

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux,  
Mécanique, Energétique et Aéronautique

Mémoire de Thèse

Pour obtenir le grade de

## **Docteur de l'Université de Limoges**

*Spécialité* : Milieux denses, matériaux et composants matériaux céramiques

Présentée et soutenue par

**Sirine CHEHAIDI**

le 20 Janvier 2010

### **Nanopoudres multiéléments SiCNYO par spray-pyrolyse : synthèse et comportement thermique**

Thèse dirigée par Alexandre MAITRE

Co-direction: Sylvie Foucaud

**JURY :**

**Rapporteurs :** **Mme Catherine BESSADA** : Directeur de Recherches  
*CEMHTI*, Orléans  
**M. David CORNU** : Professeur  
*IEM*, Ecole Nationale Supérieure de Chimie Montpellier

**Examineurs :** **Mlle Cécile PAGNOUX**, Professeur  
*SPCTS*, ENSCI Limoges  
**M. Vincent SALLES**, Maître de conférences  
*LMI*, Université Claude Bernard Lyon 1  
**M. Alexandre MAITRE**, Professeur,  
*SPCTS*, Université de Limoges  
**Mme Sylvie FOUCAUD**, Maître de Conférences,  
*SPCTS*, Université de Limoges

**Invité :** **M. Yann LECONTE**, Ingénieur CEA  
*CEA DSM/IRAMIS/SPAM*, Laboratoire François Perrin, Saclay



*Je dédie ce mémoire :*

*A mes chers parents, pour leur soutien et leur amour inconditionnel ;*

*A mes frères et Sœurs (Said, Samar, Samer, Mohammad, Omar et mon petit ange Sarah);*

*Et à tous ceux qui me sont chers et sans qui, rien n'aurait été possible.*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) à la Faculté des Sciences et Technique de l'Université de Limoges. Je tiens à remercier Monsieur Thierry CHARTIER, responsable du laboratoire et directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli et permis d'accomplir ce travail. Je remercie également la Région Limousin pour le support financier qui m'a permis de réaliser les travaux de recherche.

Je voudrais remercier avec gratitude Madame Cécile PAGNOUX, Professeur d'Université au SPCTS qui m'a fait l'honneur de présider le jury lors de ma soutenance. Que Monsieur le professeur David CORNU et Madame Catherine BESSADA soient remerciés pour avoir accepté de juger ce travail. J'adresse également mes remerciements à Messieurs Yann LECONTE et Vincent SALLES qui ont fait partie du jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Madame Sylvie FOUCAUD Maître de conférences au SPCTS et Monsieur Alexandre MAITRE, professeur d'Université de Limoges qui m'ont encadrée durant toute la période de ma thèse. Je les remercie pour leur esprit ouvert, leurs conseils fructueux et avisés, et surtout leur disponibilité et leur apport scientifique.

Que Monsieur le professeur Paul GOURSAT soit assuré de ma profonde reconnaissance pour avoir enrichi ce travail par ses précieux conseils ainsi que pour le temps consacré pour finir la thèse dans de bonnes conditions.

C'est avec beaucoup de plaisir que j'associe à ces remerciements Monsieur Daniel TETARD, ingénieur de recherche et en retraite depuis peu. Je le remercie pour sa patience et pour la qualité de ses conseils.

Je ne saurais oublier Monsieur Robert GRANET, pour son aide précieuse dans la partie organique, Messieurs Yves CHAMPAVIER (Limoges), Aydar RAKHMATULLIN (Orléans) et Pierre FLORIAN (Orléans) pour leurs efforts ainsi que l'intérêt qu'ils ont porté à l'étude des spectres RMN.

Je voudrais également remercier Madame le professeur Thérèse MERLE et Madame Maggy COLAS, Chargée de Recherche au CNRS pour les études complémentaires en Raman et en Infra-Rouge ainsi que Messieurs Bernard SOULESTIN, ingénieur de recherche, CNRS, Gilles TROLLIARD, Professeur d'Université de Limoges et Pierre CARLES ingénieur de recherche pour leur contribution en microscopie électronique en transmission et à balayage.

Je n'aurai pas pu mener à bien la partie expérimentale de cette étude sans l'aide technique de Monsieur Etienne LABORDE, ingénieur d'étude à l'Université de Limoges, notamment dans la maintenance du montage de pyrolyse et les analyses thermogravimétriques. Parmi le personnel technique, je tiens à remercier également Mesdames Solange DEGOT et Sandra BLANCHET.

