

Matériaux ultra-durs

Généralités et démarche prospective

Emmanuel Betranhandy et Samir F. Matar

Résumé	Au cœur de l'industrie de découpe et des abrasifs, les matériaux ultra-durs (comme le diamant) font l'objet d'une recherche intense depuis une vingtaine d'années. Leurs caractéristiques mécaniques exceptionnelles ont été ainsi liées à leurs compositions chimiques (à base d'éléments légers : B, C, N) et à leurs structures cristallines (tridimensionnelles). Ces constats ont amené de nouveaux développements : principalement théoriques d'une part, dans les années 80 et 90, et expérimentaux d'autre part, essentiellement à partir des années 2000. Enfin, ces avancées conduisent à envisager d'autres problématiques suscitées par ces matériaux ultra-durs, tant d'un point de vue chimique (oxydes), physico-chimique (nouvelles phases) ou physique (matériaux polycristallins).
Mots clés	Matériaux ultra-durs, carbonitrides, structures cristallines.
Abstract	Ultra-hard materials: brief presentation and prospective research During the last twenty years, the needs of the abrasives and cutting tools industry have led to an intensive research on ultra-hard materials (such as diamond). As a consequence, their exceptional mechanical characteristics were linked with their chemical compositions (based on light elements: B, C, N) and their crystal structures (tridimensionality). These reports had led to new developments: mostly in theory on one hand, in the 80's and 90's, and, on the other hand, in synthesis, essentially since the beginning of this century. Then, the various remarks make us wonder about other questions induced by those materials: about chemistry (oxides), physical chemistry (new phases) and physics (polycrystalline materials).
Keywords	Ultra-hard materials, carbonitrides, crystal structures.

La réalisation de tâches industrielles ou usuelles comme la découpe ou l'abrasion, la mise en œuvre de travaux comme les forages et la protection de pièces (mécaniques, optiques ou autres), nécessite l'utilisation de matériaux aux propriétés mécaniques et physico-chimiques exceptionnelles. Ces matériaux, comme le diamant (naturel ou synthétique) ou le nitrure de bore cubique, appelés « ultra-durs », sont alors placés en revêtement ou directement utilisés en tant que tels (comme le « diamant » du verrier). Cependant, des restrictions existent à leurs applications. En effet, même si l'on écarte leur coût qui peut être prohibitif, un matériau comme le diamant reste toujours contre-indiqué pour des usages comme la découpe de l'acier. Du fait de son instabilité en température (870 K sous O₂, température pouvant être atteinte par friction), son utilisation conduit d'une part à sa dégradation et, d'autre part, à celle du matériau à découper par modification de sa composition chimique (échanges).

La compréhension des liens entre propriétés mécaniques, liaisons, ou plus largement interactions chimiques et structures cristallines, fait donc l'objet d'une recherche de la part de sociétés produisant de tels matériaux⁽¹⁾. Il s'agit pour elles non seulement de pouvoir optimiser l'utilisation des ultra-durs déjà connus et produits, mais aussi de s'appuyer sur la recherche fondamentale pour prédire et produire de nouveaux matériaux aux propriétés mécaniques comparables ou meilleures, mais moins vulnérables aux effets d'oxydation ou de température.

Qu'est ce qu'un matériau ultra-dur ?

La dureté : définition et détermination

La propriété de dureté est définie d'un point de vue mécanique comme la résistance d'un matériau aux déformations qu'on lui impose. Elle est fortement dépendante de paramètres multiples comme la pression, la température, la microstructure, les impuretés, les défauts, etc., et corrélée à de nombreuses propriétés (ionité, point de fusion, largeur de bande interdite, énergie de cohésion...) qui permettent une étude indirecte.

Cette dureté peut être déterminée de manière expérimentale par de nombreuses méthodes empiriques simples, mais irréversibles, comme les tests de « scratching » (éraflure : qui raye quoi ?) dont les résultats sont reportés dans l'échelle (*historique*) de Mohs (*tableau 1*), ou d'indentation (tests de Vickers ou de Rockwell, micro-indentation, etc.). Même si ces résultats sont très utiles pour classer les matériaux entre eux, ils restent difficiles à interpréter et sont souvent dépendants de l'échantillon lui-même (forme, pureté, duretés comparées de la pointe d'indentation et du matériau à tester...). De plus, chacune de ces méthodes possède sa propre échelle dont la correspondance avec une autre n'est pas toujours aisée à établir. Notons qu'un matériau est usuellement défini comme ultra-dur si sa dureté dans l'échelle de Vickers est supérieure à 40 GPa.

Tableau I - Dureté de minéraux et de céramiques selon F. Mohs.
 Pour les matériaux synthétiques, les valeurs de microdureté sont données en unités de l'échelle de Knoop. Les valeurs sont présentées comme compilées par R. Riedel [1]. En italique : les matériaux ultra-durs.

