

# Synthèses de matériaux remarquables sous conditions extrêmes

## Études *in situ* en diffraction synchrotron

Yann Le Godec, Vladimir Solozhenko, Stefan Klotz et Mohamed Mezouar

### Résumé

Les synthèses sous hautes pression et température sont aujourd'hui un domaine en très forte expansion car elles permettent d'obtenir des composés le plus souvent impossibles à synthétiser autrement. Elles constituent ainsi les seules méthodes d'élaboration pour une grande diversité de systèmes qui vont des matériaux ultra-durs à de nombreux minéraux du manteau terrestre, en passant par de nouveaux composés à propriétés électroniques ou magnétiques remarquables. Dans cette perspective, une approche féconde de ces dernières années a été l'émergence des études *in situ* de ces synthèses sous conditions extrêmes par diffraction X en rayonnement synchrotron. Cette nouvelle méthodologie, où les recherches sont étroitement liées aux progrès des techniques expérimentales et de leur nécessaire adaptation sur les grands instruments, permet d'appréhender la connaissance des mécanismes et de la cinétique de formation ou de transformation des phases. Cet article met en lumière les nouveaux dispositifs expérimentaux développés à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) pour ces recherches, ainsi que la mise en évidence des avancées considérables qu'ils ont permis dans la compréhension et l'optimisation de plusieurs systèmes de synthèse sous hautes pression et température.

### Mots-clés

**Haute pression, haute température, synthèse, matériaux ultra-durs, diffraction X en dispersion angulaire.**

### Abstract

**Synthesis of advanced materials under extreme conditions: *in situ* studies by X-ray diffraction with synchrotron radiation**

The high pressure and temperature synthesis is a topic of current interest since it allows obtaining a number of unique compounds ranging from ultra-hard materials to numerous minerals of the Earth's mantle and new oxides with unusual electronic and magnetic properties. Such compounds cannot be prepared by other methods. The fortunate combination of the diffraction of synchrotron radiation with high pressure high temperature techniques allows one to observe *in situ* the synthesis process under extreme conditions. This new approach is closely related to the progress in experimental techniques and their adaptation to large scale facilities, and allows understanding the mechanisms and kinetics of the high-pressure reactions and phase transformations. This article is devoted to the new experimental tools developed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), as well as to the progress in instrumentation which both have led to a better understanding and optimization of the synthesis of various advanced materials.

### Keywords

**High pressure, high temperature, synthesis, ultra-hard materials, angle-dispersive X-ray diffraction.**

Si le paramètre température est depuis le début de la chimie du solide le paramètre thermodynamique central dans le développement et la synthèse de nouveaux matériaux, son association aux hautes pressions (typiquement au-delà de 1 GPa, soit dix mille fois la pression atmosphérique) n'est apparue que très tardivement dans ce domaine. En effet, ce n'est que vers le milieu du XX<sup>e</sup> siècle que des progrès importants dans la technologie des conditions extrêmes permettent la synthèse spectaculaire du diamant artificiel [1]. Il faut immédiatement ajouter que cette découverte, si elle eut un retentissement considérable, fut également accueillie par les sarcasmes et le scepticisme des milieux scientifiques de l'époque car on pensait, à tort, qu'une telle synthèse était plus une « curiosité de laboratoire » qu'une réelle avancée industrielle. Aujourd'hui, la production mondiale de diamants synthétiques est estimée à 650 millions de carats par le « Bureau of Mines » des États-Unis et représenterait une valeur dépassant le

milliard de dollars américains. D'autre part, il faut également signaler qu'il s'agit d'un marché en pleine expansion puisque la consommation mondiale de diamants synthétiques continue de croître à un taux très impressionnant (d'environ 12 % par an). Ce dernier point signifie surtout que les outils industriels existent et continuent à se développer pour les matériaux synthétisés sous conditions extrêmes. Ce développement encourage assurément les recherches sur la synthèse de nouveaux matériaux sous hautes pression et température.

D'un point de vue fondamental, le couplage haute pression et haute température (HP-HT) est utilisé afin d'abaisser considérablement le volume réactionnel (modifiant ainsi les liaisons chimiques, la structure électronique d'un ou de plusieurs des atomes constitutifs, etc.), ce qui permet d'accroître la réactivité chimique des composés (par la stabilisation de précurseurs thermiquement instables à pression ambiante par exemple), de renforcer les liaisons interatomiques

(évolution vers des liaisons covalentes pour les éléments légers, voir plus loin) ou encore de stabiliser des structures denses. Concernant les effets de la pression sur la liaison chimique, on consultera l'excellent article de Demazeau [2].

## Des matériaux difficiles d'accès

Les techniques de synthèse sous hautes pression et température permettent donc d'obtenir des composés le plus souvent impossibles à réaliser par une autre méthode d'élaboration. D'une manière simplifiée, ces différents matériaux peuvent être divisés en trois grandes familles : les matériaux ultra-durs, les matériaux d'intérêt géophysique, et les matériaux à propriétés électroniques ou magnétiques remarquables.

### Les matériaux ultra-durs

Traditionnellement, et à la suite de la synthèse historique du diamant [1] puis du nitrure de bore cubique [3], un intense programme de recherches industrielles et académiques a été développé pour la synthèse sous HP-HT de nouveaux matériaux ultra-durs. En effet, la nécessité d'une nouvelle génération de ce type de matériaux dans les industries de la construction et de l'usinage est toujours d'actualité et se justifie par le fait que les composés aujourd'hui disponibles (diamant et c-BN) sont clairement inadaptés pour certaines applications. Ainsi, malgré la dureté extrême du diamant, ses réelles performances comme super-abrasif sont quelque peu limitées. Il n'est pas stable en présence d'oxygène, même à température modérée (870 K, une valeur pouvant être aisément dépassée par friction), et n'est pas approprié pour l'usinage des aciers et autres matériaux ferreux (à cause de la formation de carbure de fer sous l'action des températures élevées atteintes lors des opérations d'usinage). Pour ces applications, on lui préfère le nitrure de bore cubique (c-BN) qui présente certes une plus grande stabilité thermique et chimique que le diamant mais avec une dureté moitié moindre. Il y a donc un réel besoin de synthétiser de nouveaux matériaux ultra-durs plus stables thermiquement et chimiquement que le diamant et plus durs que le c-BN afin d'offrir aux industries de coupe et d'usinage un matériau ultra-dur optimum, combinant ces deux qualités ainsi qu'une extrême capacité mécanique.

Un intense programme de recherche s'est ainsi développé dernièrement dans les milieux industriel et universitaire pour de telles synthèses HP-HT et plusieurs résultats spectaculaires ont été obtenus, telle la découverte de nouveaux matériaux ultra-durs, que ce soit dans le système B-C-N [4], dans les oxydes denses  $XO_2$  ( $X = Ti, Hf, Zr$ ) [5], ou encore dans certains nitrures à structure spinelle de type  $X_3N_4$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) [6-7]. La récente synthèse de nanodiamant polycristallin (diamant dont la taille des grains s'échelonne autour de 10 nm), à partir de différentes phases graphitiques, a permis, par l'effet Hall-Petch (un effet qui traduit l'influence de la taille des grains sur les propriétés mécaniques d'un composé polycristallin), d'obtenir le matériau le plus dur aujourd'hui connu [8].