La sérénité et le bon travail n'ont pas pu être accomplis sans une ambiance amicale assurée par une équipe dynamique :

Je commence avec la blonde souriante Nathalie DOUARD, avec qui j'ai passé des moments agréables entre le laboratoire du SPCTS, les séances de Yoga jusqu'aux exercices de

Fitness. Je ne pourrais pas oublier Rémy BOULESTEIX qui a été toujours présent pour me soutenir avec ses conseils et ses connaissances dans le domaine du frittage et du coulage, ainsi que celles avec qui j'ai partagé le bureau : Petra, Hiva et Sabrina.

Loin du boulot, des mécanismes et des interprétations scientifiques je tiens à remercier sincèrement Sylvie qui a pu être durant ces trois années une chef dure et ferme aux moments des réunions, alors qu'elle était une amie qui m'a gentiment accompagnée dans ma vie quotidienne. Egalement mes sincères remerciements à Bernadette Talabot l'aimable, la souriante et l'adorable secrétaire du SPCTS. Vous allez « Vachement » me manquer.

Vincent SALLES ancien thésard du SPCTS, je le remercie pour son temps, son énergie, sa confiance et son encadrement durant ma première année de thèse. Je n'oublie pas non plus son côté humain, aimable, compréhensif et ouvert. Michael PALARD (Le Roux), l'ancien collègue du bureau, je l'ai toujours considéré comme un mentor, je ne l'oublierai jamais.

La liste n'est jamais complète, je remercie Eric CHAMPION, Professeur d'Université de Limoges et directeur du laboratoire, Chantal DAMIA, Maître de conférences au SPCTS (toujours bien motivée, souriante et sage), Fabrice Rossignol et Emilie BECHADE.

Je n'oublierais pas Mathieu GENDRE que j'ai appris à connaître et à apprécier, au cours des moments agréables que nous avons passés ensemble, que ce soit en Italie, Tarbes ou Avignon. Aussi, je n'oublierai pas Christine BOURGEL, chez qui j'ai apprécié le sourire qui cache la peine, tu m'as montré, Christine, un bon exemple des femmes fortes et puissantes. Je remercie également Martine et Mickael LANIQUE pour les très bons moments passés chez eux.

Parmi les amis qui ont pris le temps de partager mes joies et mes peines je n'oublierai jamais l'italien Guillaume DI VITA (ou le Murphy) : les longues discussions téléphoniques, MSN, les séances de Cinéma, les moments où tu étais pénible et nerveux seront pour moi de très bons souvenirs et des moments inoubliables. N'oublie pas mon ami que le monde se divise en deux catégories : ceux qui ont le pistolet chargé et ceux qui creusent. J'espère que tu feras partie des gens de la première catégorie.

De ceux qui n'ont pas été cités encore, je remercierai tous ceux qui j'ai croisés dans le couloir du SPCTS durant ces trois ans : Florent POLGE, Gaëtan MARTINET, Ludovic CHARPENTIER (for who I was a Technical Help !!!), Ahmed ESHARGHAWI, Marina SOUSTRE, Nicolas LORIE, Vincent DORCET, Isabelle JULIEN, Nefla BOUKHARRATA, Nabil BERKAINE, Marie BOUSQUET, Richard MAYET, Julie CORNETTE, David HAMANI, Guillaume LEVEQUE, Patricia PASCAUD, Mathieu DEBURE, Madjid HADIOUI, Anne-Elise LESCOFITT, Sébastien GOUDAL, Jérémy DAVID, Quentin LONNE, Stéphane VALETTE, Lucie NGUYEN et le japonais Keita SUGIURA.

Je remercie également Romain LUCAS (pour la relecture du manuscrit et les corrections des fautes d'orthographe) et je lui souhaite ainsi qu'à David PIZON, le nouveau thésard, une bonne continuation au sein du laboratoire.

Je remercie également mes oncles Riad, Sami et leurs familles qui m'ont soutenue familialement durant mon séjour en France. Enfin je n'oublierai pas Hanadi, Bassem et la meilleure de toutes les copines Safaa JAAM.





# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE .....	13
Chapitre I : Etude bibliographique .....	19
<b>I. CERAMIQUES NON-OXYDES.....</b>	<b>21</b>
I.1. Carbures .....	21
I.2. Nitrures.....	22
I.3. Systèmes Si/C/N et nanocomposites $Si_3N_4/SiC$ .....	24
<b>II. SYNTHÈSE DE NANOPOUDRES NON-OXYDES .....</b>	<b>28</b>
II. 1. Dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition » CVD).....	28
II. 2. Procédé Plasma .....	28
II. 3. Sol-gel .....	29
<b>III. APPROCHE PRECURSEUR PRE-CERAMIQUE.....</b>	<b>31</b>
III.1. Descriptif de la méthode.....	31
III.2. Polymérisation et incorporation des hétéroéléments.....	34
III.2.1. Polymérisation.....	34
III.2.2. Greffage des hétéroéléments .....	36
<b>IV. COUPLAGE PDCS/GENERATEUR D'AEROSOL.....</b>	<b>39</b>
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>43</b>
Chapitre II : Synthèse des précurseurs .....	45
<b>I. MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>47</b>
I.1. Matières premières.....	47
I.2. Techniques expérimentales.....	48
I. 2.1. Analyse thermogravimétrique .....	49
I. 2.2. Spectrométrie de masse .....	49
I. 2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	49
I. 2.4. Spectroscopie d'absorption Infra-Rouge .....	50
<b>II. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS .....</b>	<b>50</b>
II.A. Voie 1 .....	50
II.A.1. Traitement thermique de l'acétate d'yttrium :.....	51
II.A.2. Etude préliminaire de la réaction directe entre HMDS et l'acétate d'yttrium.....	52
II.A.3. Silylation de l'acétate d'yttrium.....	53
II.A.4. Mélange acétate d'yttrium silylé et hexaméthylidisilazane (HMDS).....	61
II.B. Voie 2.....	64
II.B.1. Amminolyse du trichlorure d'yttrium.....	65
II.B.2. Mélange tris(diéthylamido)yttrium(III) et tétraméthylidisiloxane (TMDSO).....	70
<b>III. CONCLUSION .....</b>	<b>72</b>
Chapitre III : Synthèse des poudres par spray-pyrolyse .....	77

<b>I. PRECURSEURS.....</b>	<b>80</b>
I.1. Précurseurs d'yttrium.....	80
I.2. Précurseur d'aluminium (Aluminosilazane).....	81
<b>II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....</b>	<b>81</b>
Manipulation des poudres : hygiène et sécurité.....	85
<b>III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....</b>	<b>85</b>
III.1. Caractérisation structurale et microstructurale.....	85
III.2. Moyens d'analyses physico-chimiques.....	85
<b>IV. PARAMETRES DE SYNTHÈSE.....</b>	<b>88</b>
<b>V. SYNTHÈSE DE POUDRES FINES SICNYO .....</b>	<b>88</b>
V.A. Pyrolyse du précurseur obtenu par la voie (1) .....	89
V.B. Pyrolyse du précurseur obtenu par la voie (2) .....	93
V.B.1. Evolution de la morphologie des poudres.....	94
V.B.2. Mesure de la surface spécifique .....	94
V.B.3. Evolution de la composition chimique des poudres .....	95
V.B.4. Caractérisation structurale des poudres .....	95
V.C. Pyrolyse de l'aluminosilazane .....	97
V.C.1. Evolution de la morphologie des poudres.....	97
V.C.2. Evolution de la composition chimique des poudres .....	98
V.C.3. Evolution de la structure des poudres.....	101
<b>VI. DISCUSSION GENERALE .....</b>	<b>103</b>
<b>VII. CONCLUSION.....</b>	<b>112</b>
Chapitre IV : Comportement thermique des poudres.....	115
<b>I. PARAMETRES DE TRAITEMENT THERMIQUE.....</b>	<b>117</b>
<b>II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>118</b>
<b>III. COMPORTEMENT THERMIQUE DES POUDRES .....</b>	<b>118</b>
III.A. Poudres SiCNAl.....	118
III.B. Poudres SiCNYO.....	122
<b>IV. FRITTAGE.....</b>	<b>133</b>
IV.1. Protocole de frittage sous charge uniaxiale .....	134
IV.2. Résultats .....	135
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>139</b>
Conclusion générale et perspectives.....	141
Références bibliographiques.....	148
Annexes .....	163







INTRODUCTION  
GENERALE



Les céramiques non-oxydes présentent des propriétés physiques et chimiques intéressantes : point de fusion élevé, stabilité thermique et grande inertie chimique [BOC01]. Parmi ces matériaux, les carbures (SiC, TiC, ZrC, HfC), les nitrures (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN, TiN) et les borures (BN, B<sub>4</sub>C, etc.) sont les céramiques non-oxydes les plus utilisées en raison de leur bon comportement en conditions sévères d'utilisation.

Si le caractère fragile des céramiques est un handicap qui diminue leur fiabilité en service, il est possible de moduler leurs propriétés mécaniques en agissant sur leur microstructure. Ainsi, de nombreux auteurs suggèrent de disperser de fines particules de SiC dans une matrice de nitrure de silicium. Ceci permet d'améliorer, dans un premier temps la ductilité lors de la mise en forme, puis dans un second temps la ténacité, en favorisant une croissance aciculaire des cristaux de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> après un traitement thermique post-frittage [DOU99]. Les nanoparticules de SiC constituent des sites de nucléation hétérogène des germes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et influencent la cinétique de densification et de croissance des cristaux. Cette démarche vise à associer les propriétés complémentaires de chaque phase (SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) pour obtenir des systèmes plus performants. Ces systèmes biphasés dénommés "composites" sont généralement obtenus par frittage d'un mélange de poudres [WAK90, MUS95, PEZ96, HIR96-b]. Le concept de matériau composite s'est étendu depuis 1990 à une nouvelle classe de matériaux appelés nanocomposites. De nombreux travaux montrent l'importance de disposer de nanopoudres dont les caractéristiques requises (taille, morphologie, structure cristalline, composition) sont maîtrisées et compatibles avec le procédé de mise en forme et de frittage pour l'élaboration de ces composites [MAY97, DOU99].