Minéraux ou matériaux synthétiques	Formule	Mohs	Knoop 100 (GPa)
Talc	$Mg_3[(OH)_2/Si_4O_{10}]$	1	
Nitride de bore hexagonal	BN-h		0,15-0,30
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	2	
Calcite	$CaCO_3$	3	
Fluorine	CaF_2	4	
Apatite	$Ca_5[(F, OH)/(PO_4)_3]$	5	
Feldspath	$K[AlSi_3O_8]$	6	
Quartz	SiO_2	7	
Topaze	$Al_2[F_2/SiO_4]$	8	
Nitride de silicium β	$Si_3N_4-\beta$		17
Corindon - nitride de titane	$Al_2O_3 - TiN$	9	21
Carbure de silicium	SiC		26
Nitride de silicium α	$Si_3N_4-\alpha$		26-35
Carbure de titane	TiC_x		28
Carbure de bore - diborure de titane	$B_4C - TiB_2$		30
Sous-oxydes du bore	B_nO		30-59
Stishovite	SiO_2		33
<i>Nitride de bore cubique</i>	<i>BN-c</i>		<i>45</i>
<i>Diamant</i>	<i>C</i>	<i>10</i>	<i>75-100</i>

D'autres méthodes expérimentales existent, permettant d'atteindre de manière indirecte deux grandeurs mécaniques, les modules de compressibilité (B_0) et de cisaillement (G_0), susceptibles de quantifier cette résistance à la déformation et de qualifier un matériau. B_0 mesure la résistance d'un matériau à une déformation sous forme de compression isostatique (équivalente à une réduction de volume). G_0 mesure la résistance à une déformation imposée sous forme de cisaillement, et se calcule indirectement par la détermination des constantes élastiques du matériau étudié. Ces deux constantes présentent un avantage certain par rapport aux déterminations empiriques : elles se présentent sous la forme d'échelles *absolues* (en GPa) et peuvent être déterminées de manière théorique. Durant ces dernières décennies, elles ont fourni la base de nombreuses caractérisations théoriques sur les matériaux durs et ultra-durs. Notons que pour une large variété de matériaux, il a été démontré que le module de cisaillement G_0 est mieux corrélé à la dureté de Vickers que le module de compressibilité B_0 [1], ce dernier pouvant s'avérer élevé pour un matériau à dureté de Vickers faible⁽²⁾ (typiquement la phase haute pression de RuO_2). Cependant, le nombre de constantes élastiques d'un matériau croissant quand la symétrie diminue, le calcul de G_0 peut s'avérer fastidieux. On utilisera alors B_0 comme critère de discrimination entre les différents matériaux.

Quelles sont ou quelles doivent être les caractéristiques (structurales et chimiques) principales d'un matériau ultra-dur ?

Si l'on se penche sur le matériau ultra-dur par excellence, le diamant, les caractéristiques qui apparaissent immédiatement sont des liaisons covalentes (C-C) et une structure

tridimensionnelle⁽³⁾ (figure 1). De plus, tous les atomes de carbone la composant forment des tétraèdres réguliers (hybridation sp^3), c'est-à-dire que tous les électrons de valence participent de manière idéale (d'un point de vue énergétique) aux liaisons. On peut alors, par considération de cette structure, présupposer que tant la compression que le cisaillement devraient s'avérer difficiles, et donc des valeurs élevées pour les modules mécaniques doivent être attendues (respectivement : $B_0 \approx 450$ GPa et $G_0 = 535$ GPa). Le nitride de bore cubique est isostructural du diamant, et il possède également des liaisons covalentes fortes (moins que pour le diamant cependant) avec une hybridation sp^3 des atomes constitutifs. Ses modules présentent des valeurs plus faibles que celles du diamant ($B_0 = 400$ GPa et $G_0 = 409$ GPa), tout en restant élevées. Considérant ces structures, on peut alors dire qu'un matériau ultra-dur présente les caractéristiques suivantes (paramètres *a minima*) : des liaisons covalentes et une structure tridimensionnelle (3D).

Revenons un instant sur la tridimensionnalité de la maille cristalline. Bien que les deux matériaux ultra-durs cités comme exemple soient effectivement dans ce cas, ils restent moins stables que les phases hexagonales bidimensionnelles de même formulation. Rappelons que le graphite (phase stable du carbone à la température ambiante et à pression atmosphérique) et le nitride de bore (BN) hexagonal (dit « graphite blanc ») ont des structures cristallines constituées d'empilements de plans atomiques parallèles entre eux mais quasi indépendants. Leurs utilisations diverses (en particulier le graphite pour les crayons) démontrent qu'ils ne sont pas ultra-durs. Ceci est expliqué par la possibilité qu'ont les plans de glisser les uns par rapport aux autres. Cette propriété de glissement est évidemment contre-indiquée dans toute application comportant une part négligeable ou non d'abrasion (subie ou voulue), bien que dans le plan des feuillets atomiques (plan cristallin [0 0 1]), la dureté soit élevée. Il convient de noter que la dimension du réseau est liée à la directionnalité des liaisons chimiques, qui permettent sa rigidification, à l'instar des structures de soutènement en architecture.

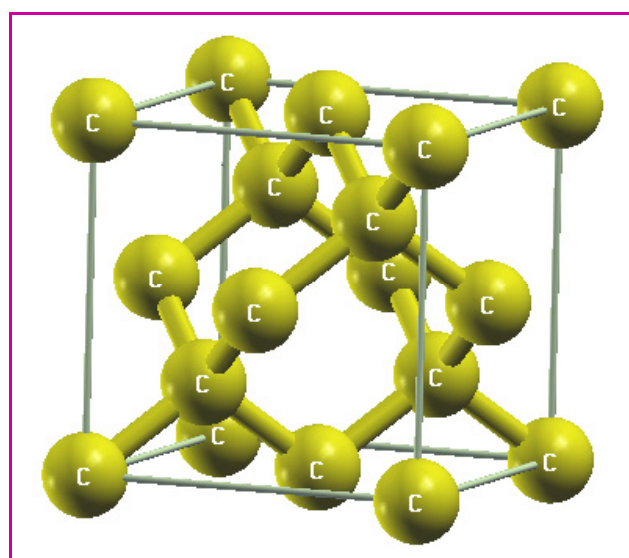


Figure 1 - Maille cristalline de diamant.

