sortie régulation	y (modifiable quand mode manuel)

ANNEXE II.2

DEBITMETRES A GAZ

Etant donné que l'un des gaz utilisé est très corrosif nous avons choisi l'inox comme matériau dans les raccordements etc...

Les débitmètres volumiques (BROOKS) sont de type SHORATE 1355 NRS équipés d'une vanne micro débit inox, d'un détendeur en laiton, d'un tube de 150 mm R2 15 A (norme BROOKS), d'une bille inox ou verre et d'un raccord 1/4 NPT. Ils sont dotés d'un régulateur de débit en amont ou en aval selon la pression variable en amont et en aval, variable ou non.

Caractéristiques des débitmètres BROOKS type SHO-RATE:

Matériaux de construction:

- * Embouts: laiton, acier inoxydable 18-8 Mo, Kynar pour produits corrosifs.
- * Plaques de rigidité: aluminium anodisé noir, inox en option.
- * Tubes de mesure: verre. Les flotteurs sphériques présentent l'avantage sur les autres types de flotteurs de ne pas nécessiter un montage rigoureusement vertical.
- * Billes: verre ou acier inoxydable, saphir, carboloy, tantale, monel.
- * Arrêt flotteur: P.T.F.E.
- * Joints plats stand.: Néoprène, Viton A.
- * Joints toriques: Perbunan, Viton.
- * Corps du robinet: même matériau que celui des embouts.
- * Axe et pointeau: acier inoxydable 18-8 Mo.
- * Fenêtre de protection.

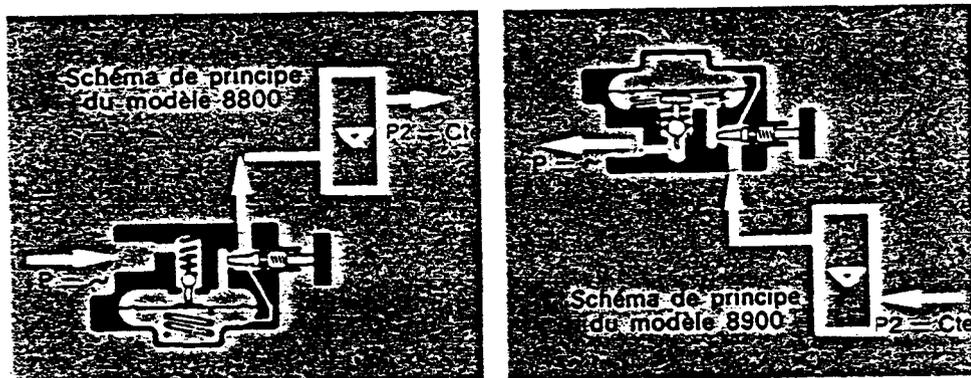
Caractéristiques des régulateurs de débit 8800-8900 BROOKS:

Les contrôleurs de débit BROOKS sont des régulateurs de pression différentielle comprenant un robinet aiguille incorporé.

Les régulateurs de la série 8800 garantissent un débit constant de liquide ou de gaz pour une pression d'alimentation variable.

Les régulateurs de la série 8900 garantissent un débit constant de gaz pour une pression d'utilisation variable, la pression d'alimentation étant constante.

Schémas de principe de deux régulateurs:



Matériaux de construction:

- * Corps: aluminium, laiton ou acier inoxydable 18-8 Mo.
- * Axes des robinets et ressorts: acier inoxydable 18-8 Mo.
- * Membranes: Perbunan pour corps en aluminium ou laiton (température maximale 80°C)- P.T.F.E. pour corps en acier inoxydable (température maximale 230°C).

Remarque:

Quand les conditions de service diffèrent des conditions standard TPN, la capacité peut être calculée en appliquant la formule suivante:

$$\text{Capacité maximale} = \text{capacité normale} \sqrt{\frac{P_2}{P_1} \cdot \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{1,0}{D}}$$

T1 = 294 K

T2 = Temp. abs.

P1 = 1 bar abs. (8800) par rapport à l'air

P1 = 1,7 bar abs. (8900) par rapport à l'air

P2 = pression abs. du gaz (en bar)

D = densité du gaz TPN

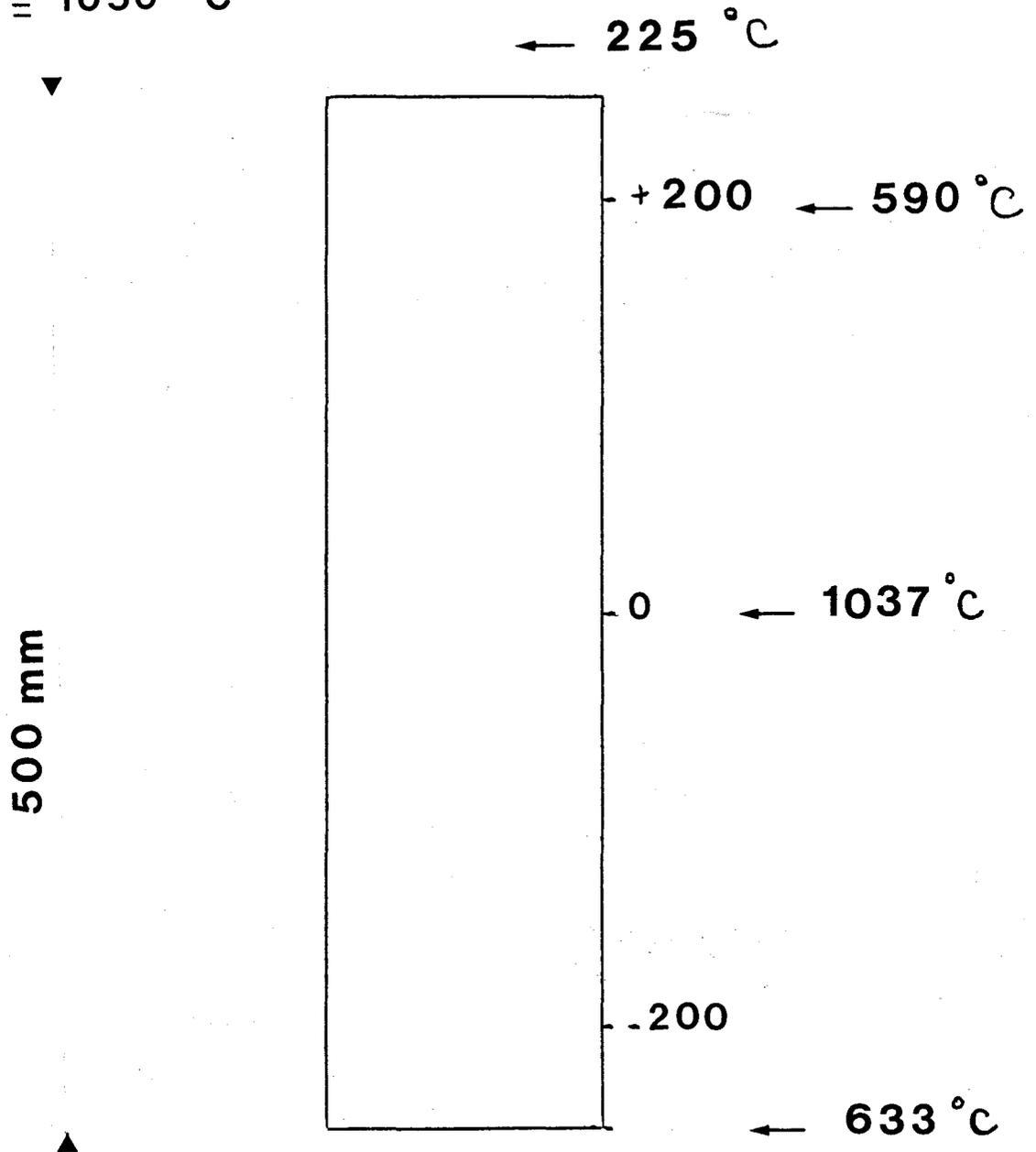
Perte de charge d'un débitmètre BROOKS:

La perte de charge totale au travers d'un débitmètre BROOKS, quel que soit son débit, est obtenue en ajoutant la perte de charge du flotteur et celle due au frottement du liquide sur les parois. La perte de charge par frottement varie avec le débit.

ANNEXE II.3

PROFIL THERMIQUE DU REACTEUR R_R

si $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$



ANNEXE II.4:

MATERIAU UTILISE POUR LE REACTEUR R_R

TYPE	PYROVAL 25/20	
Désignation AFNOR	Z 12 CN 25-20	
Correspondance approximative (B.S., ASTM, Werkstoff)	805/A11, TP 310, 4841	
Analyses	C	0,15 max.
Moyennes	Cr	25
sur tubes	Ni	20
	Mo	
	Ti	
	Si	0,5
Caractéristiques mécaniques à 20°C sur tubes	R hbars min.	55
	E hbars min.	22
	A % min.	35
Résistance à la corrosion	Corrosion sèche à hautes températures	
Résistance à l'oxydation à hautes températures en service continu	Atmosphères: oxydante: 1150°C oxydante sulfureuse: 1050°C réductrice sulfureuse: 850°C carburante ou nitrurante: 900°C	

- Fabrication:
- sans soudure finis à chaud: par filage au verre.
 - sans soudure finis à froid: par étirage ou laminage à froid d'ébauches filées à chaud.
 - soudés: feuillard laminés à froid et hypere trempés soudés sous argon.
-

Conseil d'utilisation: Chauffage progressif travailler entre 1000 et 1200°C.
 Chalumeau déconseillé.