Le frittage de céramiques monolithiques à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC ou de composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC nécessite l'incorporation d'ajouts, tel que l'alumine et l'yttrine, afin d'obtenir des matériaux denses. Il existe différents modes d'incorporation des ajouts, cependant la distribution ne se situe pas à la même échelle. Pour les nanomatériaux, la méthode la plus conventionnelle pour introduire les ajouts consiste à désagglomérer par broyage un mélange de poudres SiCN nanométriques et d'oxydes (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans un liquide [MAY97, DOU99]. Ce procédé d'incorporation se heurte à des problèmes d'interaction particules/liquide des suspensions et mène à des répartitions hétérogènes des phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le matériau. La distribution des ajouts de frittage doit être la plus homogène possible au sein de la matrice de carbonitrure de silicium. Dans le cas contraire, les agglomérats altèrent les propriétés mécaniques du matériau à haute température et les gradients de concentration conduisent à des retraits différentiels, donc à des défauts microstructuraux. L'homogénéité requise semble être difficile sans l'usage d'un agent de dispersion (auxiliaire organique) se traduisant souvent par l'introduction d'impuretés indésirables et difficiles à éliminer.

Pour pallier ces difficultés et obtenir une répartition à l'échelle atomique des éléments, l'élaboration de nanopoudres préallées (Si, C, N, Al, Y, O) a été envisagée [MAY98-a, DOU99]. Cette voie consiste à incorporer les éléments d'ajouts de frittage (Al, Y, O) dans les poudres directement lors du processus de synthèse. L'utilisation de telles poudres permettrait alors de s'affranchir des étapes conventionnelles de mise en suspension et de mélange.

Pour obtenir des poudres de meilleure qualité, plus fines, plus réactives, et donc améliorer les propriétés finales des matériaux céramiques, il faut faire appel à des procédés d'élaboration performants. Parmi les technologies utilisées, nous pouvons citer la méthode de pyrolyse laser qui a été initiée à la fin des années 70 par Haggerty et Danforth [HAG81, CAN81]. La décomposition thermique des gaz, consécutive à l'absorption par les molécules du faisceau laser, donne naissance à des particules de quelques dizaines de nanomètres. L'utilisation de ce procédé a été étendue à des précurseurs liquides par couplage aérosol/laser, offrant ainsi la possibilité de préparer de nanopoudres multiéléments. Les travaux portant sur la pyrolyse laser de précurseurs liquides ont montré les limites quant à la stabilité thermique des poudres obtenues à cause d'une décomposition partielle du précurseur liquide [CAU94, MUS95, DEZ02]. Ce phénomène devrait disparaître en augmentant le temps de résidence des espèces dans la zone réactionnelle d'où l'intérêt du procédé spray-pyrolyse, consistant à associer un aérosol à un four conventionnel.

Il est important, dans ce cas, de trouver un précurseur organométallique de viscosité adaptée à la formation d'aérosol. La voie précurseur pré-céramique (ou PDCs : « polymer derived ceramics ») est souvent utilisée. Cette méthode permet de préparer de céramiques non-oxydes, par exemple de type carbure et nitrure, destinées principalement à des applications « hautes températures » [YAJ78, SEY83, SEY84, LAV91-b, HAP95]. La voie repose sur la synthèse d'un précurseur moléculaire ou polymère d'architecture et de composition déterminées. La conversion thermique permet le départ des groupes labiles et la conversion du précurseur en céramique à haute température. Outre sa souplesse, l'atout de cette voie réside dans la possibilité d'obtenir des poudres multiéléments SiC, SiBCN, SiCNAl, etc. Ainsi, par cette voie les différentes étapes sont contrôlées in-situ sans apport de matière.

Cette étude a pour objectif de synthétiser des précurseurs pré-céramiques dans le système SiCNAl(O) et SiCNYO dont les propriétés physiques et chimiques sont maîtrisées et d'élaborer des nanopoudres issues de ces précurseurs par spray-pyrolyse.