Dans cette maille cubique, les atomes de carbone ont tous le même environnement : chacun se situe au centre d'un tétraèdre régulier formé par quatre autres atomes de carbone.

Le critère de liaisons covalentes, qui rigidifient la structure cristalline, indique implicitement que la formulation du matériau soit basée sur les éléments légers des colonnes III_A, IV_A et V_A. Elles résultent de l'interpénétration des nuages électroniques des atomes liés (plus stable énergétiquement que les autres types de liaisons dans un cristal), et assurent une meilleure cohésion que les liaisons ioniques (attractions électrostatiques entre atomes chargés), mixtes (ionocovalentes), métalliques (équivalentes à une dispersion de cations dans un nuage d'électrons), et bien sûr Van der Waals (fluctuations de la distribution électronique) si l'on considère également les liaisons faibles.

Une question supplémentaire peut s'imposer si l'on considère les deux structures exemples : une structure cristalline cubique est-elle nécessaire à la dureté du matériau, ou peut-on proposer d'autres types (évidemment 3D) ? La réponse est négative : en effet, la lonsdaleite, phase allotropique⁽⁴⁾ du carbone dite diamant hexagonal, est aussi un matériau ultra-dur (avec B₀ et G₀ du même ordre que ceux du diamant). En se basant sur ces indications, il devient possible de proposer quelques formulations et structures cristallines pour matériaux ultra-durs, qu'il faut ensuite étudier de manière plus poussée.

Le second critère de sélection est, de manière globale, la résistance du cristal aux conditions thermiques imposées. En conséquence, dans l'intervalle de température considéré, le matériau ne doit pas subir de transition de phases, être en dessous de son point de fusion, etc., et ne pas réagir avec le milieu (oxydation).

Recherche théorique de nouveaux matériaux ultra-durs

Approche de M.L. Cohen (1985)

La recherche sur les matériaux ultra-durs a connu un réel essor dans les années 80, lorsque M.L. Cohen, sur une question de C.-M. Sung, a lié de façon semi-empirique la valeur du module de compressibilité B₀ à quelques paramètres internes simples d'un cristal [2]. En se basant sur l'équation B₀ = 2/3.n.E_F liant B₀ (en GPa) au produit de la concentration en électrons par l'énergie de Fermi dans le modèle du gaz d'électrons libres (c'est-à-dire des métaux), et en introduisant les paramètres d'ionocité de liaison λ (empirique) et le nombre moyen de coordination N_C, l'équation B₀ = N_C/4 (1971-220 λ) d^{-3,5} a pu être établie, d représentant la longueur de liaison. λ prend de manière idéale les valeurs 0 pour un semi-conducteur des groupes IV_A, 1 pour les groupes III_A-V_A et 2 pour les groupes II_A-VI_A. La valeur du module de compressibilité calculé de cette manière pour le diamant est de 435 GPa, à rapprocher de la valeur expérimentale de 446 GPa. Notons que la forte covalence (c'est-à-dire λ ≈ 0) et la faible longueur des liaisons dans la maille cristalline favorisent effectivement un module de compressibilité élevé. Ainsi, des structures cristallines, potentiellement ultra-dures, peuvent être « testées » de manière simple et relativement efficace du point de vue de la compression.

En 1996, C.-M. Sung et M. Sung publient une nouvelle expression de B₀ (en kilobar) basée sur une régression linéaire sur 24 semi-conducteurs des colonnes III_A, IV_A et V_A similaires au diamant [3] :

$$\ln B_0 = 9,75 P^{-0,0448} D^{-0,423} C^{0,0462}$$

où P : numéro périodique moyen des constituants, D : distance interatomique moyenne, et C = 4 - Δp/2, Δp étant la

différence entre le nombre d'électrons dans les orbitales p des atomes liants. Bien que montrant une excellente corrélation aux résultats expérimentaux (1,8 % d'écart), elle reste moins utilisée car moins explicite d'un point de vue physique.

Proposition de matériaux ultra-durs : démarche initiale

L'approche de Cohen et les indications sur la structure cristalline d'un matériau potentiellement ultra-dur mènent à deux directions possibles. La première est la recherche d'une formulation intermédiaire entre le diamant et BN-c (de type C_x(BN)_{1-x}). La seconde, moins restrictive, est de considérer les matériaux existants qui présentent des structures adéquates et de procéder à la substitution de certains de leurs éléments constitutifs (« géomimétisme »). Ainsi, BN-c peut être considéré comme basé sur le diamant par substitution de C par B et N.

La démarche de géomimétisme est celle employée actuellement pour les nouveaux ultra-durs, à la suite de M.L. Cohen *et al.* Leurs points de départ sont des céramiques bien connues de l'industrie des semi-conducteurs, les nitrures de silicium, et plus particulièrement la phase Si₃N₄ de type β (hexagonale, *figure 2*) utilisée dans la technologie MOSFET. Ce matériau possède des caractéristiques qui ont présidé à son choix en tant que modèle : un module de compressibilité relativement élevé (249 GPa), une formulation basée sur des éléments légers des colonnes IV_A (Si) et V_A (N), et une structure 3D dans laquelle les atomes Si sont hybridés sp³. N étant l'élément le plus léger de la colonne V_A, la substitution chimique pressentie est le remplacement de Si par C. Cette dernière permettrait, en diminuant l'ionocité de la liaison Si-N, d'augmenter de manière significative le module de compressibilité du nouveau matériau ainsi synthétisé.