### Les géomatériaux

Plus de 99 % de la masse du globe terrestre se trouve à des pressions excédant 1 GPa. De plus, il est bien connu que la température augmente lorsque l'on s'enfonce sous la Terre, jusqu'à atteindre certainement autour de 5 000 K au

centre du noyau terrestre – principalement du fait de la chaleur libérée par les éléments radioactifs présents ainsi que par l'énergie cinétique initiale des planétoïdes qui se sont agrégées. Les variables pression et température sont donc particulièrement pertinentes en sciences de la Terre puisque les études de synthèses sous HP-HT permettent de produire et ensuite de déterminer les propriétés physico-chimiques des matériaux situés à l'intérieur du globe terrestre, où règnent donc des températures et des pressions très élevées (la figure 1 représente le géotherme « moyen » dans le manteau). Ainsi, de nombreux matériaux d'intérêt géophysique sont synthétisés dans les laboratoires des sciences de la Terre, soit pour mieux comprendre leurs conditions de formation et les mécanismes associés à leur synthèse à l'intérieur de la Terre (par exemple, la synthèse du méthane dans les conditions (P,T) du manteau supérieur terrestre est très étudiée pour en comprendre l'origine principale : organique ou, selon la théorie abiogénique<sup>(1)</sup>, à partir de réactions sous conditions extrêmes de  $H_2O$ , FeC et  $CO_2$  ?), soit pour étudier les propriétés physico-chimiques de ces matériaux par de nombreuses techniques macroscopiques de caractérisation.

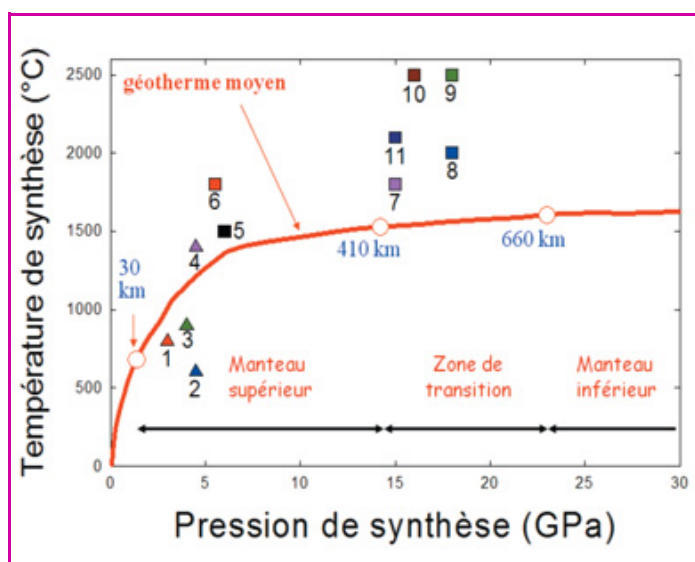


Figure 1 - Conditions (P,T) de synthèse pour plusieurs matériaux remarquables.

1 : cuprates de mercure supraconducteurs ; 2 : pérovskite  $BiMnO_3$  ; 3 : pérovskite  $CaFeO_3$  ; 4 : pérovskite  $PrNiO_3$  ; 5 : diamant ; 6 : c-BN ; 7 :  $c-Si_3N_4$  ; 8 :  $c-BC_2N$  ; 9 :  $c-Hf_3N_4$  ; 10 :  $c-Zr_3N_4$  ; 11 : nanodiamant.

Parmi les nombreux exemples que l'on peut citer dans ce domaine, il suffit d'indiquer que le constituant majoritaire de la Terre a été synthétisé par les techniques HP-HT dès 1973 [9] et continue d'être très largement étudié depuis : il s'agit d'une pérovskite silicatée dont la formule la plus générale peut s'écrire  $(Mg_{1-x-y}, Fe_x, Al_y)(Si_{1-y}Al_y)O_3$ . Très récemment, les techniques de synthèse sous conditions extrêmes (120 GPa et 2 500 K) ont même conduit à une nouvelle phase appelée « post-pérovskite », qui fait actuellement l'objet de nombreuses études car elle pourrait expliquer la signature sismique de la couche D" du manteau terrestre [10].

En conclusion, les résultats des synthèses de matériaux géophysiques sous conditions extrêmes sont utilisés pour contraindre les modèles de structure, de composition chimique et plus généralement les modèles dynamiques de formation et d'évolution de notre planète. Il faut ajouter que ces

considérations sont également valables pour la planétologie en général et les synthèses sous HP-HT revêtent donc une grande importance scientifique dans ce domaine.

### Les matériaux à propriétés remarquables

Au-delà des domaines « naturels » des matériaux ultra-durs et des géomatériaux, il faut signaler que les synthèses sous conditions extrêmes permettent également d'accéder à de nombreux nouveaux matériaux dits « à propriétés remarquables ». Il est difficile d'en dresser ici un inventaire exhaustif tant la liste est riche et diversifiée. Citons les cuprates supraconducteurs à hautes températures critiques, largement étudiés. En effet, depuis plus de dix ans, de nombreux oxydes supraconducteurs ont été synthétisés sous hautes pressions et température, soit qu'il s'agisse effectivement de phases hautes pressions (qui sont métastables<sup>(2)</sup> et récupérables dans les conditions ambiantes : c'est le cas des cupro-carbonates, de (Sr,A)CuO<sub>2</sub>, de (Sr,K)BiO<sub>3</sub>, etc.), soit parce qu'il s'agit de la seule méthode permettant d'obtenir des échantillons de grande qualité (c'est le cas des cuprates de mercure [11]).

Récemment, la synthèse de nouveaux oxydes à structure pérovskite distordue (comme PrNiO<sub>3</sub> et CaFeO<sub>3</sub>), a pu être obtenue en conditions extrêmes sous forme de monocristaux de grande qualité, permettant des mesures physico-chimiques très précises et donc une meilleure compréhension de ces composés potentiellement très intéressants [12]. Citons également certains nouveaux composés multiferroïques, c'est-à-dire des matériaux où coexistent un ordre ferroélectrique et un ordre magnétique, comme par exemple BiMnO<sub>3</sub> qui s'obtient au-dessus de 4,5 GPa et 600 °C [12].