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Une étude bibliographique générale portant sur les matériaux composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ , leurs domaines d'applications ainsi que le procédé spray-pyrolyse est présentée dans le premier chapitre.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons deux voies explorées pour la synthèse de précurseurs organométalliques contenant les éléments Si, C, N, Y et O.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration de nanopoudres  $\text{SiCNYO}$  et  $\text{SiCNAIO}$  par couplage aérosol-four de pyrolyse. L'influence de la nature de l'atmosphère ( $\text{Ar}/\text{NH}_3$ ,  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{NH}_3$ ), sur la composition chimique et la morphologie des poudres est étudiée.

Enfin, le quatrième chapitre a pour objet de suivre l'évolution des poudres sous l'effet de traitements thermiques et au cours de tests de frittage sous charge. L'influence de ces traitements sur les caractéristiques chimiques, morphologiques et structurales est étudiée. Cette partie nous permet de relier les propriétés finales des poudres aux conditions d'élaboration et valider le procédé de synthèse.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale, qui résume les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.



CHAPITRE I :

---

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---



## I. Céramiques non-oxydes

Les principales applications des céramiques non-oxydes sont directement liées à leur superplasticité, dureté et ténacité ainsi qu'à leur résistance à l'oxydation à haute température [BIR95]. Du point de vue des propriétés thermiques, ces céramiques ont un très faible coefficient de dilatation thermique et une conductivité thermique plus ou moins élevée selon le type de matériau. Les céramiques non-oxydes présentent souvent une résistance à la corrosion à haute température supérieure à celle des oxydes. Les propriétés physico-chimiques des céramiques non-oxydes dépendent de leur mode d'élaboration qui contrôle la composition et la microstructure (taille de grains, porosité...) après frittage.

Parmi ces céramiques non-oxydes, le carbure et le nitrure de silicium sont les plus connus. Le *tableau I-1*, reporte les principales propriétés physico-chimiques de ces matériaux [IHL05, ROD06].

	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
T décomposition (°C)	2300-2500	1750-1900
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	3,17-3,20	3,10-3,19
Limite d'élasticité estimée (GPa)	10	8
Module d'élasticité estimée (GPa)	~400	~300
Dureté (GPa)	28-33	16-25
$\sigma_R$ (MPa)	240-520	415-965
$K_{IC}$ (MPa.m <sup>-1/2</sup> )	1,5-8	2,5-8
Coefficient de dilatation thermique (10 <sup>-6</sup> .K <sup>-1</sup> )	4,3-5,5	3,1
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	40-120	16-25
Résistivité électrique (Ω.cm)	10-40	25

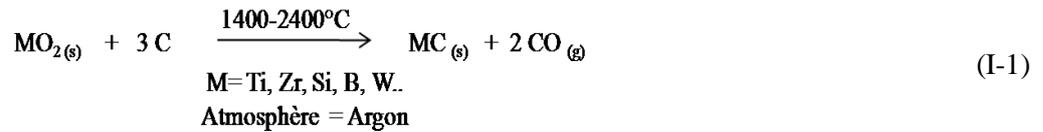
**Tableau I- 1 : Principales propriétés physico-chimiques du carbure et du nitrure de silicium.**

### I.1. Carbures

Les carbures sont des matériaux réfractaires intéressants pour les applications nucléaires car ils possèdent pour la plupart (SiC, ZrC) une faible section de capture de neutrons. Certains d'entre eux sont envisagés en tant que matériau de gaine des combustibles des nouveaux réacteurs de génération IV (le carbure de silicium (SiC), le carbure de titane (TiC), les composites fibreux SiCf/SiCm).

La carburation directe du métal ou la carboréduction des oxydes métalliques ont été les méthodes les plus développées industriellement pour synthétiser des carbures métalliques (M). Cependant, cette méthode ne permet pas d'obtenir des nanoparticules fines malgré le broyage qui

suit le traitement thermique de carboréduction [BOC01]. Cette étape obéit à l'équation de réaction (I-1) :

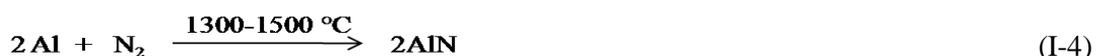


Le coke de pétrole, le carbone ainsi que le saccharose sont souvent utilisés comme source de carbone [AMB71, RAM05, DOL07, LUI08]. A l'issue de ces réactions, un broyage est nécessaire pour obtenir des composés pulvérulents. Récemment, Luidold *et al.* [LUI08] ont étudié la carboréduction de l'oxyde de tungstène (WO<sub>2</sub>) dans un réacteur à lit fluidisé pour produire des poudres ultrafines de WC. Selon ces auteurs, la réduction et la carburation se produisent consécutivement à partir de (600 °C) sous atmosphère réductrice (H<sub>2</sub>/CO). Néanmoins, par cette méthode, les particules de carbure sont fortement agglomérées et poreuses.