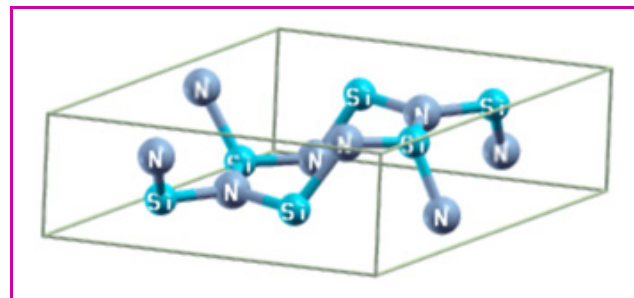


Figure 2 - Maille cristalline de nitrure de silicium (Si₃N₄ β). Dans cette maille hexagonale, les atomes de silicium sont hybridés sp³ et les atomes d'azote sont hybridés sp². La substitution de Si par C ne modifie donc pas l'environnement de N.

Reprenons la formule de Cohen avec ces nouvelles données. Dans les familles de nitrures de silicium de formule Si₃N₄, N_C est égal à 24/7⁽⁵⁾, ce qui est moins élevé que pour le diamant (N_C = 4). C étant de même valence que Si, N_C est donc inchangé par la substitution. La liaison chimique C-N, bien que très covalente, possède un caractère ionique faible induit par la différence d'électronégativité entre les deux éléments. Pour en rendre compte, on postule λ = 1/2. Enfin, la longueur de la liaison chimique, établie à partir des rayons atomiques des deux espèces, est prédite égale à 1,52 Å. Le B₀ résultant est alors de 430 GPa, comparable au diamant

et plus élevé que BN-c. Un tel matériau serait, à condition d'être synthétisé, un candidat à la famille des ultra-durs.

Étude théorique des candidats : complément à la proposition, prélude à la synthèse

Le fait qu'une phase $C_3N_4 \beta$ se comporte en matériau ultra-dur a conduit à deux nécessités (en plus des essais de synthèse) : d'une part, à une étude théorique de la structure cristalline d'une manière plus précise que par la simple formule de Cohen, et d'autre part, à la considération d'autres phases cristallines de même formulation. Les techniques d'études théoriques sont essentiellement basées sur la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, voir encadré 1) et des différentes méthodes développées en son sein. Elles permettent, dans un premier temps, de pouvoir comparer les stabilités énergétiques relatives de différentes phases entre elles – sans préjuger de la nature des interactions chimiques – et d'atteindre certaines propriétés mécaniques (dont B_0 et G_0) de manière indirecte mais plus précise qu'avec la formule de Cohen⁽⁶⁾. Ainsi, dans l'approximation locale de la densité (LDA) de la DFT, B_0 calculé pour $C_3N_4 \beta$ est de 427 GPa⁽⁷⁾. De plus, les approches théoriques permettent, selon la méthode employée, d'appuyer l'expérimentateur pour la caractérisation des phases cristallines obtenues par des techniques de type « sondes locales » (XAS (absorption des rayons X), XPS (spectroscopie des photoélectrons X), ELNES (spectroscopie des pertes d'énergie près du seuil)...), ou pour leur compréhension (étude des interactions chimiques, etc.).

Encadré 1

Théorie de la fonctionnelle densité (DFT) prix Nobel de chimie 1998

La théorie de la fonctionnelle de la densité, développée en 1964 et 1965 par Hohenberg, Kohn et Sham, est une théorie quantique qui permet la réduction d'un problème multicorps dans un champ effectif en un problème monocorps.

Elle est basée sur l'idée (démontrée par les théorèmes de Kohn et Sham) qu'à l'état fondamental, les propriétés d'un système fermé constitué de noyaux positionnés sur des sites fixes et de leurs cortèges d'électrons sont des fonctions de la seule densité électronique. Ainsi, son premier avantage est de considérer non pas $3N$ (ou $6N$ pour des systèmes magnétiques/deux populations de spins) variables pour décrire une propriété, mais seulement 3 (respectivement 6) : les temps de calculs sont ainsi considérablement réduits.

Cependant, malgré sa formulation exacte, la DFT ne prétend pas calculer la vérité : elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables peuvent être obtenus. En d'autres termes, elle n'est fiable qu'à la condition d'établir les relations nécessaires entre énergie et densité. C'est pour cette raison que l'énergie est formulée comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho(r)]$ dans toutes ses composantes, particulièrement l'énergie d'échange-corrélation XC qui comprend les effets multicorps : $E_{XC}[\rho(r)]$, terme inconnu.

Historiquement, la première d'entre elles a été la LDA (approximation de la densité locale 1964-1965), basée sur la description du gaz d'électrons homogène. Depuis, afin d'affiner la précision et de cibler des problématiques spécifiques (sciences moléculaires et du vivant, etc.), d'autres fonctionnelles ont été développées comme celles à gradient (GGA) ou encore hybrides (BLYP), au sein de méthodes diverses construites autour de la DFT.

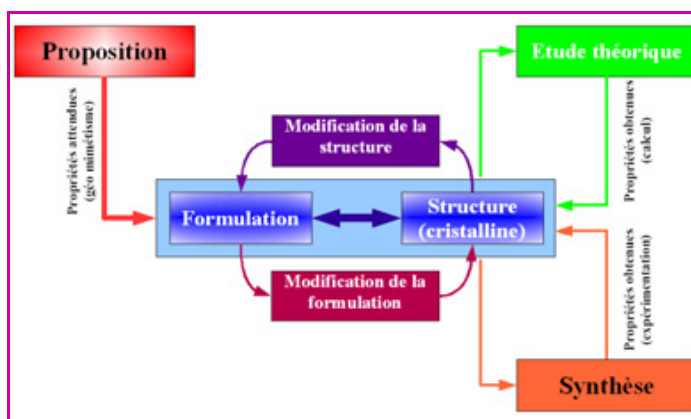


Figure 3 - Démarche de proposition d'une phase cristalline : études théorique et pratique.