Dans le domaine des nouveaux matériaux énergétiques, il faut signaler qu'une nouvelle phase polymérique de CO vient d'être récemment synthétisée sous pression [13]. Des mesures calorimétriques ont démontré que ce nouveau matériau emmagasine une grande quantité d'énergie, ce qui le classe dans la catégorie très recherchée des matériaux à haute densité d'énergie (« high energy density materials », HEDM). Dans ce domaine, les composés que l'on cherche actuellement à synthétiser sous HP-HT sont constitués de systèmes moléculaires métastables alliant à la fois des liaisons chimiques très faibles, une forte densité et une faible masse atomique, ce qui permet d'emmagasiner une quantité maximale d'énergie dans une très faible masse. Les premières synthèses sont très encourageantes et démontrent la potentialité de plusieurs systèmes moléculaires simples sous hautes pressions et température pour l'élaboration de ces nouveaux matériaux énergétiques.

### Les méthodes expérimentales

La littérature propose une vaste gamme de moyens pour générer des conditions de hautes pressions statiques et de hautes températures : citons par exemple les « belts » – qui sont des dispositifs à joints compressibles extrudables et dont le nom provient justement de cette ceinture de différents matériaux entourant l'échantillon pour en optimiser la compression –, les systèmes multi-enclumes, ou encore les cellules à enclumes de diamant. Chacun de ces dispositifs se caractérise par un domaine de pression et de température qui lui est propre et par un large éventail de méthodes physiques d'investigation associées. Pour les études universitaires de synthèse sous HP-HT, les systèmes de génération de pres-

sion privilégiés sont la cellule à enclumes de diamant (CED) et les presses multi-enclumes. À ces techniques classiques s'ajoutent deux méthodes complémentaires de plus en plus utilisées : les ondes de chocs, qui soumettent les réactifs à des pressions dynamiques très élevées, et les « expériences numériques », qui simulent et prédisent les propriétés éventuelles de phases pouvant être synthétisées sous conditions extrêmes. L'annexe I\* expose les principes de ces différentes méthodes.

### Pourquoi étudier ces synthèses HP-HT *in situ* par diffraction X ?

La démarche classique des études de synthèses sous conditions extrêmes a longtemps consisté à porter les réactifs à un point précis du diagramme pression-température (P,T), en général selon un trajet bien établi (*i.e.* en augmentant d'abord la pression puis la température), à attendre un certain temps, de quelques minutes à plusieurs jours, à relâcher ensuite les contraintes pression et température selon le même trajet inverse, pour finalement récupérer l'échantillon à l'ambiante et le caractériser « post mortem ». Si une telle démarche scientifique a permis des avancées notables dans ce domaine, il est évident qu'elle présente de sérieux inconvénients et de sévères limitations. C'est pourquoi nous avons choisi de développer depuis dix ans une approche tout à fait originale et novatrice : étudier ces synthèses sous conditions extrêmes *in situ* par diffraction X sous rayonnement synchrotron. En effet, seules des études *in situ* permettent d'aborder les problèmes dans toute leur complexité et d'appréhender la connaissance des mécanismes et de la cinétique de formation ou de transformation des phases.

Étudier de telles synthèses signifie en pratique explorer l'espace des paramètres de synthèse à quatre dimensions (pression P, température T, composition des réactifs c, temps t). Or, les études *in situ* permettent pour chaque expérience de sonder trois dimensions de cette espace (*i.e.* P, T et t) tandis que les études « classiques », par trempe, n'explorent pour chaque expérience qu'un seul point de cet espace à quatre dimensions, avec l'hypothèse – souvent – contestable que l'échantillon récupéré ne subit pas de modification lors du retour à l'ambiante, ce qui est le plus souvent faux car nombre de phases HP-HT ne sont pas aisément récupérables. Ainsi, il n'est pas rare d'obtenir lors d'études classiques *ex situ* des mélanges de phases difficiles à interpréter, d'autant que l'application des hautes pressions et températures conduit souvent à de fortes orientations préférentielles des échantillons multiphasés produits.

À l'inverse, la méthode *in situ* par diffraction X présente de nombreux avantages. Elle permet ainsi de :

- suivre en temps réel l'évolution structurale des réactifs ;
- identifier les phases intermédiaires ;
- comprendre les mécanismes réactionnels (s'il s'agit d'une synthèse en solution ou d'une réaction solide-solide, martensitique<sup>(3)</sup> ou reconstructive, etc.) ;
- déterminer des diagrammes de phases binaires très précisément sous hautes pressions ;
- parfois même étudier par diffraction X l'ordre local des solutions sous conditions extrêmes (lorsque la synthèse a lieu en solution) et l'évolution de la solubilité des réactifs dans un solvant donné ;
- évaluer les paramètres cinétiques (*i.e.* établir des taux de nucléation, de croissance, des énergies d'activation, etc.), et

comprendre, à partir d'eux, les facteurs limitatifs liés à une synthèse thermodynamiquement possible ;  
 - optimiser les voies thermodynamiques de synthèse (i.e. réduire les conditions (P,T) nécessaires) ;  
 - déterminer les meilleurs trajets (P,T) pour obtenir à l'ambiante la phase HP-HT synthétisée (il est bien connu par exemple que dans le cas de la glace, récupérer une phase HP dans les conditions de pression ambiante peut signifier suivre un trajet très complexe à travers l'espace P, T).

Ces différents points seront illustrés ci-après avec quelques-unes de nos récentes études. Il faut auparavant remarquer que ces dernières impliquent la maîtrise d'une technologie « gros volume » HP-HT très originale, et l'effort dans ce domaine est donc primordial, tant du point de vue des techniques de génération des conditions extrêmes qu'il faut mettre au point, que de leur adaptation sur les lignes de diffraction d'un synchrotron. Ces travaux d'instrumentation ne sauraient être négligés et constituent une part importante de cette activité de recherche car ils en conditionnent la qualité et les possibilités d'études. C'est pourquoi nous

présentons ci-après notre nouveau système de presse multi-enclumes portable qui permet des études de synthèses *in situ* par diffraction X en dispersion angulaire jusqu'à 20 GPa et 2 500 K sur la ligne ID27 de l'ESRF.

## Comment étudier ces synthèses HP-HT *in situ* par diffraction X ?

### La nouvelle presse multi-enclumes portable Paris-Edimbourg/T-cup

Jusqu'à nos récents développements, il n'était pas possible, du moins en Europe, de mener des études *in situ* de synthèse en gros volume sous très hautes pressions et températures (typiquement au-delà de 10 GPa et jusqu'à 2 500 K) en diffraction X. Seules les stations de diffraction F21 du synchrotron Hasylab (à Hambourg) et de la ligne 16.4 du synchrotron de Daresbury en Angleterre permettaient ce type d'étude (avec des presses

### Le système couplé PE/T-cup

La PE V7 est une presse miniature de type piston-cylindre dont la force maximale générée est de 4,5 méga-newtons. Le système T-cup est un modèle multi-enclumes à deux étages (système 6-8), développé originellement aux États-Unis sur des presses de plusieurs tonnes. Le premier étage consiste en six pièces sphéroïdales en acier dur, réalisées de telle façon qu'une fois assemblées, elles laissent un vide cubique en leur centre. Cet espace permet la mise en place du second étage qui est constitué de huit cubes de 10 mm d'arête (six en nitrure de bore cubique, très dur et transparent aux rayons X, et deux en carbure de tungstène CW pour le passage du courant électrique), tronqués chacun sur une de leurs arêtes. Une fois assemblées, les huit faces triangulaires résultant des huit cubes tronqués forment un vide octaédrique de plusieurs mm<sup>3</sup> qui loge un octaèdre en bore/époxy où s'insèrent l'échantillon et son environnement. Pour une meilleure efficacité de la compression, des joints en pyrophyllite (une céramique naturelle, largement utilisée dans de nombreuses technologies hautes pressions) ou en téflon sont également collés sur les cubes, le long de la troncature (figure 2). La force, générée par la presse PE V7 à l'aide d'un compresseur hydraulique extrêmement précis, réduit les distances entre les enclumes du

premier étage et donc entre les huit cubes du second, ce qui diminue le volume octaédrique du joint, tout en évitant son extrusion, et génère ainsi une pression quasi hydrostatique [15].