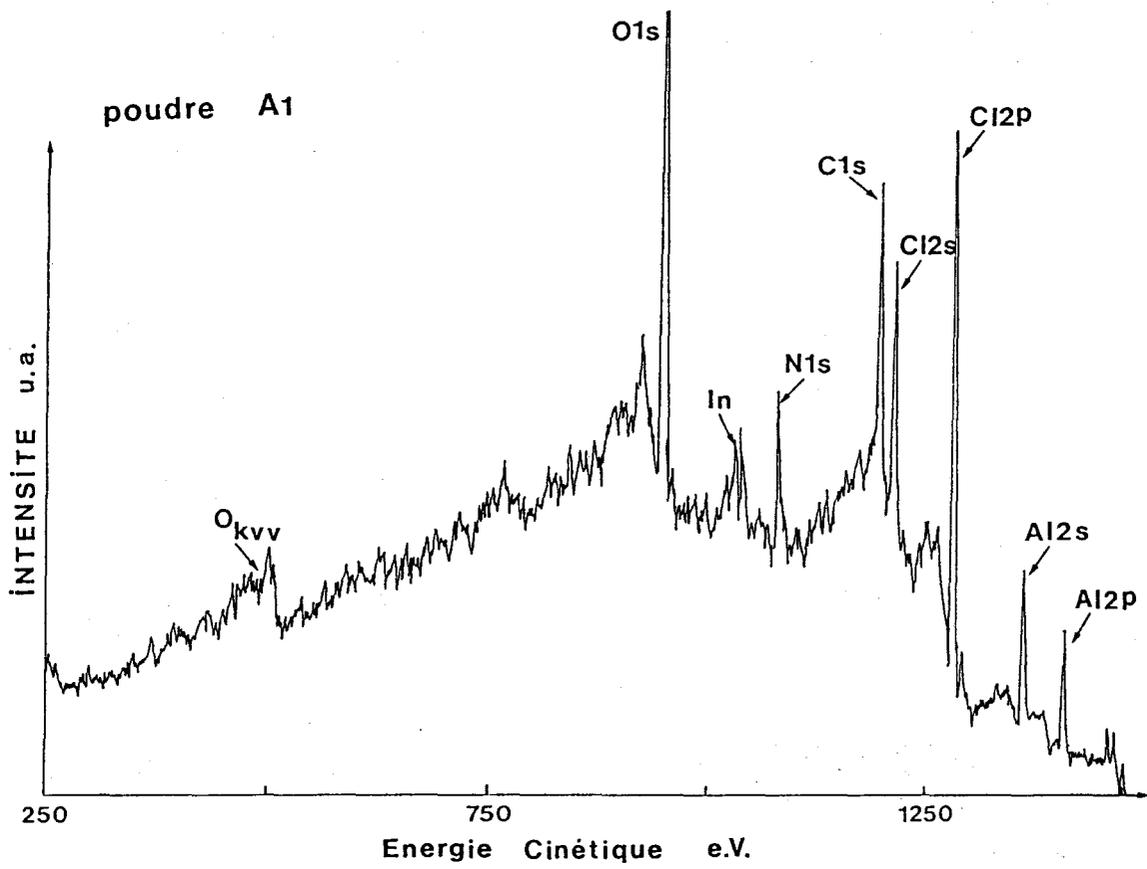
ANNEXE III

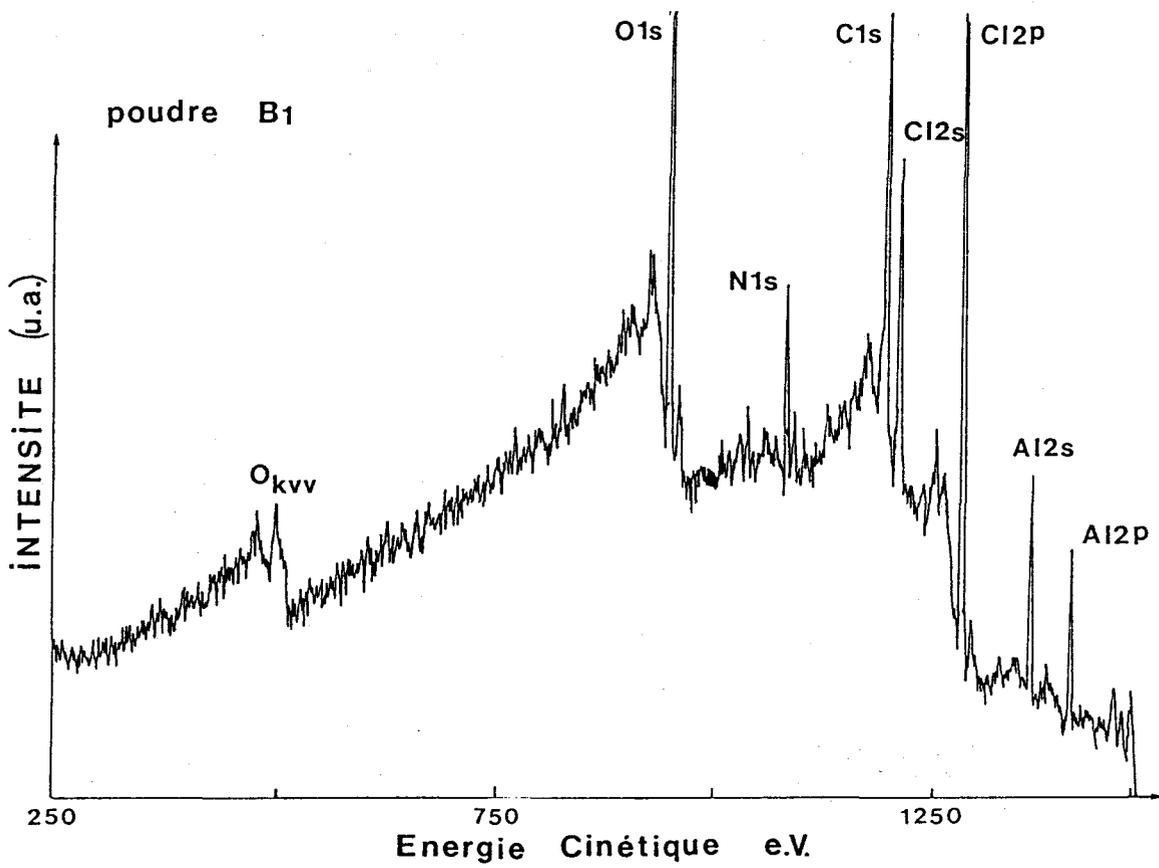
SPECTRES S.P.X. et D.R.X.