La considération de phases cristallines de mêmes formulations (figure 3) permet de prendre en compte d'autres agencements structuraux, à types de liaisons similaires ou non, et d'atteindre ainsi les propriétés recherchées ou d'obtenir un précurseur. Ainsi, si l'on considère $C_3N_4 \beta$, un simple glissement de plans conduit à une autre structure (α : variété polymorphe⁽⁴⁾ de Si_3N_4) de dureté comparable (B_0 autour de 420 GPa, selon les méthodes employées [4]). En étendant la formulation à d'autres types de structures (diamant lacunaire, spinelle, etc.), d'autres phases montrent des duretés comparables (de l'ordre de 420 GPa), mais des stabilités énergétiques différentes. Ceci permet d'orienter les recherches de synthèses vers celles susceptibles de mener aux formulations et aux phases présentant les caractéristiques recherchées. On pourra noter que certaines techniques de modélisation (dynamique moléculaire quantique) peuvent permettre le tracé de diagrammes de phases théorique ; pour la formulation C_3N_4 , ces travaux n'ont pas encore été réalisés, à notre connaissance.

État de la recherche sur les matériaux ultra-durs

Évolution dans les années 80 et 90

La recherche sur les matériaux ultra-durs « inspirés » du diamant et visant à son remplacement est un secteur très important de l'industrie, comme nous l'avons évoqué précédemment. Cependant, bien que les procédés de fabrication de diamant synthétique existent, et qu'il existe une phase ultra-dure, BN-c (synthétique également), plus résistante en température, l'industrie est toujours en quête d'un compromis entre l'exceptionnelle dureté du diamant et la bonne résistance en température de BN-c. L'initiative de Cohen *et al.* en 1985 a (re)lancé la recherche de matériaux de « substitution » (grâce sans doute à la simplicité de sa formulation). Deux solutions sont alors envisagées, tant d'un point de vue théorique qu'expérimental : d'une part, autour de C_3N_4 , et d'autre part, sur de nouvelles stœchiométries pouvant donner des matériaux ultra-durs. Il convient cependant de remarquer que l'expression « harder than diamond », qui sous-tend les travaux sur cette classe de matériaux, n'apparaît dans aucune des publications de Cohen et de ses collaborateurs...

Concernant les phases de stœchiométrie C_3N_4 , pendant que les essais de synthèses se succèdent et n'aboutissent pas à la phase ultra-dure recherchée mais à des phases pouvant être des précurseurs, au mieux 2D (structures graphitiques et orthorhombiques par G. Demazeau *et al.* [5], par exemple), au pire amorphes, les théoriciens cherchent à décrire les propriétés que l'on peut attendre de ces phases. Ainsi en 1998, dans leur article « Low-compressibility carbon nitrides » [6], Teter et Hemley décrivent cinq structures cristallines théoriques (C_3N_4 graphitique, α , β , cubique et pseudo-cubique) en indiquant leurs stabilités relatives et leurs modules de compressibilité.

La difficulté à obtenir des carbonitrides C_3N_4 3D est donc devenue une autre motivation pour le second aspect de la recherche sur de nouvelles stœchiométries ultra-dures. Les propositions théoriques pour de telles phases sont, nous l'avons vu, basées sur des formulations à base d'éléments légers des colonnes III_A, IV_A et V_A, c'est-à-dire B, C et N (voir *figure 4*), et d'autres critères de sélection sont parfois ajoutés. L'un d'entre eux est l'isoélectronicité au carbone : le nombre total d'électrons de valence dans une maille cristalline est un multiple entier de 4, i.e. du nombre d'électrons de valence du carbone ($[He] 2s^2 2p^2$), ceci afin de minimiser la déstabilisation de la structure électronique et donc les déformations potentielles. Parmi les différentes formulations étudiées alors (B_4C , $C_{11}N_4$, etc.), un de ces composés isoélectroniques (BC_2N) a pu être à la fois étudié d'un point de vue théorique (Cohen *et al.*, Mattesini *et al.*) et synthétisé expérimentalement par des procédés haute pression (Solozhenko *et al.* [7]). Cependant, la recherche sur les matériaux ultra-durs durant la période des années 80 et 90 a été essentiellement dominée par l'approche théorique.

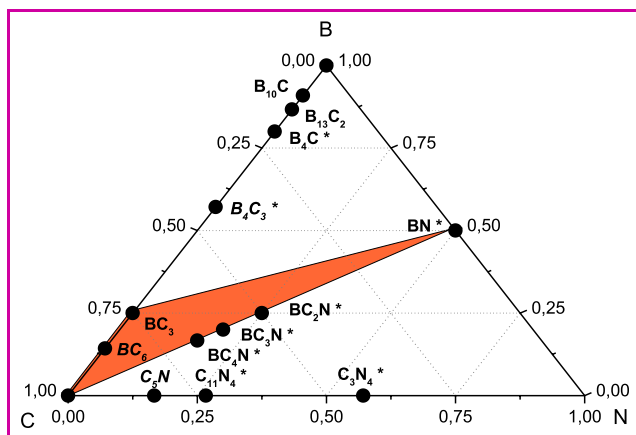


Figure 4 - Diagramme de compositions dans le ternaire B C N indiquant différentes stœchiométries (potentiellement ou réellement) « dures ».