#### L'environnement de l'échantillon

L'octaèdre en bore/époxy est percé en son centre d'un trou de 2 mm de diamètre où viennent se loger l'échantillon et son environnement. Ce dernier est visible sur la figure 3. Un four tubulaire, réalisé à l'aide d'une feuille de rhénium de 25 microns, occupe la place centrale de l'octaèdre. À l'intérieur du four, on glisse l'échantillon en poudre compacté, entouré d'une capsule d'oxyde de magnésium ou de nitrure de bore hexagonal (servant d'isolant électrique et chimique ainsi que de calibrant de pression pour les expériences de diffraction X). Dans certaines expériences, une capsule métallique en platine ou en or peut également être ajoutée pour éviter d'éventuelles réactions chimiques. De chaque côté, on ferme le trou par une rondelle de molybdène (Mo) et des contacts électriques qui touchent les cubes en CW. Pour assurer une meilleure isolation thermique de l'ensemble, une céramique est placée à l'intérieur de ces contacts en acier inoxydable. Le passage contrôlé d'un courant électrique à travers l'enclume du premier étage (à l'aide d'une alimentation régulée), des contacts électriques, du molybdène, puis du four en rhénium, permet donc de chauffer l'échantillon par effet Joule. Ce dispositif est décrit en détail dans la référence [15].

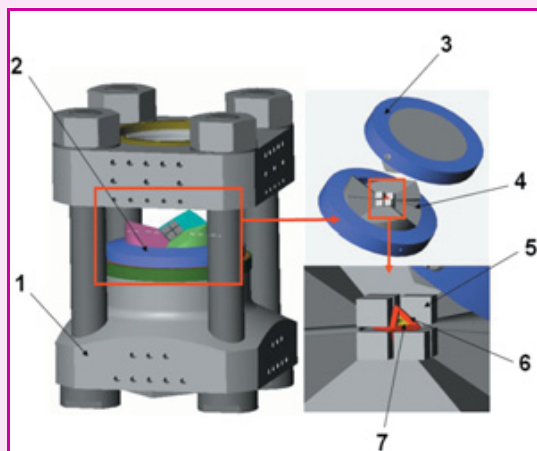


Figure 2 - Schéma de principe de notre dispositif Paris-Edimbourg V7/T-cup avec le détail des enclumes du premier et du second étage : 1 : presse Paris-Edimbourg ; 2 : système multi-enclumes « T-cup » ; 3 : anneau de renforcement ; 4 : enclumes du premier étage ; 5 : enclumes du second étage (huit cubes tronqués) ; 6 : joint en pyrophyllite ou en téflon ; 7 : octaèdre en bore/époxy.

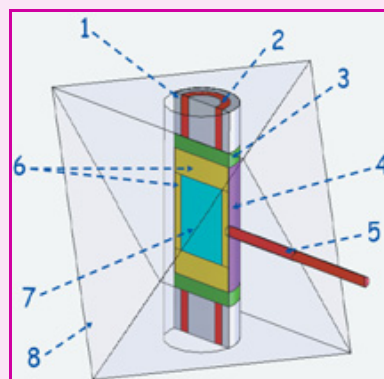


Figure 3 - Environnement de l'échantillon : 1) céramique isolante ; 2) contact électrique ; 3) disque de molybdène ; 4) four en rhénium ; 5) thermocouple coaxial platine-rhodium (30 %)/platine-rhodium (6 %) ; 6) capsule (MgO ou h-BN) ; 7) échantillon ; 8) octaèdre.

encombrantes de plusieurs tonnes), mais ne pouvaient accéder qu'à des domaines (P,T) relativement restreints ( $P < 10$  GPa) et se limitaient à la diffraction X en dispersion d'énergie, interdisant donc toute étude cristallographique précise ou toute caractérisation des fluides sous conditions extrêmes. Le développement, dans notre laboratoire, de la presse miniature Paris-Edimbourg (PE) [14] et des dispositifs expérimentaux associés (profil d'enclumes, environnement de l'échantillon) a permis d'étendre à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble) ce type de mesure. Très récemment, nous avons même augmenté sensiblement les possibilités d'études en couplant une nouvelle presse compacte Paris-Edimbourg (PE) V7 (qui ne pèse que 90 kilos) à un système multi-enclumes T-cup : voir l'encadré.

### Adaptation de la presse multi-enclumes portable PE/T-cup

Notre nouvelle presse multi-enclumes ultra-compacte peut être installée en moins de deux heures sur la ligne de diffraction classique ID27 de l'ESRF et positionnée devant le faisceau à l'aide de moteurs x, y, z et d'une rotation  $\theta$  standards. Le faisceau X incident et diffracté par l'échantillon passe à travers des cônes de  $20^\circ$  usinés dans les enclumes du premier étage (le second étage en c-BN est transparent aux rayons X, ainsi que l'octaèdre en bore/époxy). Le signal de diffraction de l'échantillon est collimaté par des fentes de Sollers oscillantes spécialement optimisées pour la presse Paris-Edimbourg, positionnées par souci d'efficacité au plus près de l'échantillon et pénétrant donc dans les enclumes du second étage (figures 4 et 5). Celles-ci servent à éliminer le signal provenant de l'environnement complexe (joints, octaèdre, etc.) afin de n'enregistrer que le signal de diffraction de l'échantillon. Les données de diffraction sont enregistrées sur une plaque image ou un détecteur CCD. Ce montage permet donc des études extrêmement précises sous HP-HT (typiquement jusqu'à 20 GPa et 2 500 K en routine) sur des synthèses *in situ* par diffraction X en