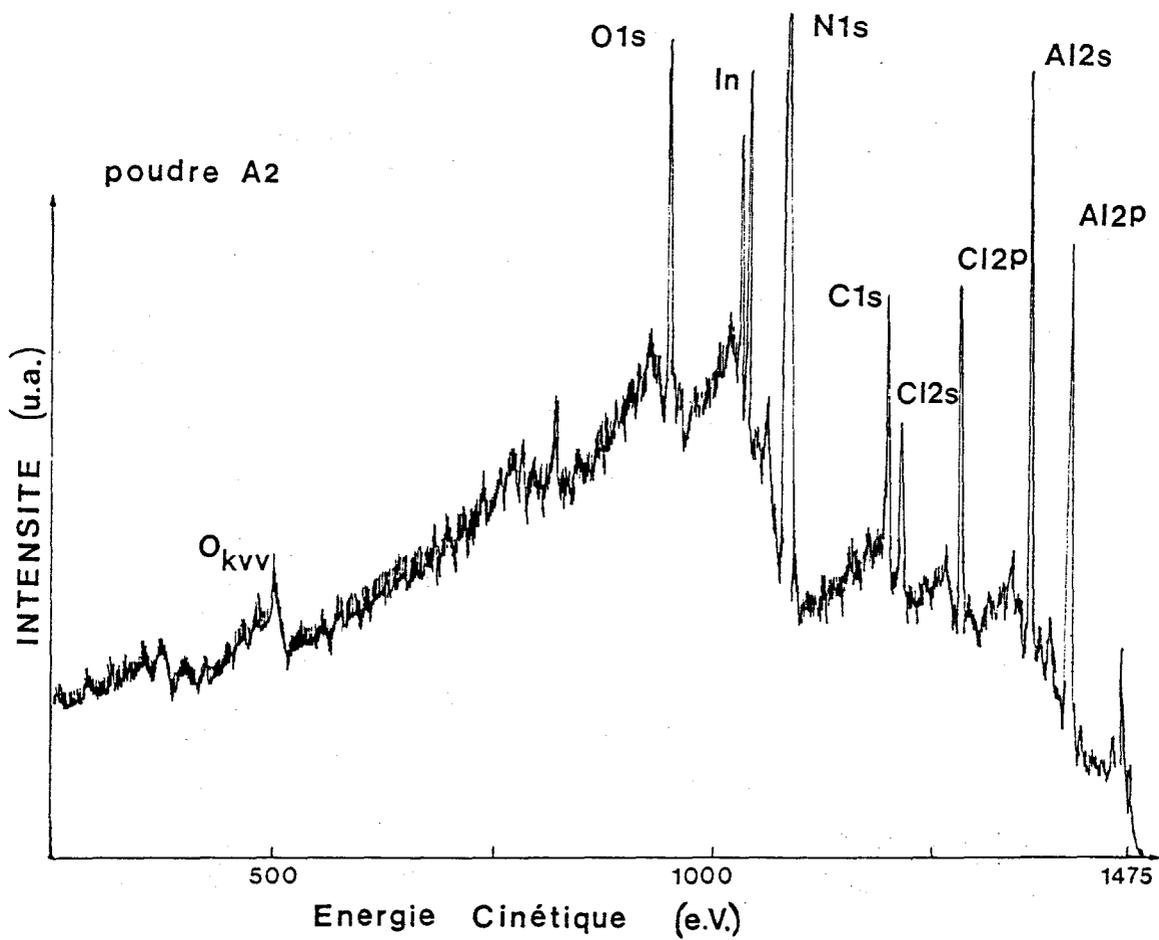
ANNEXE III.1

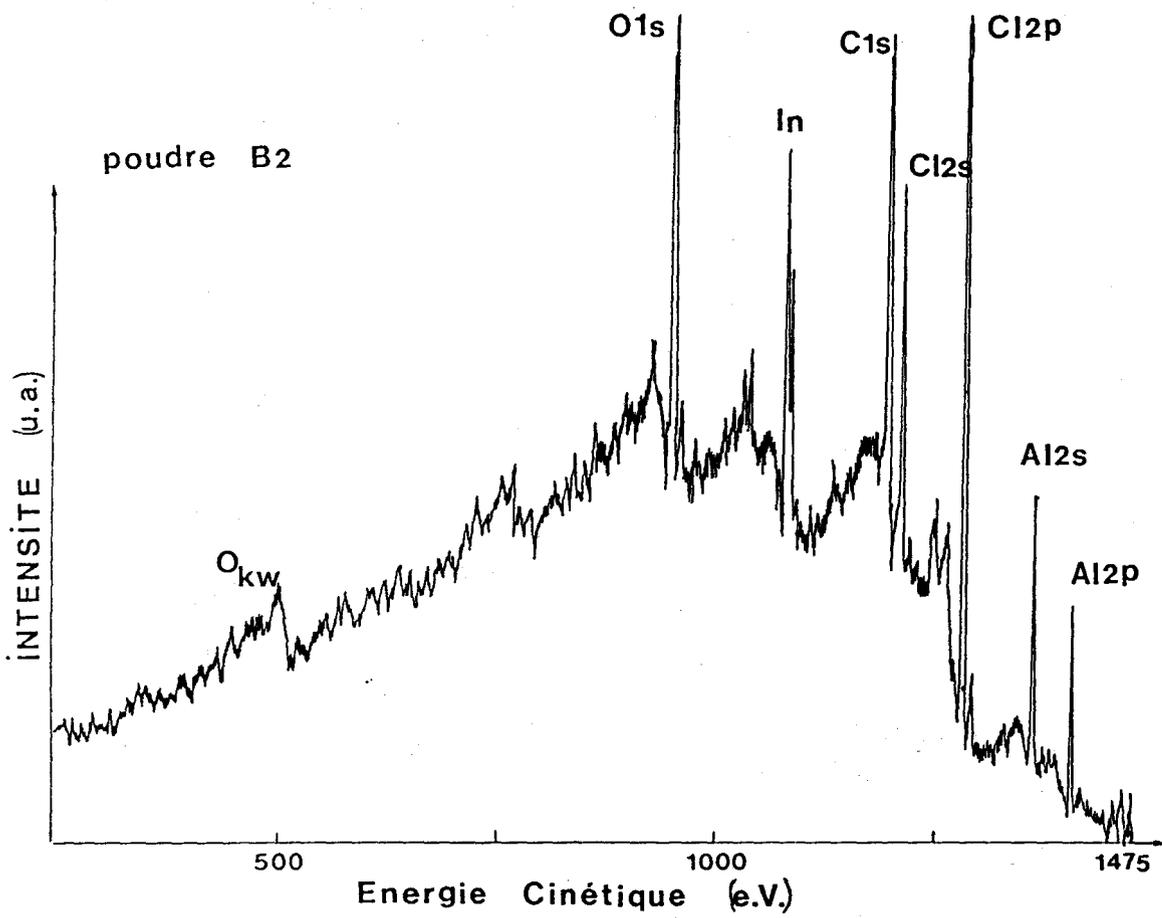
SPECTRES GENERAUX par S.P.X.

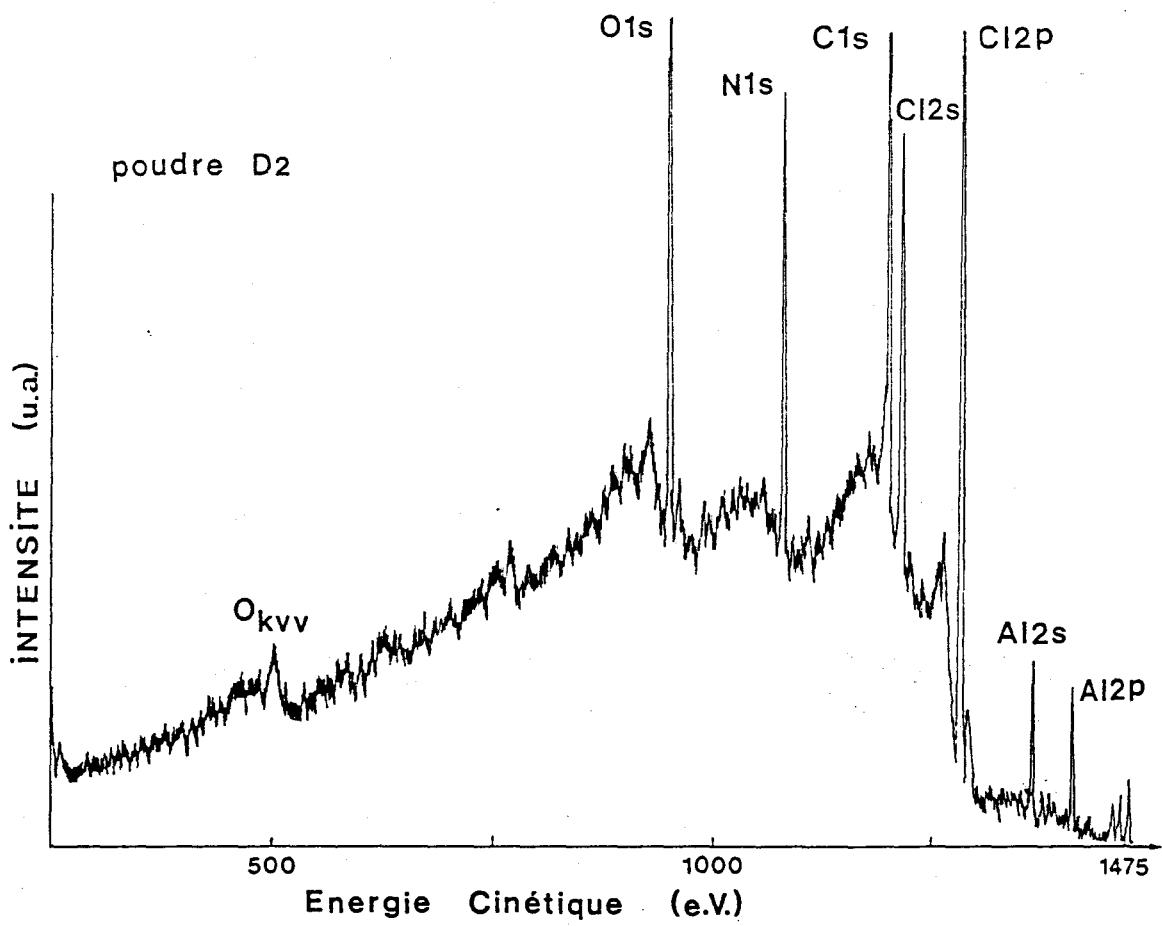
- 1°) Poudre A1 (KRATOS)
- 2°) Poudre B1 (" ")
- 3°) Poudre A2 (" ")
- 4°) Poudre B2 (" ")
- 5°) Poudre D2 (" ")
- 6°) Poudre A4SC (" ")
- 7°) Poudre A8ET (analysée avec LEYBOLD HEREAUS)