Les stœchiométries marquées d'un astérisque sont isoélectroniques au carbone. Celles indiquées en italique n'ont pas été synthétisées à ce jour. La zone colorée du diagramme comprise dans le triangle C - BN - BC_3 correspond à de nombreux composés (non détaillés) obtenus par dépôt chimique par phase vapeur (CVD), selon diverses conditions de température, pression, proportion entre gaz précurseurs, ou par compression dynamique.

Depuis 2000

La recherche continue en ce début de siècle dans les deux voies évoquées ci-dessus. Concernant le carbonitride C_3N_4 , de nouvelles propositions de structures théoriques se font autour de phases de plus en plus complexes (nombre croissant d'unités formulaires par maille, liaisons multiples,

etc.), telles que C_3N_4 spinelle, λ , etc. : à ce jour, plus de vingt phases cristallines ont fait l'objet de publications. Mais les avancées les plus significatives sur cette famille de carbonitrides sont d'ordre expérimental. En effet, depuis 2003, les voies de synthèses avérées (solvothérmiques (voies liquides) – Quiang Lv *et al.* [8], etc. –, « sous belt » (en enceinte annulaire, voie solide) – R. Riedel *et al.* [9] –, ou autres – voir *encadré 2*) se multiplient et conduisent à des phases 3D, variant en fonction des précurseurs employés (composés linéaires ou cycliques) et des conditions expérimentales (solvants, etc.). Après presque vingt ans d'essais, l'intérêt expérimental pour les carbonitrides est relancé. On notera qu'une recherche sur les publications parues de 2000 à 2002 donne plus de 600 références pour les expressions « carbon nitride » et « C_3N_4 » !

La recherche sur d'autres phases potentiellement dures ou ultra-dures a profité des propositions de structures de stœchiométrie C_3N_4 . Si la prospection (théorique et

Encadré 2

Méthodes de synthèses des matériaux ultra-durs

A l'heure actuelle, les méthodes de synthèses de matériaux ultra-durs sont principalement articulées autour de deux axes : d'une part les dépôts en couches minces par des méthodes CVD (*dépôt chimique en phase vapeur*) ou PVD (*dépôt physique en phase vapeur*), d'autre part les méthodes faisant intervenir le paramètre pression de manière plus importante (voies solvothérmiques – en phase liquide – et « sous belt » – voie solide, en enceinte annulaire).

Les méthodes de synthèse par CVD ou PVD ont été les premières utilisées pour les carbonitrides (dès les années 70), leur objectif étant de pouvoir effectuer de l'enrobage de matériaux (protection contre l'abrasion). Concernant la recherche sur les phases CN_x ultra-dures, ces deux types de techniques rencontrent une « barrière » (selon les techniques, de 20 à 50 % de la composition en azote), au-delà de laquelle se situe la composition C_3N_4 . De plus, malgré certaines affirmations sur la présence de cristallites C_3N_4 en leur sein, les dépôts s'avèrent être au mieux des mélanges multiphasiques (majoritairement amorphes), au pire amorphes. Le problème de la perte d'azote (N_2) a été abordé de manière théorique par Weihrich *et al.* [16] sur une phase modèle CN_2 .

Les voies solvothérmiques sont basées sur le principe de dissolution/recristallisation. Il s'agit par exemple d'une méthode de synthèse du diamant artificiel et de certains nitrures (GaN, etc.). La démarche est la suivante : dans une enceinte réactionnelle, on dissout un corps mère dans un solvant adéquat, à température et pression contrôlées. Par convection induite par un gradient thermique, le solvant est transporté dans une zone de « (re)cristallisation » où la modification du produit de solubilité K_s induite par la modification de P et T favorise la sursaturation du soluté et sa cristallisation (monocristaux) au niveau de germes. C'est l'une des deux voies actuellement explorées pour la synthèse de carbonitrides ultra-durs.

L'autre type de voie est la synthèse « sous belt » mettant en jeu des pressions importantes (différentes méthodes selon les pressions désirées, comme les enclumes de diamant) sur des enceintes dans lesquelles sont confinés les réactifs (dans un solvant ou non). Des conditions supplémentaires (chauffage) peuvent être apportées. La contrainte apportée par la pression permet d'espérer des phases à faibles volumes (relatifs) par unités formulaires, c'est-à-dire à des phases tridimensionnelles compactes, ce qui est recherché pour un matériau ultra-dur.

Il est à noter que ces deux dernières voies peuvent conduire à une sur-stœchiométrie en azote (contrairement aux techniques de dépôt en phase vapeur), due aux lacunes qui peuvent être créées.

expérimentale) de matériaux aux propriétés mécaniques remarquables continue (BC_3N_3 , C_3P_4 , etc.), l'analyse des interactions chimiques (nature des liaisons, etc.), en particulier dans les nitrures de type X_3N_4 (travaux de A. Zerr et P. Kroll [10]), et l'étude d'autres propriétés (électroniques, optiques) sont venues compléter les observations sur ces classes de matériaux.

Les nouvelles pistes

Parallèlement à ces dernières avancées sur les carbonitrides et composés de la même famille, de nouvelles perspectives sont apparues. On peut en distinguer trois catégories (présentées lors du « 1st International workshop on advanced superhard materials » en décembre 2003 à Villetaneuse) : matériaux ultra-durs à base d'oxydes, nouvelles phases du carbone et dérivées, et physique des matériaux polycristallins ultra-durs. Les différences entre ces catégories sont liées aux niveaux de modifications de structures par rapport aux modèles précédemment évoqués.