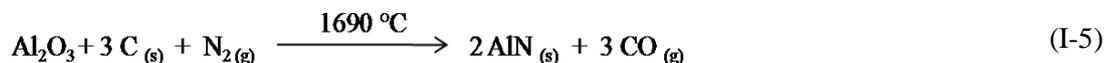
Les autres recherches sur les carbures portent principalement sur le carbure de silicium (SiC). En effet, le carbure de silicium (SiC) est connu pour sa résistance à l'oxydation et à la corrosion élevée. Les performances de pièces à base de SiC sont étroitement liées au contrôle de la nanostructure des matériaux. Les chercheurs se focalisent donc sur la réalisation de pièces nanostructurées en carbure de silicium (SiC) [WEI02]. L'introduction de nanoparticules de SiC dans une matrice de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> permet à la fois de favoriser la germination de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-β et de limiter la croissance granulaire des grains de nitrure [HWA97]. Par conséquent, la dimension nanométrique des particules de la matrice peut être conservée, ce qui permet d'améliorer la résistance à la rupture du matériau avec la diminution de la taille critique des défauts.

## I.2. Nitrures

La nitruration des métaux de transition par voie gazeuse est considérée comme la plus ancienne méthode pour l'élaboration des nitrures [Ril77]. Cette nitruration peut être effectuée à partir d'un mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ou d'ammoniac pur selon les réactions suivantes [BOC01]:



La nitruration est généralement accompagnée d'une réaction de carboréduction dans le cas où les réactifs initiaux sont des oxydes métalliques. A titre d'exemple, le nitrure d'aluminium (AlN), est synthétisé par la carboréduction de l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1690 °C sous pression atmosphérique d'azote [LEF93] :



Selon la littérature [YAM06], des particules sphériques de nitrure d'aluminium AlN, peuvent être aussi obtenues par CRN (« Carbothermal Reduction-Nitridation ») d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)<sub>3</sub> en présence d'ammoniac et de propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) comme réactifs gazeux. Cependant, le produit obtenu par cette méthode est caractérisé par des particules de forme irrégulière résultant d'une agglomération des particules d'alumine pendant la conversion thermique. Ren *et al.* [REN00] ont proposé d'autres méthodes pour la synthèse de poudres TiN nanostructurées. Celles-ci sont obtenues par réaction directe d'hydruure de titane TiH<sub>2</sub> avec le chlorure d'ammonium sous un flux gazeux de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Les poudres obtenues par cette méthode sont fines (< 20 nm). Cependant, il est difficile d'obtenir par cette réaction la conversion totale des réactifs initiaux. De plus, selon Zhu [ZHU02], un produit secondaire indésirable (*i.e.* TiCl<sub>4</sub>) peut être formé lors de la synthèse de TiN.

Parmi les différentes phases nitrures étudiées, le nitrure de silicium (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) est considéré comme un matériau réfractaire avec d'excellentes propriétés (grande dureté, inertie chimique, bonne résistance à l'usure, à l'abrasion et aux chocs thermiques). Les différentes réactions chimiques mises en œuvre pour l'élaboration de poudres de nitrure de silicium [ZIE87, LAV91-a, SOU95] sont reportées ci-après :

- i). la nitruration du silicium métallique sous atmosphère d'azote :



- ii). la carboréduction et la nitruration de la silice :



- iii). l'ammonolyse en phase gazeuse de tétrachlorure de silicium :



- iv). la pyrolyse sous azote du diimide de silicium :



La synthèse de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par nitruration directe du silicium (I-6), est souvent utilisée en raison de la simplicité du procédé et de son coût relativement faible [TAK90]. Cette méthode repose sur le traitement thermique du silicium à haute température (1573-1773 K), sous une pression atmosphérique d'azote. Néanmoins, il est difficile de contrôler par ce procédé la forme et la taille des particules obtenues de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

En règle générale, la synthèse du nitrure de silicium par les procédés conventionnels, (I-7) et (I-8), est souvent écartée pour les inconvénients suivants [KOM75, CHO91, SOU95] :

- cinétique lente des réactions,
- forte agglomération et morphologie irrégulière des grains,
- maîtrise insuffisante de la variété cristalline des produits formés
- répartition granulométrique assez large.

Néanmoins, la pyrolyse du diimide (I-9) quant à elle est plus prometteuse pour la préparation de poudres fines et homogènes en taille. Cette méthode a fait l'objet d'un brevet japonais en 1978 [KAM78]. Il est à noter que la poudre issue de ce procédé se présente sous sa forme cristalline basse température ( $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ ).