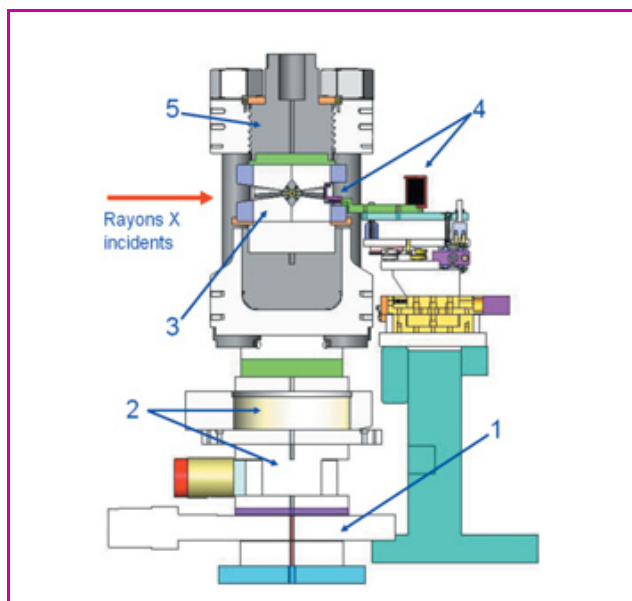


Figure 4 - Schéma de notre dispositif expérimental sur la ligne ID27 de l'ESRF.  
1 : moteur de rotation  $\theta$  ; 2 : moteurs micrométriques x, y et z ; 3 : module T-cup ; 4 : fentes de Sollers ; 5 : presse Paris-Edimbourg V7.

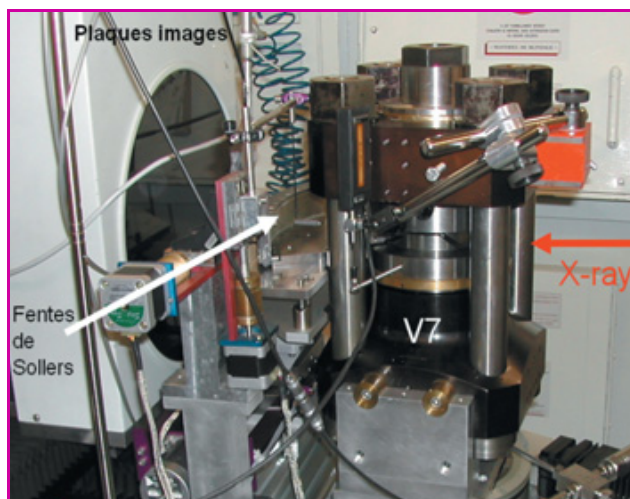


Figure 5 - Vue du dispositif expérimental PE V7/T-cup et de son système de fentes de Sollers sur la station de diffraction ID27 de l'ESRF. Le faisceau vient de la droite et la plaque image utilisée pour la détection des spectres est visible sur la gauche.

dispersion angulaire. La qualité des spectres autorise des affinements de Rietveld très précis sur les structures observées sous conditions extrêmes, ainsi que l'étude de phases liquides ou des solutions. Le temps de pose d'un spectre de diffraction est typiquement de l'ordre de la minute, ce qui permet donc également de nombreuses études de cinétique.

### Quelques exemples d'études *in situ* récentes

Pour illustrer les différents avantages qu'offrent les études *in situ* par diffraction X dans le domaine des synthèses de matériaux sous conditions extrêmes, nous présentons ci-après quelques exemples tirés de nos expériences récentes.

#### Mieux comprendre les processus de synthèse : le cas de c-BN

Par ses propriétés physico-chimiques exceptionnelles (stabilité thermique élevée, possibilité d'être dopé n ou p, grande résistance à toutes les agressions chimiques...), le c-BN, qui est aussi le plus léger des semi-conducteurs III-V, est préféré au diamant pour plusieurs applications existantes ou potentielles : usinage des métaux trempés, outil de coupe pour les alliages ferreux, fabrication de composants microélectroniques fonctionnant en environnement agressif (chimique et thermique). Cependant, l'un des problèmes pour l'étude et l'utilisation de c-BN est sa cristallogenèse : en effet, bien que c-BN soit prévu être stable à l'ambiante, sa synthèse n'est en pratique jamais observée sans l'application de hautes pression et température. Une possibilité pour réduire les effets cinétiques est de réaliser la synthèse solvothermale de c-BN au sein d'un fluide nitrurant à l'état supercritique ( $P > P_c$ ,  $T > T_c$ ). Ainsi, depuis quinze ans, de nombreuses publications se sont attachées à rendre compte de la cristallisation de c-BN à partir de solutions d'ammonia ou d'hydrazine. Cela dit, tous ces travaux furent réalisés par trempe, sans caractérisation *in situ*, ce qui restreint considérablement la compréhension des phénomènes.

À l'inverse, notre étude *in situ* par diffraction X a permis de mieux comprendre cette synthèse car elle a mis en relief de nombreux phénomènes physico-chimiques intéressants [16-17] :

- la solubilité de h-BN dans le NH<sub>3</sub> supercritrique s'accroît lorsque la pression augmente ;
- la dissolution de h-BN dans le NH<sub>3</sub> supercritrique s'accompagne d'une chute de la pression dans le système, correspondant donc à une baisse de volume. Cet élément souligne qu'il existe une forte interaction entre le BN dissous et le fluide supercritrique, entraînant la formation de la solution associée ;
- l'étude de la solution BN-NH<sub>3</sub> par diffraction X sous HP-HT a révélé que la cristallisation de c-BN était précédée (ou accompagnée) par la disparition de l'ordre à courte distance dans la solution, révélatrice sans doute d'une décomposition de la solution BN-NH<sub>3</sub>. La *figure 6* représente la fonction de distribution radiale de la solution à différentes températures ;
- l'interprétation des spectres de diffraction X de plusieurs concentrations de BN dans le NH<sub>3</sub> supercritrique nous a conduit à proposer le diagramme de phase présenté sur la *figure 7* qui est très similaire entre 2 et 4 GPa [17]. Les structures mises en évidence sont non seulement le BN cubique et le NH<sub>3</sub>, mais aussi des composés mixtes (BN)<sub>i</sub>-NH<sub>3</sub> que l'on appelle des composés « intercalés ». Il faut souligner que ces composés ne sont pas récupérables à l'ambiante et étaient donc invisibles pour les études classiques par trempe.

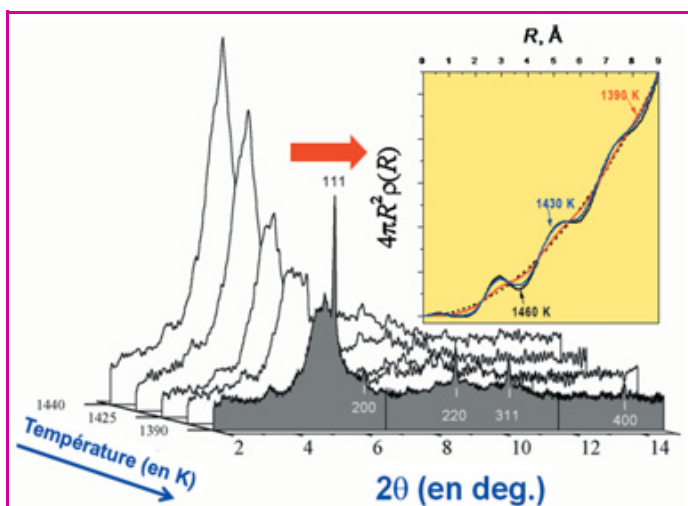


Figure 6 - Spectres de diffraction X en dispersion angulaire à 2,1 GPa au refroidissement d'une solution BN/NH<sub>3</sub> avec l'apparition soudaine des raies de diffraction de c-BN.