Ainsi, les oxydes, bien que n'étant pas *a priori* favorables pour fournir des matériaux ultra-durs, peuvent s'avérer plus intéressants que certains nitrures (voir *tableau I* pour la comparaison entre SiO_2 stishovite et Si_3N_4 β). La basse dimensionnalité liée à O (lié au plus à deux autres atomes) est compensée par les deux doublets électroniques non liants (un de plus que l'azote) pouvant gêner la compression par répulsion électronique. Ce phénomène semble déjà être à l'origine de la différence de dureté entre phases 3D comparables de C_3N_4 et BC_3N_3 ⁽⁸⁾ [11].

Les phases du carbone récemment découvertes dans les météorites [12] ou synthétisées comme les fullerènes⁽⁹⁾ et les nanotubes présentent de nouvelles structures cristallines potentielles pour des précurseurs ou des matériaux ultra-durs (plusieurs communications dans *Nature*). Les premières seront sans doute difficiles à synthétiser (températures et pressions extrêmes), mais quelques tests de « scratching » indiquent qu'elles peuvent rayer du diamant cubique. Les structures nanotubes et fullerènes sont déjà utilisées comme précurseurs pour des synthèses de « diamants » par N. Dubrovinskaia [13], avec des C_{60} , ou M. Popov [14], avec des nanotubes simples, avec des résultats probants (par « scratching »).

Ces deux types de matériaux sont dits *intrinsèques* : monospécifiques et monocristallins, ils sont plus faciles à simuler car possédant une haute symétrie.

La physique des phases cristallines ultra-dures – et particulièrement celles du carbone – a été proposée par V.V. Brazhkin sous le nom de physique « sale » (« dirty physics »), par opposition à la physique « propre » associée aux monocristaux et aux matériaux monocristallins. Elle s'inscrit dans le cadre de la recherche sur les matériaux *extrinsèques*. Ces matériaux sont artificiels, composés d'hétérostructures (Si_xN_y , TiN_x , etc.) ou de nanocomposites, et leurs propriétés sont synergiques⁽¹⁰⁾. Afin de contrôler ces architectures, les techniques de synthèses utilisées sont principalement de type dépôt physique ou chimique par phase vapeur (PVD et CVD) [15]. Pouvant être appuyée par des outils comme la dynamique moléculaire, cette physique vise à considérer les interactions conduisant à une plus grande dureté dans des matériaux polycristallins afin de les favoriser. Il s'agit donc d'étudier des « structures de structures » par rapport aux cristaux massiques classiques.

En conclusion

La prospection sur les matériaux ultra-durs, initialement basée sur le diamant et BN-c, a donc évolué vers une recherche élargie à de nouvelles formulations et structures. Elle est appuyée en cela par une description théorique de plus en plus complète des interactions pouvant conduire à une dureté importante, et par la découverte de voies de synthèse. Cette recherche, bien que née il y a vingt ans, en est donc seulement à ses débuts.

De plus, ces types de matériaux, dont la commercialisation pour l'usage « ultra-dur » reste l'apanage de quelques (grandes) compagnies⁽¹⁾, pourraient montrer des propriétés de type optique ou électronique, comme celles du diamant ou des nitrures de silicium, pouvant trouver des applications nécessitant moins de matériaux massiques. De nombreuses méthodes théoriques peuvent anticiper ou appuyer ces nouvelles directions de développement.

On pourra noter que les techniques de prospection de nouvelles structures par géomimétisme, largement employées dans la recherche sur ce type de matériaux comme indiqué dans la description de la démarche initiale, ont également été utilisées pour d'autres classes de matériaux comme les silico-nitrofluorures (SiNF [17]) qui présentent une « concurrence » chimique entre liaisons covalentes et ioniques.

Notes et références

- (1) Comme General Electric, Sandvik, Norton US, De Beers, etc.
- (2) L'inverse est faux : un matériau à faible module de compressibilité ne peut pas être ultra-dur.
- (3) On peut définir de la manière suivante la dimensionnalité d'une maille cristalline : la bidimensionnalité correspond au fait que l'on trouve des liaisons chimiques structurantes du réseau essentiellement dans deux directions de l'espace, la tridimensionnalité dans trois. Par extension, on parlerait de monodimensionnalité pour des chaînes rectilignes d'atomes (ou de groupes d'atomes) non ramifiées.
- (4) **Allotropie** (du grec *allos*, autre et *tropos*, manière) : nom proposé par Jöns Jacob Berzelius pour désigner la propriété que possèdent certaines substances d'exister sous des formes avec différentes structures chimiques. Ces formes sont nommées *allotropes* ou *phases allotropiques*. Ce terme réfère en général à des éléments purs (C, P, S...), alors que le terme *polymorphisme* est appliqué généralement à tout matériau possédant plusieurs structures cristallines. Ce polymorphisme est à distinguer des différents états physiques (solide, liquide, gaz) des substances. Les modifications d'interactions entre unités élémentaires (molécules, atomes) sont physiques pour les changements d'états, chimiques (internes : rotations, passage d'une liaison double à une liaison simple...) pour les passages d'un allotrope à l'autre.
- (5) Trois atomes Si forment des liaisons avec quatre atomes N, et quatre atomes N forment des liaisons avec trois atomes Si :