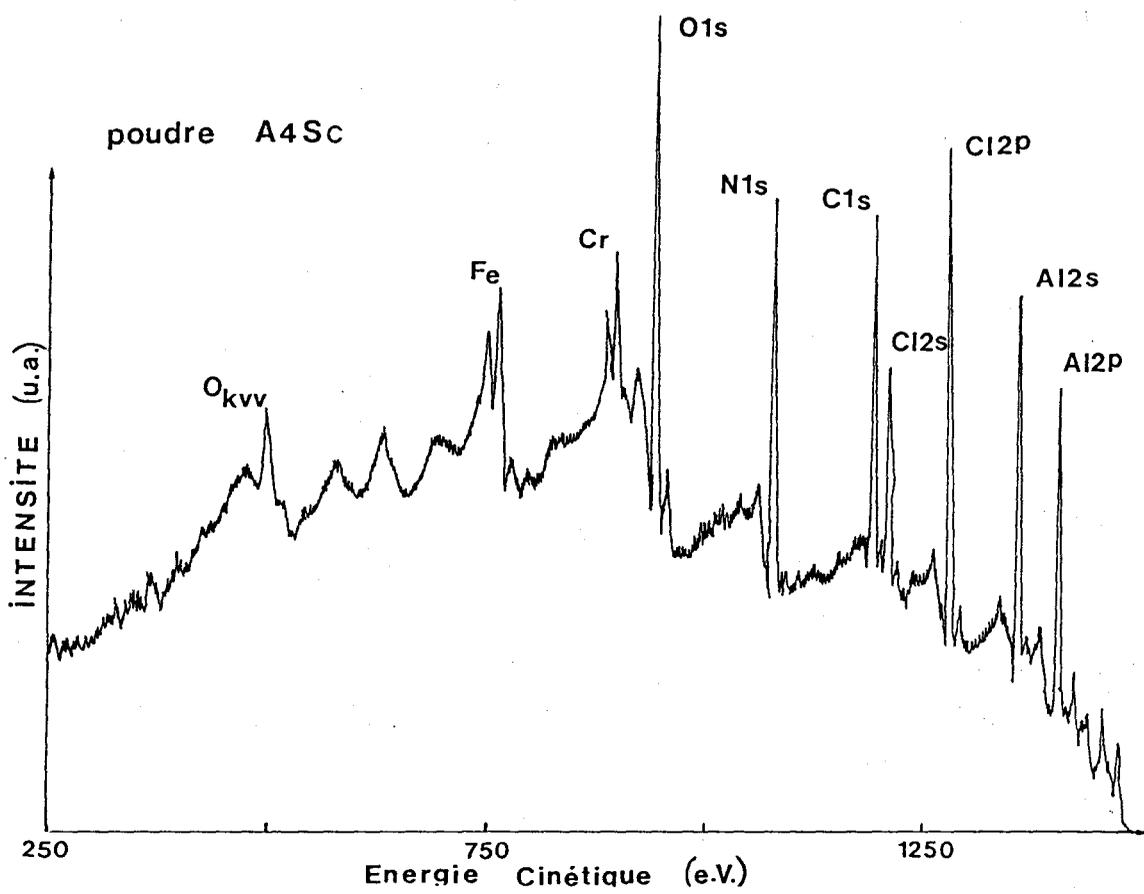


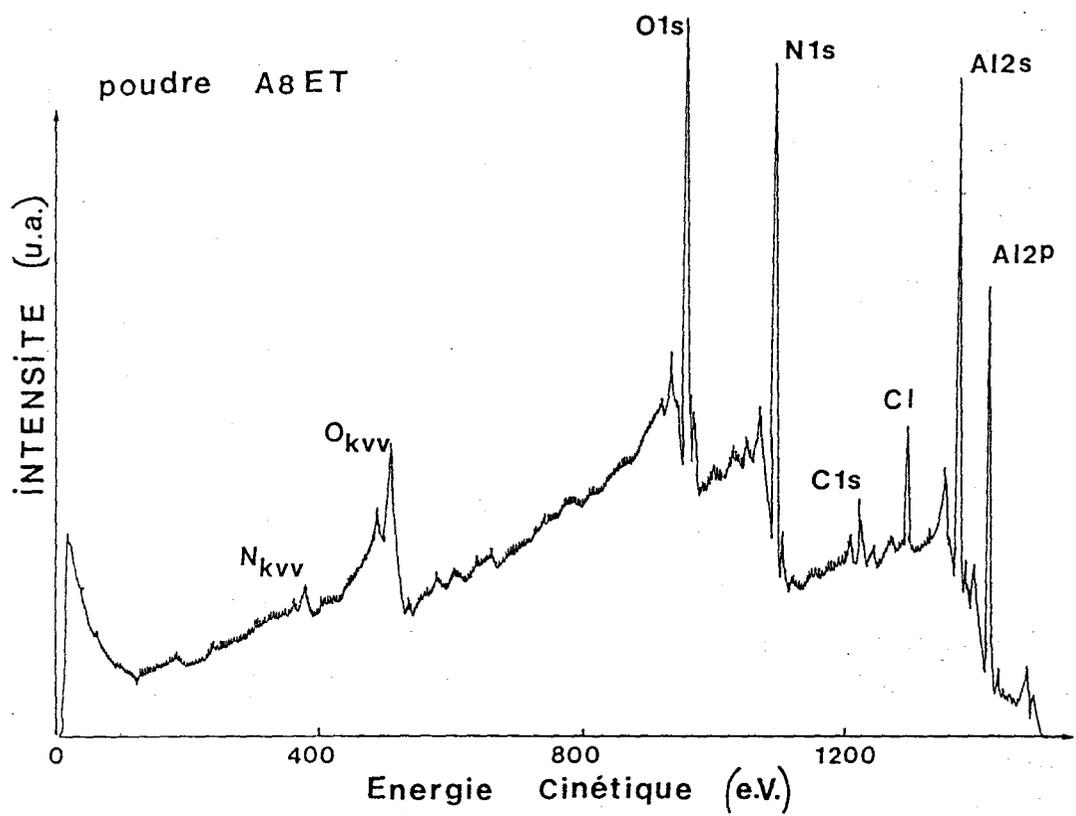








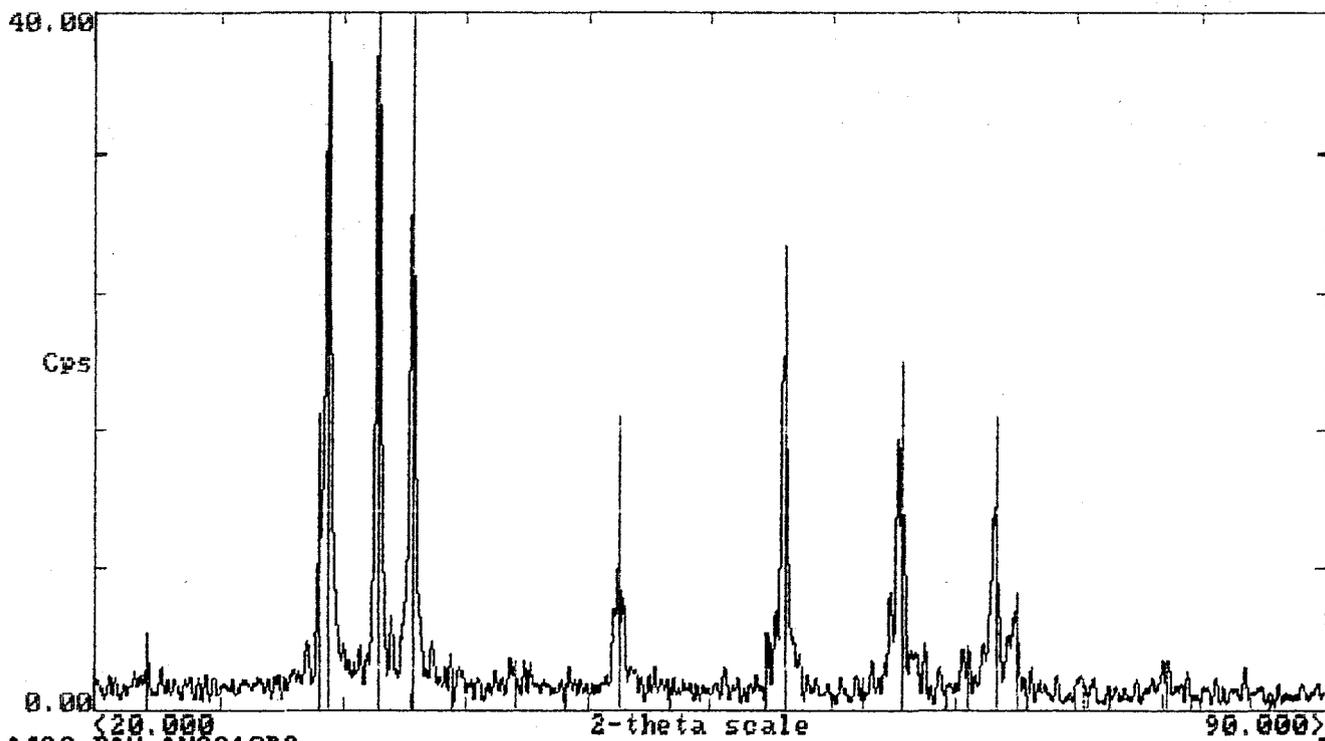




ANNEXE III.2

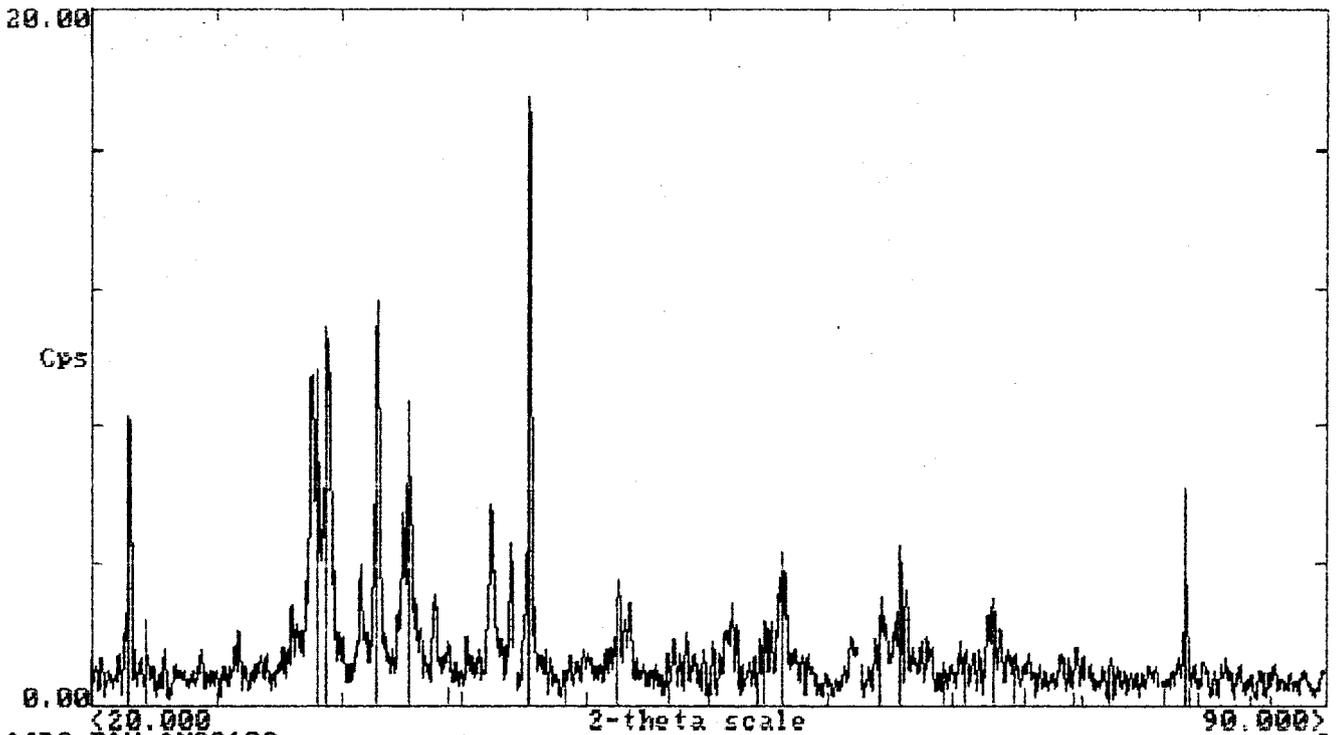
SPECTRES par Diffraction des Rayons X

- 1°) Poudre A4SC
- 2°) Poudre A4DC
- 3°) Poudre A5DC
- 4°) Poudre A5HC
- 5°) Poudre A7C
- 6°) Poudre A8ET
- 7°) Poudre A9BT
- 8°) Poudre A10HT
- 9°) Poudre A10BT
- 10°) Poudre A11BT
- 11°) Poudre A12BT