Dans la partie droite : fonctions de distribution radiale de cette solution aux différentes températures (à 2,1 GPa) montrant la disparition de l'ordre local juste avant la cristallisation de c-BN.

### Trouver des voies thermodynamiques plus douces pour la synthèse : le cas de c-BN

Un aspect « pratique » de l'étude mentionnée auparavant a été de trouver *in situ* une voie de synthèse pour c-BN dans des conditions thermodynamiques modérées, *i.e.* à 1,9 GPa et 1 390 K, ce qui constitue les conditions de synthèse sans catalyseurs les plus « douces » jamais observées. Un exemple de cristallisation de c-BN à partir de la solution à 2,1 GPa est visible sur la *figure 6*. À plus basse pression (*i.e.* 1,7 GPa), l'équilibre eutectique (liquide → (BN)<sub>i</sub>-NH<sub>3</sub> + c-BN)

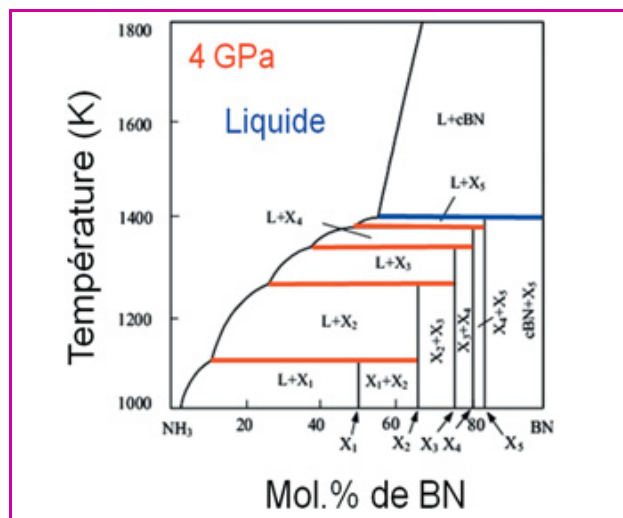


Figure 7 - Diagramme de phase binaire NH<sub>3</sub>-BN à 4 GPa déterminé par nos études *in situ* en diffraction X.

Les X<sub>i</sub> correspondent aux composés intercalés (BN)<sub>i</sub>-NH<sub>3</sub>. La position de la réaction péritectique indiquée ici en bleu a été trouvée expérimentalement, tandis que les intervalles de température entre les autres réactions péritectiques correspondant à la formation des degrés plus faibles d'intercalation (*i* < 5, indiqués ici en rouge) sont issus d'une analogie avec les caractéristiques bien connues des composés intercalés [17].

devient un équilibre eutectique métastable (liquide → (BN)<sub>i</sub>-NH<sub>3</sub> + h-BN), dans lequel la phase métastable h-BN intervient à la place de la phase thermodynamiquement stable c-BN. Ce dernier point s'explique par la prédominante nucléation de h-BN à basse pression, selon les principes d'Ostwald et d'Ostwald-Völmer [16-17].

### Comprendre les cinétiques et les effets limitatifs : le cas de c-BN

En comparant la synthèse « spontanée » des deux composés isoélectroniques que sont le diamant et le c-BN, on se rend compte que les deux systèmes sont très différents. En effet, pour le carbone, la zone de cristallisation du diamant est limitée dans le plan (P,T) à droite par la ligne d'équilibre graphite/diamant et sur la gauche par la courbe de fusion de l'eutectique dans le système de synthèse graphite-métal. Pour le nitrure de bore, si la ligne basse température est effectivement définie par la courbe de fusion du solvant en contact avec BN, la ligne haute température est, elle, décalée de plusieurs centaines de degrés de la ligne d'équilibre et sous un certain palier de pression, la cristallisation spontanée de c-BN n'est jamais observée.

Pour comprendre cette différence, plusieurs études *in situ* par diffraction X sur la cinétique associée à plusieurs systèmes de synthèse de c-BN ont été effectuées [18] et les données ont été ajustées à partir d'un modèle cinétique simple. Ce modèle a permis de prouver que l'utilisation d'un solvant supercritrique permet certes de baisser considérablement la barrière d'activation, mais que les coefficients cinétiques pour la cristallisation de c-BN restent de deux à trois ordres de grandeur plus faibles que ceux relatifs à la cristallisation du diamant en solution. Ces facteurs rendent nécessaire une très grande supersaturation de la solution pour que la nucléation puisse avoir lieu à un taux acceptable. En conséquence, la ligne haute température de la cristallisation de c-BN est à une distance considérable de la ligne d'équilibre h-BN-c-BN, tandis que pour le diamant, le décalage n'excède pas

habituellement une dizaine de degrés. Comme la dépendance en pression du taux de nucléation est exponentielle, à des pressions plus faibles qu'un certain palier de pression, le taux de nucléation devient négligeable. Sous ce palier, la croissance est certes possible (avec une cinétique très lente néanmoins), mais la nucléation est impossible. Une telle compréhension de ces phénomènes n'était évidemment possible que grâce à ces études *in situ*.

### Comprendre les mécanismes de synthèse inexpliqués en ex situ : le cas de w-AIN/c-BN

Dans le cas d'une nouvelle fois de la synthèse de c-BN, plusieurs études classiques *ex situ* soulignaient le rôle singulier joué par le nitrure d'aluminium qui permettait de baisser les conditions thermodynamiques de synthèse du BN cubique. Or, la transition directe solide-solide h-BN  $\rightarrow$  c-BN n'a habituellement lieu qu'à des pressions supérieures à 8 GPa, et l'absence apparente de liquide dans les conditions mentionnées (entre 0 et 7 GPa et entre 300 et 2 000 K) ne permettait aucune synthèse de type solvothermale, ce qui laissait inexplicite cette décroissance du palier de pression pour la synthèse de c-BN sous HP-HT en présence de w-AIN. Notre étude, réalisée par diffraction synchrotron en dispersion angulaire sur la ligne ID27 (ESRF), a permis très récemment d'obtenir des données cristallographiques de très haute qualité. Elle a conduit en particulier aux résultats suivants :