La densification du nitrure de silicium et du carbure de silicium exige l'introduction d'ajouts de frittage, généralement des oxydes métalliques tels que  $\text{MgO}$  [Mar74, DRE74, HAM83],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [BAB87, IWA98] et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [BUL87, ITU89], qui permettent de former une phase fusible à haute température [TER74, LAN77]. Sans ces ajouts, la densification d'un compact granulaire de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reste limitée du fait de la forte covalence de la liaison Si-N, des très faibles écarts de stœchiométrie, et des énergies d'activation de diffusion des éléments très élevées. Selon la littérature [BOC01], il est possible de contourner les difficultés du frittage directe du nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par un frittage réactif. Ce procédé consiste à traiter des poudres de silicium en atmosphère d'azote et d'hydrogène de sorte que la synthèse de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  soit accompagnée de son frittage. Ce procédé ne permet pas d'accéder à la densification du matériau [BOC01].

### I.3. Systèmes Si/C/N et nanocomposites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$

Les propriétés thermostructurales intéressantes du nitrure et du carbure de silicium suscitent de nombreuses études [XU94]. Différents auteurs ont étudié l'influence de nanoparticules de SiC sur la densification et le comportement mécanique d'une matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [HIR96-a, GUO97, HWA97]. Selon Niihara et al. [NII91], l'incorporation d'une phase nanométrique de SiC dans la matrice permettait d'augmenter la ténacité de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . La présence de nanoparticules de SiC peut aussi offrir au matériau une ductilité favorable à sa déformation à chaud [SAS93]. De tels composites  $\text{Si}_3\text{N}_{4(m)}/\text{SiC}$  peuvent être élaborés soit à partir de mélanges de poudres ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ , ou

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ SiCN) soit à partir de poudres de composition ternaire SiCN élaborées par pyrolyse d'un pré-céramique [MUS95, MAY97, DEZ03].

La première voie assez conventionnelle, repose sur la dispersion d'une phase nanométrique de SiC [SAS93, HIR96-a, HIR96-b, KAI97, HWA97] ou de SiCN [MAY95, TSC97] au sein d'une poudre micronique de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Cette méthode, qui reste simple sur le principe, engendre toutefois de nombreux inconvénients concernant à la fois l'homogénéisation de poudres de granulométries différentes et la répartition de la phase secondaire au sein de la matrice [MAY97]. Certaines études ont montré que la mauvaise dispersion de la poudre de SiC conduisait à des matériaux présentant des propriétés mécaniques moindres que celles du monolithe Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [PEZ94, KEN96]. L'obtention d'une dispersion homogène de la phase nanométrique exige l'utilisation d'un agent dispersant (auxiliaire organique). L'inconvénient majeur de l'utilisation de dispersants réside dans la réactivité éventuelle des fines particules vis-à-vis du liquide ainsi que la difficulté de l'éliminer complètement lors du traitement thermique de déliantage. De plus, la mise en suspension aboutit souvent à la formation d'agglomérats, d'hétérogénéités ou d'écarts de composition chimique. Pour contourner tous ces problèmes, la voie empruntée s'est appuyée sur l'élaboration de nanocomposites directement à partir d'une poudre SiCN. Portées à haute température, ces nouvelles phases de type carbonitride de silicium, où les trois éléments Si, C, et N sont intimement mélangés à l'échelle atomique, évoluent vers un système composite constitué de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC.

Enfin, il est à noter que la présence de carbone libre provenant de la non stœchiométrie de la poudre SiCN dans le cas du mélange Si<sub>3</sub>N<sub>4(m)</sub>/SiCN, contribue à limiter la densification du matériau. L'augmentation de la teneur en carbone dans les poudres se traduit par une augmentation de la température de début de frittage et une diminution de la vitesse de densification. Ainsi, le carbone excédentaire réagit avec l'oxygène pour former du monoxyde de carbone CO<sub>(g)</sub>, faisant diminuer le volume de la phase oxyazotée. Le départ de ces espèces gazeuses peut engendrer des défauts microstructuraux, provoquant ainsi la fissuration du matériau [MUS95, DON97, DEZ03]. De plus, les mécanismes de diffusion sont plus difficiles dans le réseau du carbone graphite que dans le réseau cristallin de SiC. Ce constat est à l'origine de la recherche de méthodes plus prometteuses pour obtenir une microstructure homogène et induisant donc de meilleures propriétés mécaniques améliorées et optimisées.

L'élaboration de composites à l'échelle nanométrique (10-100 nm) pourrait favoriser davantage les performances mécaniques des matériaux céramiques à base de SiC ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Les systèmes ternaires Si/C/N ont été largement étudiés pour élaborer ce type de nanocomposites. Pour

ces systèmes, des matériaux aux propriétés modulables selon la composition chimique peuvent être obtenus et peuvent conduire de la même manière à un large domaine d'application et de propriétés (superplasticité, dureté, ténacité, résistance à l'oxydation à haute température).