- 12°) Poudre ANX



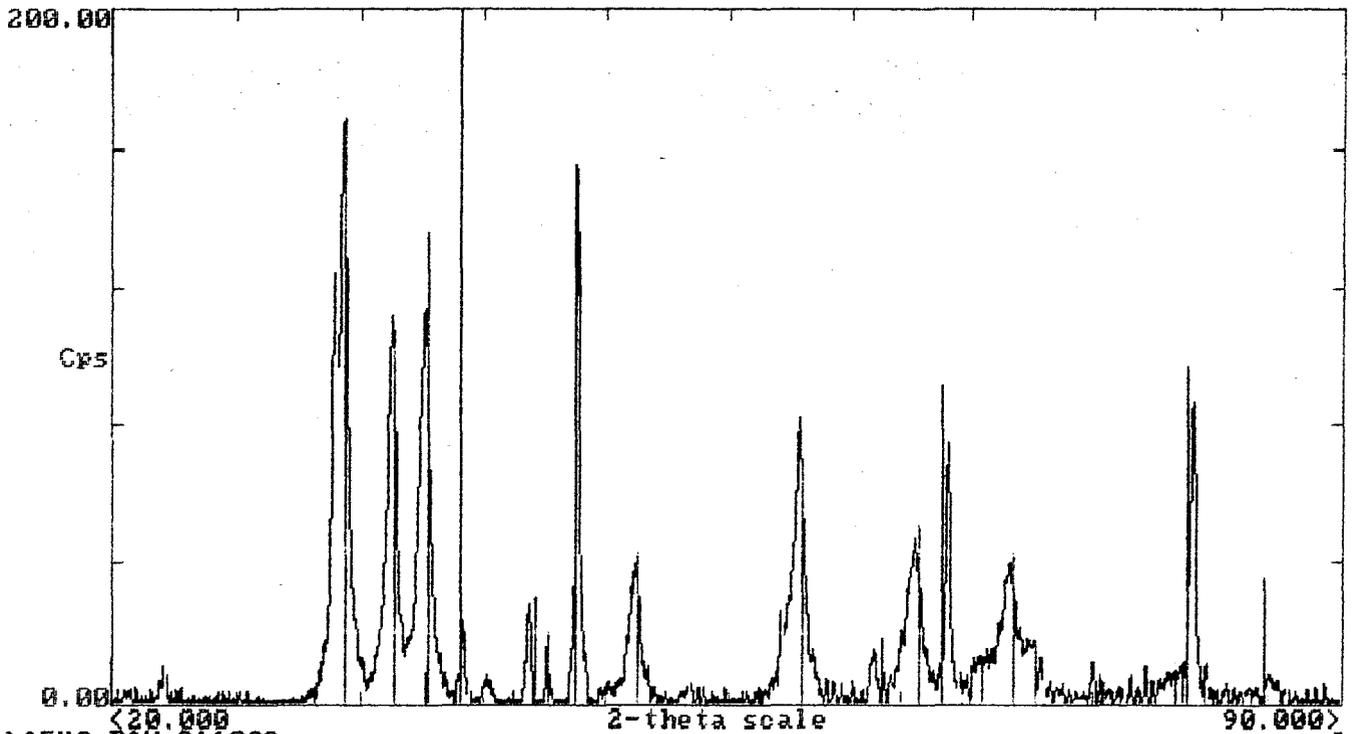
A:\A4SC.RAW AN2910DC
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
25-1495 * AlN Aluminum Nitride
7-0007 I NH4Cl Sal ammoniac, syn

poudre A4SC



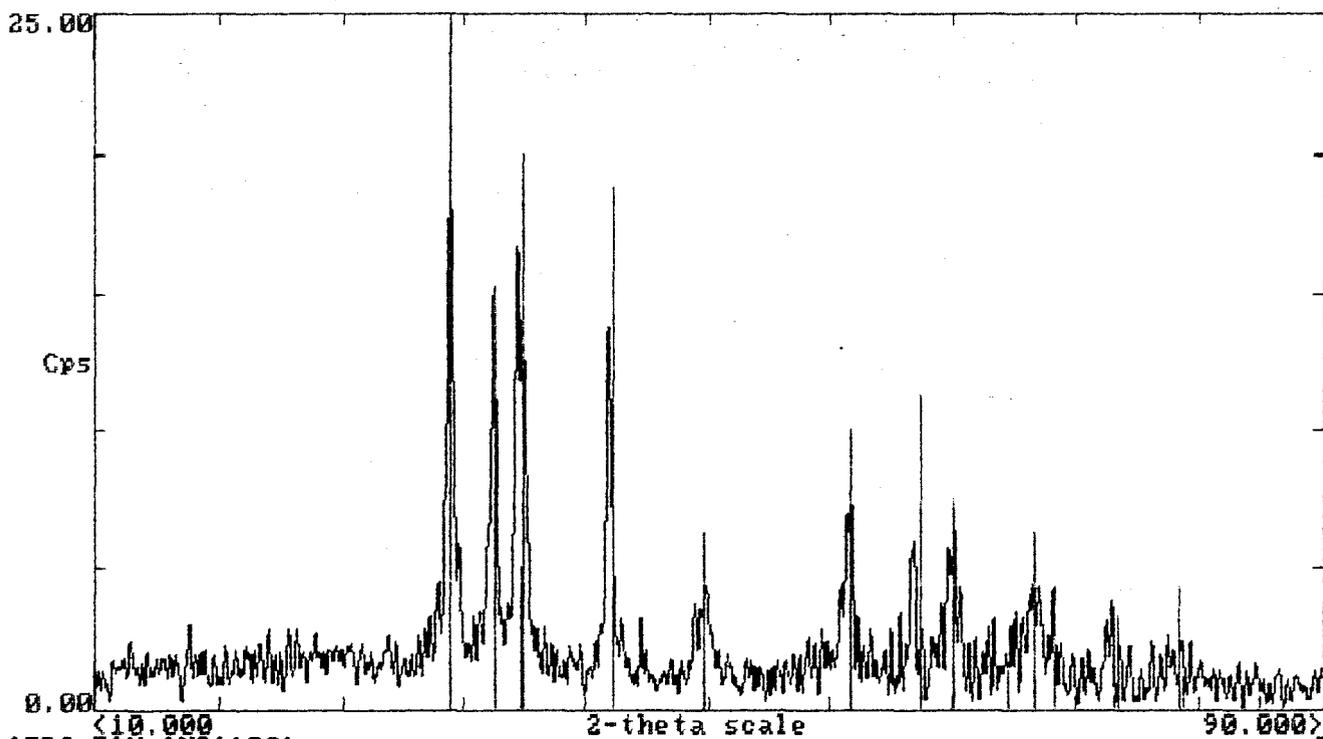
A:\A4DC.RAW AN2910C
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
7-0007 I NH4Cl Sal ammoniac, syn
29-0085 SiO2 Silicon Oxide
35-1375 * Ni-Cr-Fe Chromium Iron Nickel