- absence totale de phase liquide et de domaines d'existence de composés ternaires (Al-B-N) dans l'espace (P,T) exploré (0-8 GPa, 300-2 000 K), contrairement à ce qui avait été suggéré dans la littérature ;
- notre étude a également confirmé la décroissance très nette du palier de pression de la transition directe solide-solide de h-BN vers c-BN. Nous avons par ailleurs tenté de comprendre cet effet inexpliqué. Une première hypothèse suggérait un mécanisme de croissance épitaxiale de c-BN sur les cristaux de w-AIN, mais étant donné la faible mobilité des atomes B et N dans une phase solide à ces pressions et températures, cette hypothèse a été écartée. De plus, la croissance épitaxiale d'un nitrure de bore dense sur du nitrure d'aluminium (wurtzite) se traduirait plus volontiers par la formation de BN wurtzite et non de BN cubique. En réalité, nous sommes parvenus à expliquer cet effet par de simples et récentes théories thermomécaniques des transitions de phase. Ainsi, dans le cadre d'une approche « stress induced phase transformation model » (SIPT model), cette décroissance se comprend aisément et peut se chiffrer très précisément par la connaissance des propriétés thermomécaniques de h-BN, c-BN et w-AIN. La concordance entre la valeur théorique trouvée pour cette décroissance du palier de pression et nos mesures à l'ESRF est remarquable et nous a conduit non seulement à valider le modèle théorique utilisé, mais aussi à expliquer clairement cet effet, inexpliqué jusqu'alors.

### Confirmer ou infirmer des synthèses ex situ : le cas de B<sub>6</sub>N

Très récemment, a été annoncée dans la littérature la synthèse à l'état solide d'un nouveau composé azoté du bore B<sub>6</sub>N par réaction chimique solide-solide entre le bore- $\beta$  et le nitrure de bore hexagonal sous HP-HT. Cependant, une analyse critique des résultats publiés démontrait que les

preuves de la formation de ce nouveau composé azoté du bore ayant une structure similaire à B<sub>6</sub>O étaient en définitive peu concluantes. Les études avaient été uniquement réalisées par trempe avec pour seule justification sur la nature des composés produits de rapides caractérisations post-mortem par diffraction X en laboratoire. À l'inverse, nous avons décidé d'étudier *in situ* l'interaction entre le h-BN et le bore aux mêmes conditions de pression et température reportées en utilisant la diffraction de rayons X avec le rayonnement synchrotron. Or, aucune formation d'une nouvelle phase n'a pu être observée. Dans le même temps, le traitement HP-HT a eu comme conséquence une forte orientation préférentielle des cristallites de bore au retour à l'ambiante. Ceci conduit à l'augmentation de quelques raies faibles du bore qui pourraient être incorrectement attribuées à la formation d'une nouvelle phase lors d'une caractérisation post mortem. Ce travail nous a donc permis d'apporter un démenti à cette étude *ex situ* sur la synthèse à l'état solide de B<sub>6</sub>N [19].

### Synthétiser de nouveaux matériaux stratégiques grâce à des études in situ

Récemment, un certain nombre de phases graphitiques BC<sub>x</sub> ont pu être synthétisées par dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Il semblait intéressant d'étudier *in situ* ces nouveaux composés sous HP-HT afin de les faire transiter éventuellement vers de nouvelles phases cubiques, de structure diamant. Ainsi par exemple, un traitement thermobarique de BC<sub>5</sub> turbostratique permet d'obtenir une nouvelle phase diamant dans une très faible région (P,T) du diagramme de phase, c'est-à-dire entre 20 et 25 GPa et entre 2 200 et 2 400 K (une zone quasi impossible à trouver par des études *ex situ*). L'échantillon (monophasique) est récupérable à l'ambiante et a donc pu être parfaitement caractérisé, notamment par diffraction X. Sa structure est cubique, diamant, avec le bore aléatoirement distribué sur les sites du carbone. L'échantillon de BC<sub>5</sub> cubique synthétisé a été caractérisé à l'aide de nombreuses techniques expérimentales (microscopie électronique, spectroscopie EELS, diffusion Brillouin et Raman, micro-et nanoindentation, analyse thermique, SQUID, etc). Ses propriétés physico-chimiques sont remarquables. Sa nanodureté (78 GPa) est certes légèrement inférieure à celle du diamant monocristallin, mais bien supérieure à celle du c-BN (55 GPa), tandis que sa stabilité thermique (et chimique) est très supérieure à celle du diamant (de 400 à 500 K supérieure). Sa résistance à la rupture est, elle aussi, exceptionnelle (bien supérieure à celle du c-BN ou du diamant). C'est également un semi-conducteur qui serait même supraconducteur selon une récente étude théorique [20] qui prévoit une température critique de 43 K pour ce composé. Toutes ces propriétés font donc de c-BC<sub>5</sub> un matériau exceptionnel, ouvrant des opportunités uniques pour son application dans l'industrie. Nous avons du reste déposé un brevet international sur ce composé [21].

### Conclusions et perspectives

Les études *in situ* par diffraction X des synthèses sous conditions extrêmes permettent d'aborder les problèmes dans toute leur complexité et d'appréhender la connaissance des mécanismes et de la cinétique de formation ou de transformation des phases. Elles offrent une méthode inégalée pour comprendre, améliorer et optimiser ces synthèses.

Le nouveau dispositif expérimental que nous venons de développer (décrit précédemment) permet aujourd'hui les études par diffraction X en dispersion angulaire jusqu'à 20 GPa et 2 500 K, un domaine qui ouvre un champ d'investigation remarquable pour le futur. Ce nouveau dispositif permet d'obtenir des données cristallographiques de très grande qualité sous conditions extrêmes, autorisant les affinements de structure ou même la caractérisation des solutions. Cette nouvelle technologie ouvre ainsi de très nombreuses possibilités pour ce domaine de recherche : il est ainsi possible de s'intéresser à des systèmes cristallographiques plus complexes, comme par exemple celui des composés à fermions<sup>(4)</sup> fortement corrélés. Notre développement technique et méthodologique pourrait ainsi permettre, dans un futur proche, des synthèses ciblées où seront maîtrisées des propriétés telles que la dureté alliée à la stabilité thermique et chimique ; les phénomènes d'ordre de charge, spin et orbital ; la supraconductivité non conventionnelle.

Il est évidemment nécessaire de poursuivre les développements technologiques pour ouvrir de nouvelles possibilités dans ce domaine. Ainsi, une nouvelle presse Paris-Edimbourg originale vient d'être développée en collaboration avec l'Université de Cambridge où l'enclume supérieure peut, sous pression, tourner (tandis que l'enclume inférieure reste fixe), ajoutant donc une contrainte additionnelle non hydrostatique. Cela conduit évidemment à d'importantes déformations plastiques de l'échantillon. Il serait très utile de coupler cette presse au rayonnement synchrotron pour faire des études de chimie mécanique. Il est en effet bien connu que l'ajout d'une contrainte non hydrostatique sous pression conduit à plusieurs phénomènes physico-chimiques très intéressants : tout d'abord une réduction significative (d'un facteur 3 à 10) de la pression de transition pour certaine transition de phase, la synthèse de nouvelles phases qui ne peuvent être produites sous conditions hydrostatiques (par exemple plusieurs phases de C<sub>60</sub>), ou encore de nouvelles réactions chimiques sous HP-HT (ce que l'on appelle les « shear-induced metallization, polymerisation and/or oxidation »). D'autre part, une transition de phase réversible (sous conditions hydrostatiques) peut devenir irréversible dans ces conditions et le degré de non-hydrostaticité peut ainsi se substituer au temps pour contrôler la cinétique d'une synthèse. Bref, de nouveaux outils techniques et méthodologiques doivent être rapidement développés pour mener ces intéressantes études dans ce champ encore largement inexploré.