$$N_C = (3 \cdot 4 + 4 \cdot 3) / (4 + 3) = 24 / 7$$
- (6) En particulier si la structure possède des paramètres cristallins différents de paramètres « idéaux », ou transposés...
- (7) Les différentes méthodes de la DFT conduisent pratiquement aux mêmes valeurs.
- (8) Où B (pas de doublet non liant) remplace N (un doublet non liant) sur un même site de coordination 3.
- (9) Les fullerènes sont des molécules de carbone en forme de ballons (plus ou moins aplatis). Le plus connu est le C_{60} , molécule dont les soixante atomes sont disposés aux sommets de douze pentagones jointifs avec vingt hexagones.
- (10) C'est-à-dire assurées par l'ensemble de leurs composants, et meilleures que leurs additions (comme dans le béton armé par exemple).
- [1] D'après Riedel R., *Handbook of Ceramic Hard Materials*, R. Riedel (ed), Wiley-VCH, 2000, 1, p. L.
- [2] Cohen M.L., Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids, *Phys. Rev. B*, 1985, 32, p. 7988.
- [3] Sung C.-M., Sung. M., Carbon nitride and other speculative superhard materials, *Mater. Chem. Phys.*, 1996, 43, p. 1.
- [4] Mattesini M., *Proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultra-durs dans le ternaire BCN*, thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, 2001.
- [5] Alves I., Demazeau G., Tanguy B., Weill F., On a new model of the graphitic form of C_3N_4 , *Solid State Commun.*, 1999, 109, p. 697.

- [6] Teter D.M., Hemley R.J., Low-compressibility carbon nitrides, *Science*, **1996**, 271, p. 53.
- [7] Solozhenko V.L., Dub S.N., Novikov N.V., Mechanical properties of c-BC₂N a new superhard phase, *Diamond and related materials*, **2001**, 10, p. 2228.
- [8] Qiang Lv, Chuan-Bao Cao, Jia-Tao Zhang, Chao Li, He-Sun Zhu, The Composition and structures of covalent carbon nitride solids synthesized by solvothermal method, *Chem. Phys. Letters*, **2003**, 372, p. 469.
- [9] Riedel R., communication orale lors du congrès du « 1st International workshop on advanced superhard materials », déc. **2003**, Villetaneuse.
- [10] Kroll P., Pathways to metastable nitride structures, *J. Solid State Chem.*, **2003**, 176, p. 530.
- [11] Betranhandy E., Matar S.F., El-Kfoury C., Wehrich R., Etourneau J., Interplay of electronic structure and bulk properties in 2D and 3D ternary carbonitrides from first principles, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2004**, 630, p. 2587.
- [12] El Goresy A., Dubrovinsky L., Gillet P., Mostefaoui S., Graup G., Drakopoulos M., Simionovici A.S., Swamy V., Masaitis V.L., A new natural, super-hard, transparent polymorph of carbon from the Popigai impact crater, Russia, *C.R. Geoscience*, **2003**, 335, p. 889.
- [13] Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F., Jacobsen S., Liebske C., Nanocrystalline diamond synthesised from C₆₀, *Diamond and related Materials*, **2005**, 14, p. 16.
- [14] Popov M., Kyotani M., Koga Y., Superhard phase of single wall carbon nanotube: comparison with fullerite C₆₀ and diamond, *Diamond and related Materials*, **2003**, 12, p. 833.
- [15] Veprek S., The search for novel superhard materials, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1999**, 17, p. 2401.
- [16] Wehrich R., Matar S.F., Betranhandy E., Eyert V., A model study for the breaking of N₂ from CN_x within DFT, *Solid State Sciences*, **2003**, 5, p. 701.
- [17] Betranhandy E., Matar S.F., Ab initio investigation of the nitrofluoride SiNF, *Phys. Rev. B*, **2005**, 72, p. 205108.



E. Betranhandy

Emmanuel Betranhandy¹ (auteur correspondant)

est ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie et Physique de Bordeaux, et actuellement doctorant à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux* (financement BDI – Région Aquitaine).

Samir F. Matar²

est directeur de recherche à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux*, où il dirige le Centre de ressources en modélisation des matériaux, et est directeur scientifique du Centre de calcul intensif M3PEC de l'Université de Bordeaux 1.



S.F. Matar

* Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33608 Pessac Cedex.

<http://www.m3pec.u-bordeaux1.fr>

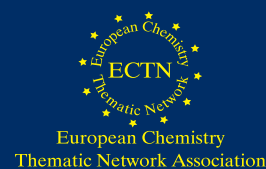
¹ Tél. : 05 40 00 66 37. Fax : 05 40 00 27 61.

Courriel : e.betranhandy@gmail.com

² Tél. : 05 40 00 26 90. Fax : 05 40 00 66 34.

Courriel : s.matar@u-bordeaux1.fr

The "Chemistry Eurobachelor"



Get your graduates prepared for "Greater Europe"!

Offer them a really "easily readable and comparable degree" (Bologna Declaration, 1999) by getting your institution a Chemistry Eurobachelor® Label!

The main purpose of the Label

is to promote recognition of first cycle degrees within the 45 countries involved in the Bologna Process and thus to improve mobility and employability prospects for new graduates.

The chemistry Eurobachelor framework is approved by EuCheMS. The Eurobachelor® Label is awarded by the European Chemistry Thematic Network Association and supported by the European Commission under the SOCRATES programme.



For further information, including a Powerpoint presentation, see www.eurobachelor.net or contact Prof. Terry Mitchell (Mitchell@eurobachelor.net).