poudre A4DC



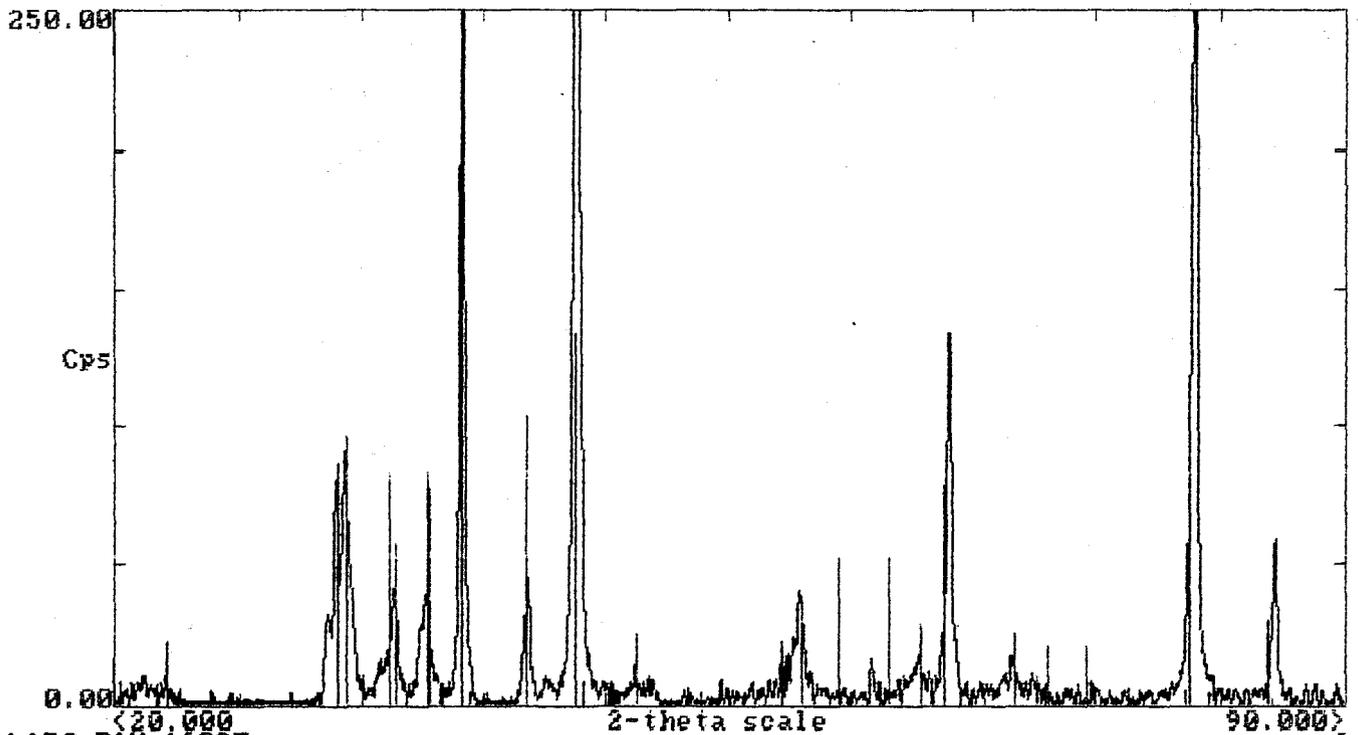
A:\A5HC.RAW 3110C2
 25-1133 * AlN Aluminum Nitride
 25-1375 * Ni-Cr-Fe Chromium Iron Nickel
 25-1495 * AlN Aluminum Nitride
 4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A5HC



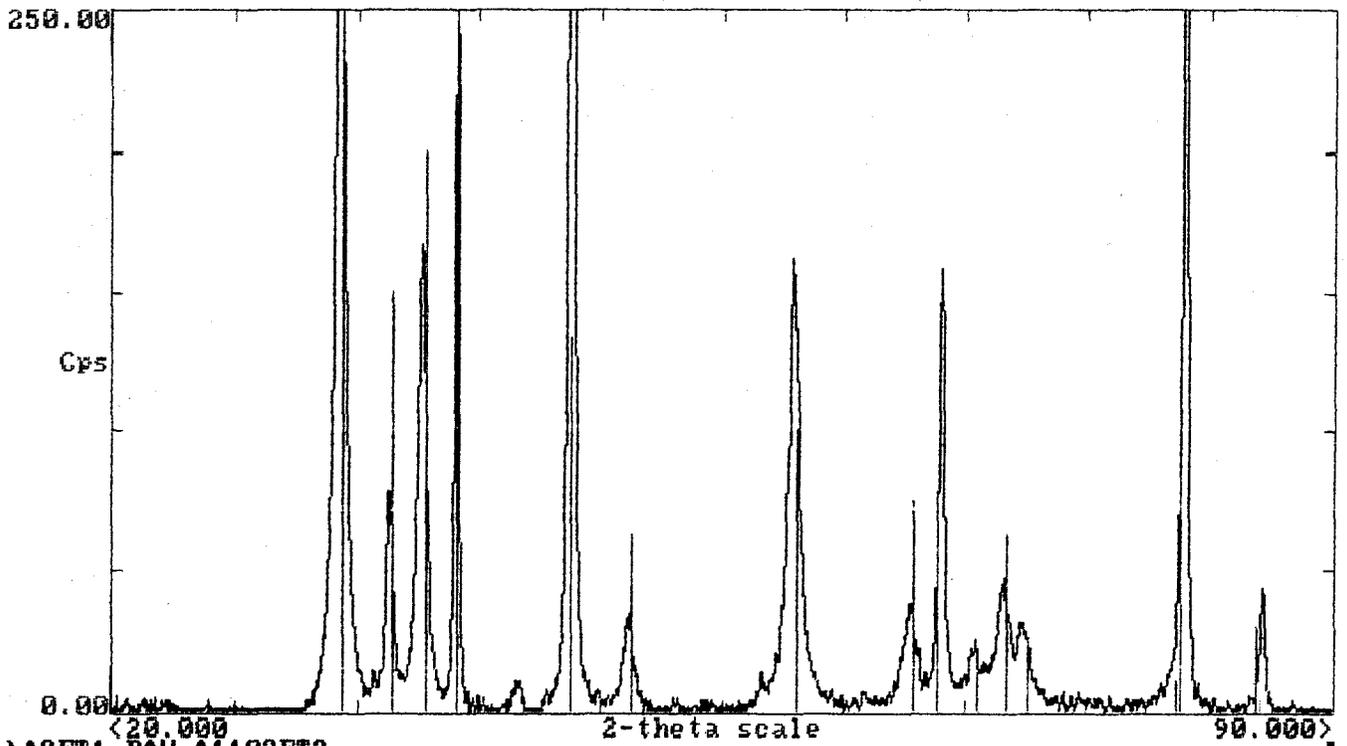
A:\A5DC.RAW AN3110C1
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
25-1495 * AlN Aluminum Nitride

poudre A5DC



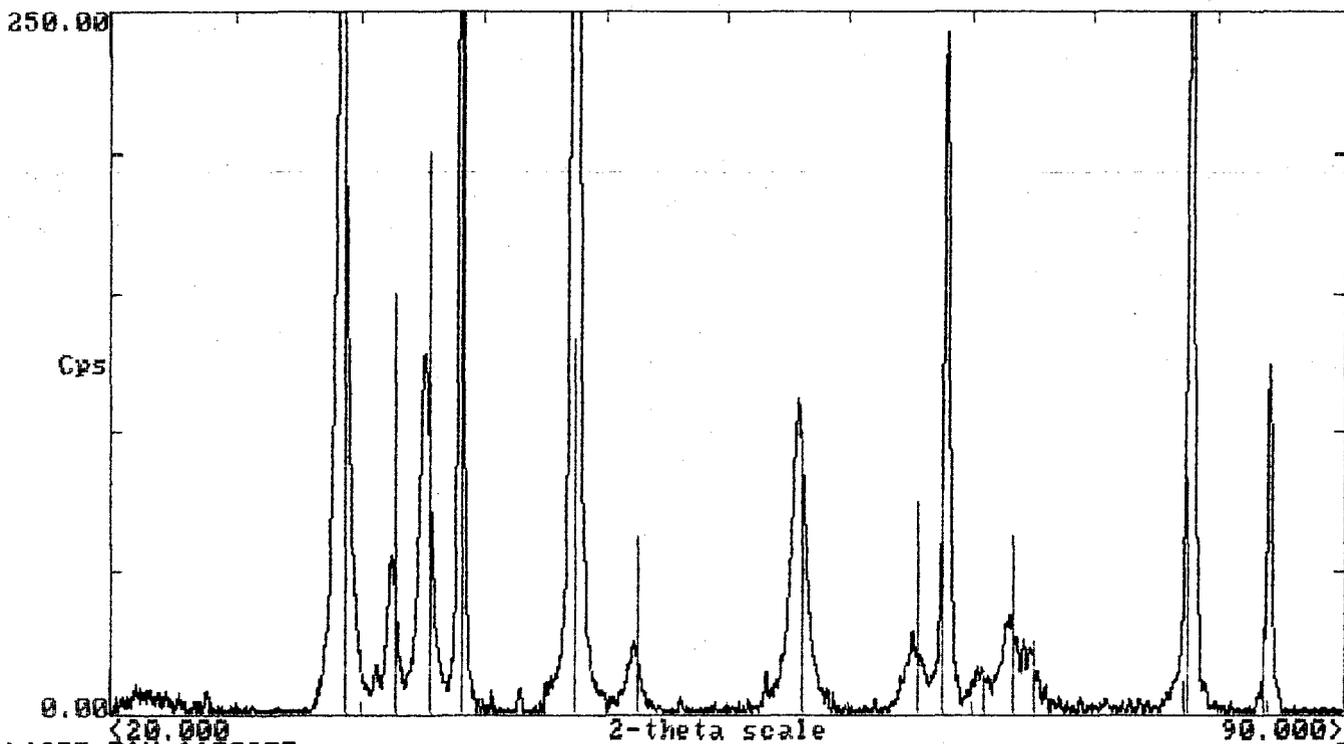
A:\A7C.RAW A603F
 25-1133 * AlN Aluminum Nitride
 39-1088 I Fe0.980 Iron Oxide
 7-0007 I NH4Cl Sal ammoniac, syn
 4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A7C