## Remerciements

Les auteurs dédient cet article à la mémoire de Jean-Michel Besson, qui fut l'un des premiers en France à comprendre l'intérêt des études *in situ* par diffraction X des synthèses sous conditions extrêmes, et remercie Gérard Hamel et Julien Philippe pour leur aide irremplaçable dans la conception, la préparation et le bon déroulement des expériences HP-HT sous rayonnement synchrotron.

Cette recherche est soutenue par la « Mission Ressources et Compétences Technologiques » du CNRS, par le réseau Hautes Pressions, ainsi que par l'Agence Nationale de la Recherche (contrat n° NT05-3\_42601).

## Notes et références

\* **Annexe** : le complément à cet article est téléchargeable librement (format pdf) sur le site [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org), page liée à l'article.

(1) **Abiogénique** : signifie « qui ne soit pas issu de la vie », c'est-à-dire qui ne provienne pas d'une source biologique.

- (2) **Métastabilité** : capacité pour un état d'être stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement.
- (3) La transition **martensique** est une transition de phase du premier ordre displacive à l'état solide : les déplacements des atomes sont faibles et se produisent par des mouvements corrélés d'atomes dans la maille.
- (4) Les **fermions** constituent, avec le boson, l'une des deux grandes familles de particules élémentaires.
- [1] Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H., Man-made diamonds, *Nature*, **1955**, 176, p. 51.
- [2] Demazeau G., *La Pression : un Outil pour les Sciences*, J.C. Chervin, J. Peyronneau (eds), CNRS Éditions, Paris, **2003**.
- [3] Wentorf R.H., Cubic form of boron nitride, *J. Chem. Phys.*, **1957**, 26, p. 956.
- [4] Solozhenko V.L., Gregoryanz E., Synthesis of superhard materials, *Materials today*, **2005**, 8, p. 44 (et références incluses).
- [5] Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.A., Swamy V., Muscat J., Harrison N.M., Ahuja R., Holm B., Johansson B., Materials science: the hardest known oxide, *Nature*, **2001**, 410, p. 653.
- [6] Zerr A., Miede G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Fuess H., Kroll P., Boehler R., Synthesis of cubic silicon nitride, *Nature*, **1999**, 400, p. 340.
- [7] Zerr A., Miede G., Riedel R., Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub> structure, *Nature Materials*, **2003**, 2, p. 185.
- [8] Irifune T., Ayako Kurio A., Shizue Sakamoto S., Toru Inoue T., Hitoshi Sumiya H., Materials: ultrahard polycrystalline diamond from graphite, *Nature*, **2003**, 421, p. 599.
- [9] Liu L.G., Silicate perovskite from phase transformations of pyrope-garnet at high pressure and temperature, *Geophysical Research Letters*, **1974**, 1, p. 277.
- [10] Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y., Post-perovskite phase transition in MgSiO<sub>3</sub>, *Science*, **2003**, 304, p. 855.
- [11] Toulemonde P., Nouveaux oxydes supraconducteurs : la famille des cuprates à double couche de mercure, thèse de doctorat, Université de Grenoble 1, **2000**.
- [12] Azuma M., Saito T., Ishiwata S., Yamada Y., Kohsaka Y., Takagi H., Takano M., Single crystal growth of transition metal oxides at high pressures of several GPa, *Physica C*, **2003**, 392-396, p. 22.
- [13] Lipp M.J., Evans W.J., Baer B., Yoo C.S., High-energy-density extended CO solid, *Nature Materials*, **2005**, 4, p. 211.
- [14] Besson J.M., Nelmes R.J., Hamel G., Loveday J.S., Weill G., Hull S., Neutron powder diffraction above 10 GPa, *Physica B*, **1992**, 180-181, p. 907.
- [15] Le Godec Y., Hamel G., Martinez-Garcia D., Hammouda T., Solozhenko V.L., Klotz S., Compact multi-anvil device for in situ studies at high pressure and temperature, *High Pressure Research*, **2005**, 25, p. 243.
- [16] Le Godec Y., Étude sous hautes pression et température du nitrure de bore, thèse de doctorat, Université de Paris VII, **1999**.
- [17] Solozhenko V.L., Le Godec Y., Klotz S., Mezouar M., Turkevich V.Z., Besson J.M., In situ studies of boron nitride crystallization from BN solutions in supercritical N-H fluid at high pressures and temperatures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, 4, p. 5386.
- [18] Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Novikov N.V., Petit J.P., On the cubic boron nitride crystallization in fluid systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, p. 3900.
- [19] Solozhenko V.L., Le Godec Y., Kurakevich O.O., Solid-state synthesis of boron subnitride, B<sub>6</sub>N: myth or reality?, *C. R. Chim.*, **2006**, 9, p. 1472.
- [20] Calandra M., Mauri F., High T<sub>c</sub> superconductivity in superhard diamond-like BC<sub>5</sub>, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 016401.
- [21] « Découverte d'un nouveau matériau ultra-dur : BC<sub>5</sub> cubique », brevet INPI 07 02637, déposé le 11 avril **2007**.



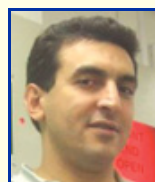
Y. Le Godec



S. Klotz



V. Solozhenko



M. Mezouar

**Yann Le Godec** est chargé de recherche et **Stefan Klotz** directeur de recherche à l'IMPMC, Université Pierre et Marie Curie<sup>1</sup>.

**Vladimir Solozhenko** est directeur de recherche au LPMTM, Université Paris Nord<sup>2</sup>.

**Mohamed Mezouar** est responsable de la ligne ID27 à l'ESRF Grenoble<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> IMPMC, Université Pierre et Marie Curie, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris. Courriels : [yann.legodec@impmc.jussieu.fr](mailto:yann.legodec@impmc.jussieu.fr) ; [stefan.klotz@impmc.jussieu.fr](mailto:stefan.klotz@impmc.jussieu.fr)

<sup>2</sup> LPMTM-CNRS, Université Paris Nord, 99 avenue J.-B. Clément, 93430 Villetaneuse. Courriel : [vl@lpmtm.univ-paris13.fr](mailto:vl@lpmtm.univ-paris13.fr)

<sup>3</sup> ESRF, BP 220, 38000 Grenoble. Courriel : [mezouar@esrf.fr](mailto:mezouar@esrf.fr)