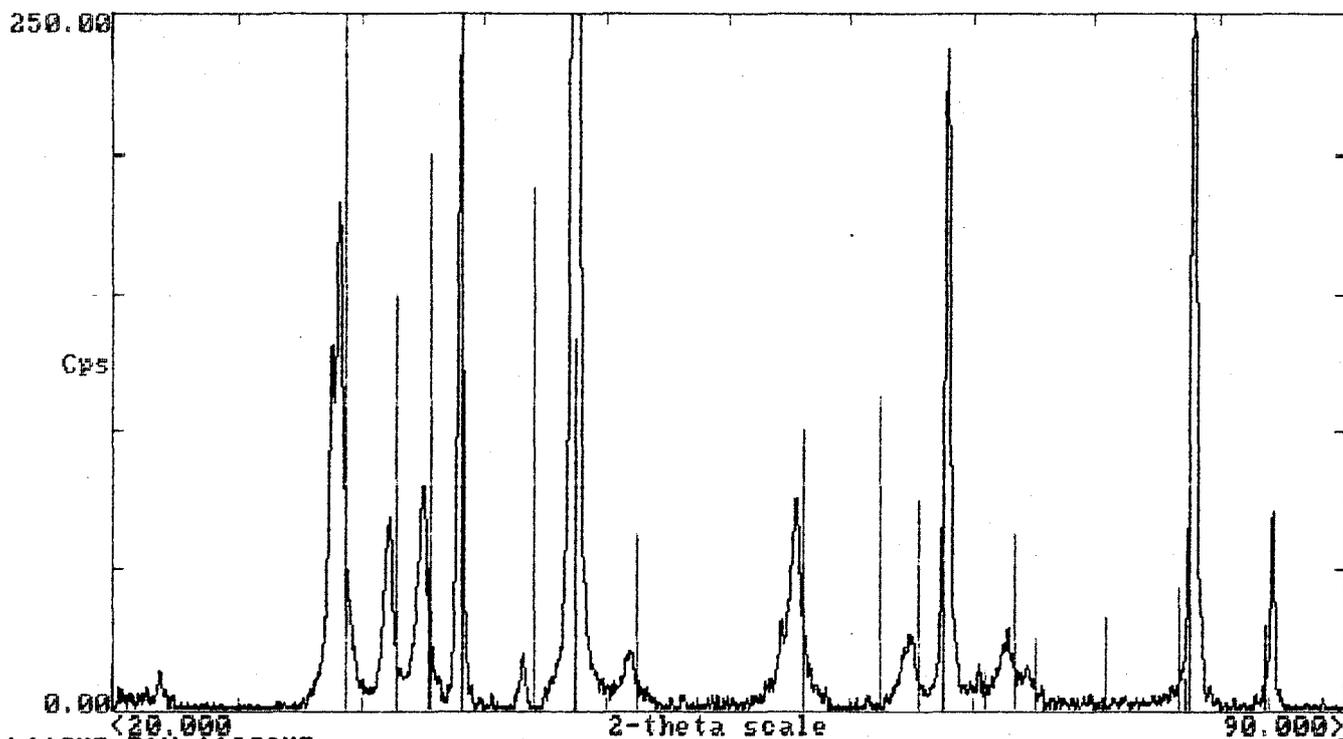
A:\A8ET1.RAW A1103ET2
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A8ET



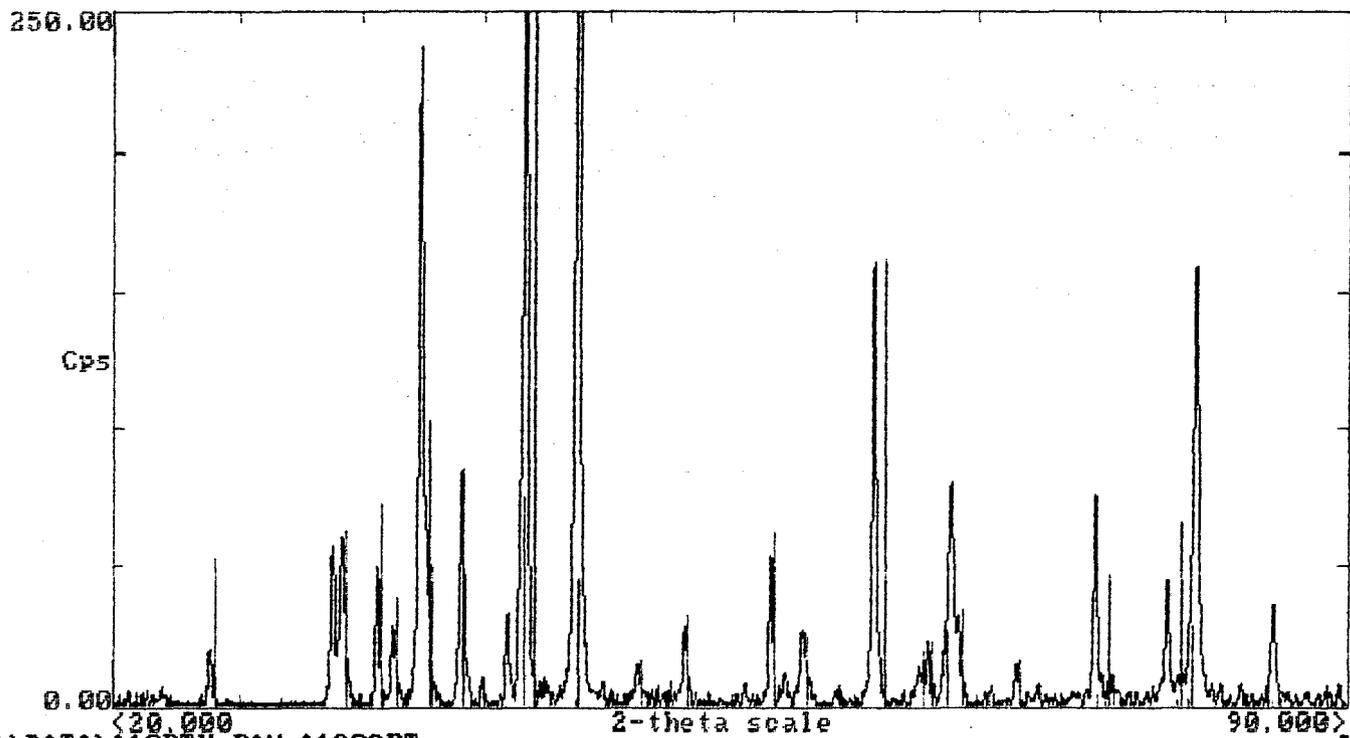
<20.000
A:\A9BT.RAW A1703BT
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A9BT



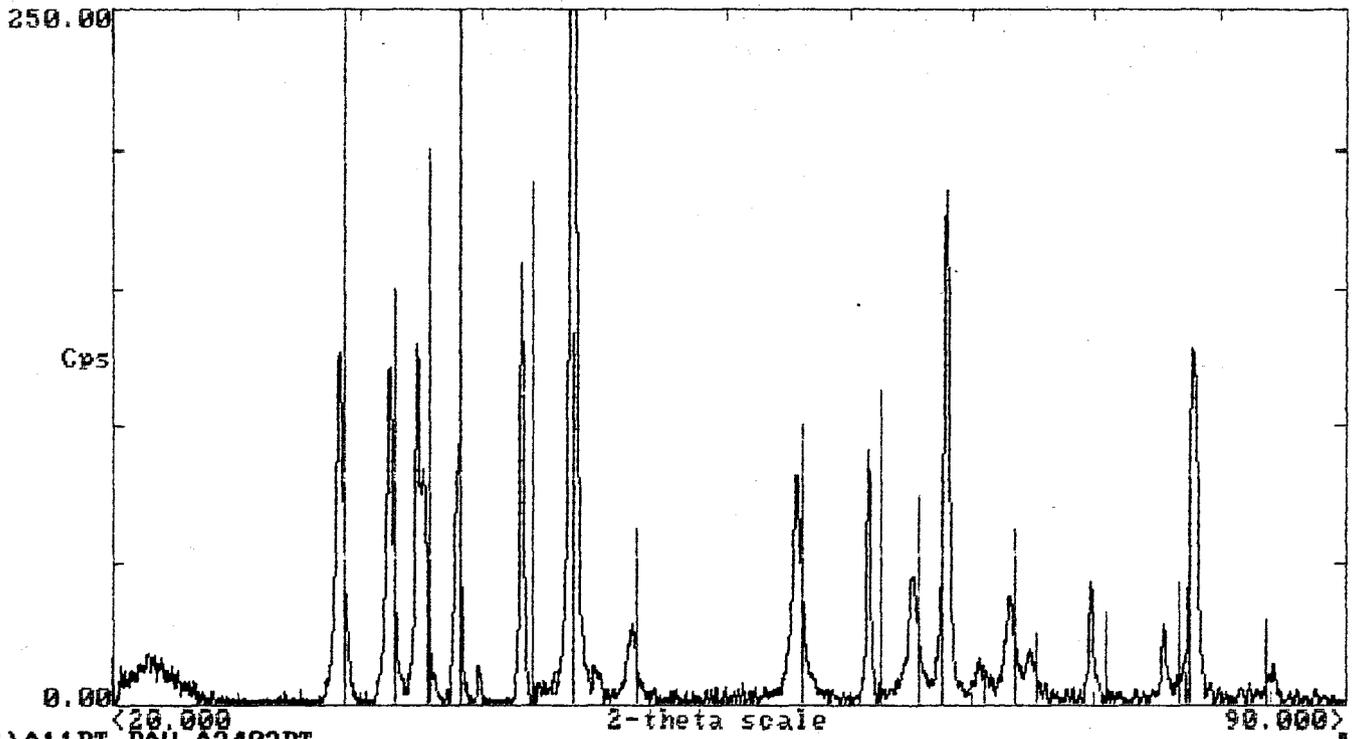
A:\A10HT.RAW A1903HT
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
25-1495 * AlN Aluminum Nitride
4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A10 HT



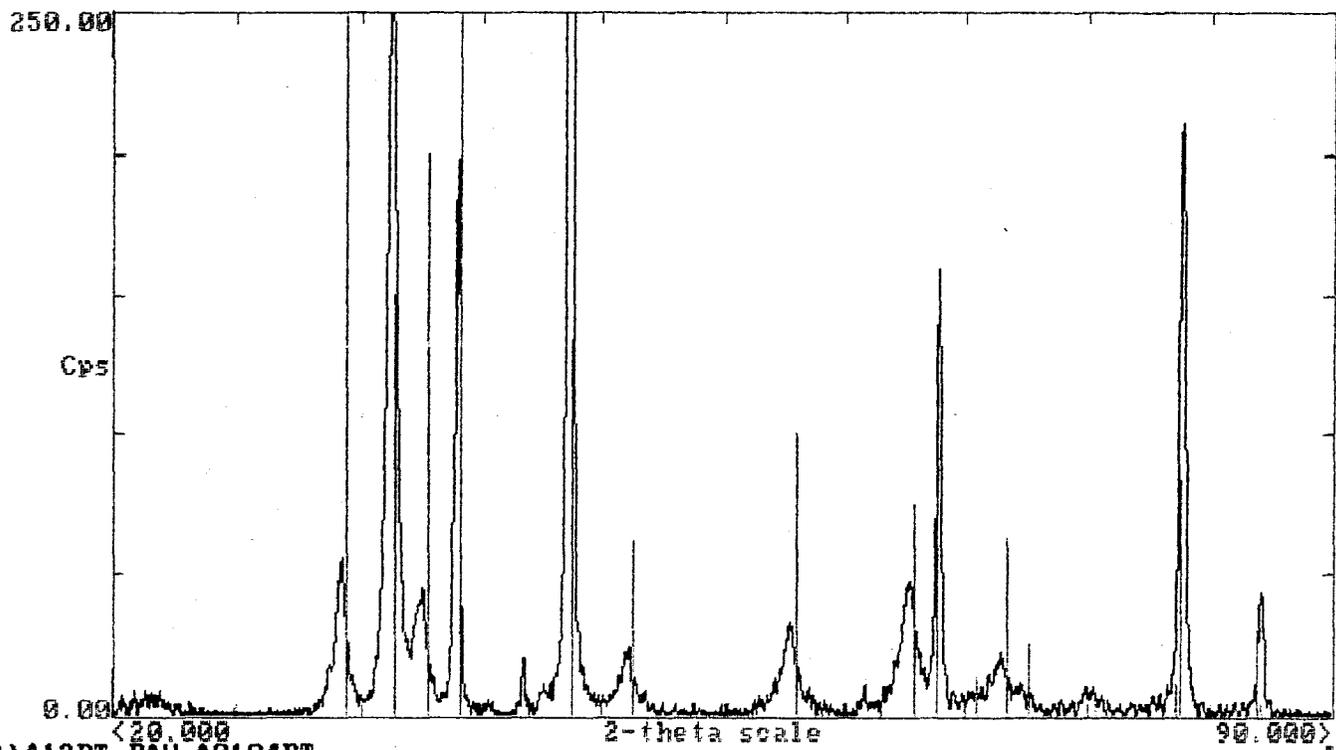
C:\DATA\A10BTX.RAW A1903BT
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
42-1468 * Al2O3 Corundum, syn
25-1495 * AlN Aluminum Nitride
4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A10BT



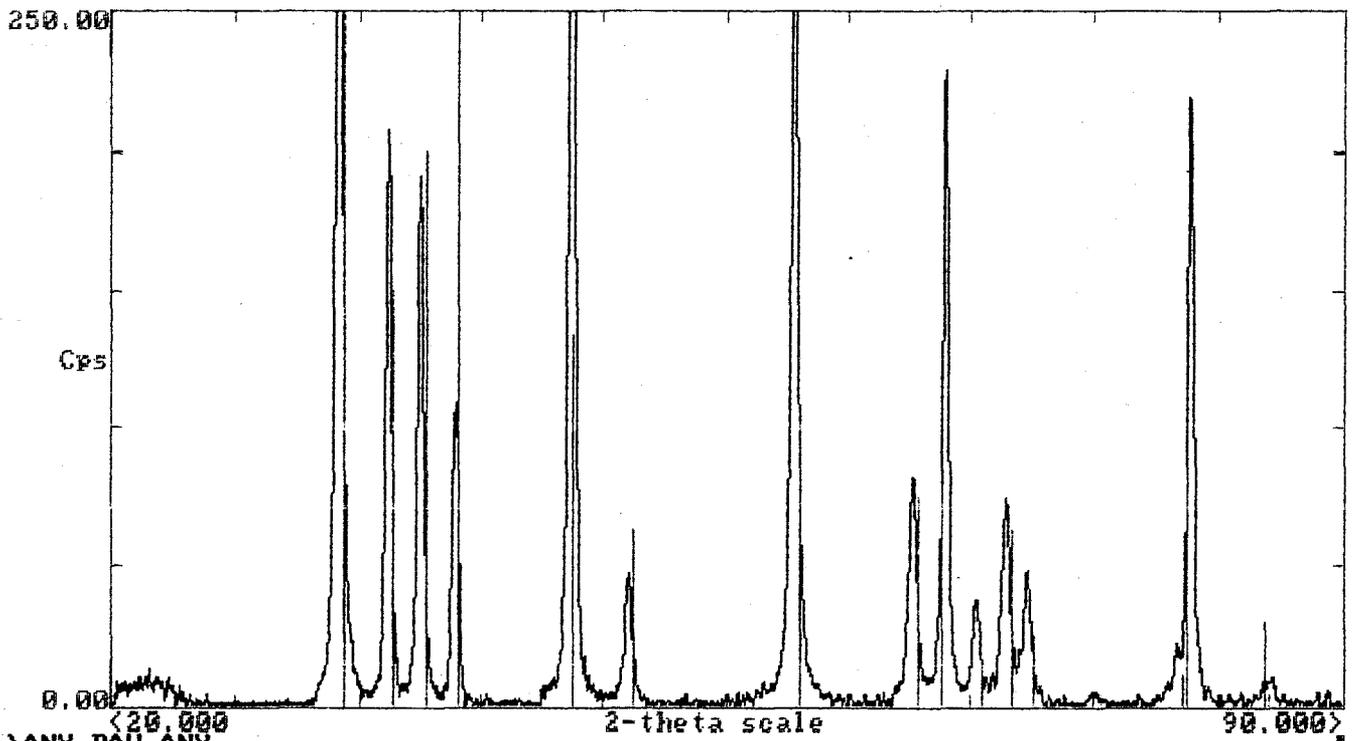
A:\A11BT.RAW A2403BT
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
25-1495 * AlN Aluminum Nitride
4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A11BT



A:\A12BT.RAW A0104BT
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre A12 BT



A:\ANX.RAW ANX
25-1133 * AlN Aluminum Nitride
4-0802 * Pt Platinum, syn

poudre ANX