Compte tenu que la répartition des ajouts de frittage au sein du matériau cru est un paramètre important qui contrôle l'homogénéité chimique et microstructurale du fritté, différentes approches ont été abordées dans la littérature. La voie PDCs (Polymer Derived Ceramics) pourrait être la plus appropriée [MUS95, DOU99, DEZ03]. L'intérêt majeur de cette approche est lié à la possibilité d'obtenir dès l'échelle atomique une répartition régulière des éléments, qui devrait conduire à une microstructure homogène après densification.

### Rôle des ajouts de frittage :

Les ajouts de frittage connus pour faciliter la densification du nitrure de silicium sont des oxydes. Lors de la montée en température, les oxydes métalliques (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) introduits en faible proportion, réagissent avec le nitrure de silicium et la silice présente en surface des grains de nitrure, pour former un eutectique oxyazoté vers 1350 °C [ROS95, DOU99]. La phase liquide permet alors la densification du matériau.

Les propriétés de la phase liquide (composition chimique, viscosité..), qui dépendent étroitement du type d'ajouts incorporés, conditionnent les caractéristiques physico-chimiques du matériau fritté. L'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'yttrine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sont les plus utilisés car ils permettent de former par réaction avec la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, une phase vitreuse oxyazotée aux joints de grains et donc de réaliser un frittage en phase liquide. Cette phase liquide est caractérisée par une faible viscosité et un point de fusion suffisamment élevé pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques du matériau à haute température. Les composés susceptibles de se former à l'issue du frittage appartiennent alors à un système quinaire Y-Si-Al-O-N dont le diagramme de phases est construit par juxtaposition des pyramides triangulaires Y-Si-Al-N et Y-Si-Al-O (Fig. I-2a) issues du système quinaire complet (Y-Si-Al-N-O).

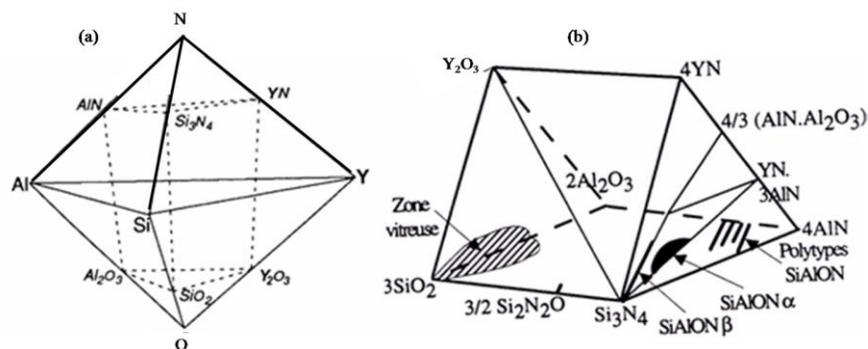


Figure I- 1 : (a) Diagramme quinaire Y-Si-Al-O-N et (b) prisme de Janěcke du système Y-Si-Al-O-N.

Les composés binaires définis, situés sur les arêtes de la double pyramide triangulaire résultante, forment un prisme, appelé prisme de Janěcke du système M-Si-Al-O-N. Le prisme de Janěcke du système Y-Si-Al-O-N, présenté à la *figure I-2(b)*, comprend à la fois des domaines vitreux et des phases cristallisées, dont les plus couramment rencontrées sont SiAlON- $\beta'$  et SiAlON-O'.

D'autres oxydes moins courants tels que  $\text{Li}_2\text{O}$  [*BOW78-b*] ainsi que des oxydes de « terres rares » (e.g.  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) [*HIR88*] ont fait l'objet de quelques travaux. Cependant, l'efficacité d'un mélange de 6 % d'yttrine et 3 % d'alumine a été prouvé par différents auteurs pour densifier du nitrure de silicium à une température de 1700 °C, sous  $\text{N}_2$ , et sous charge (35 MPa) [*CHA92-b*]. Il est à noter que l'élément aluminium (Al) a pour caractéristique de diminuer la viscosité de la phase liquide, ce qui permet d'augmenter le coefficient de diffusion des espèces pendant le frittage. L'yttrium (Y) permet, quant à lui, d'augmenter la température de fusion de cette phase vitreuse et donc de conserver les propriétés réfractaires du matériau [*CHE99, SAJ00*]. Enfin, l'oxygène permet de diminuer la viscosité de l'eutectique oxyazoté lorsque sa teneur augmente et influence considérablement la cinétique de densification.

En résumé, les propriétés finales du matériau semblent fortement dépendantes de sa microstructure, donc de la taille moyenne des grains et de la répartition granulométrique, de l'absence de porosité et de la nature de la phase vitreuse. Ainsi, une faible taille moyenne de poudres céramiques non oxydes est à l'origine de la plasticité ou superplasticité de ces matériaux à haute température. Pour atteindre ces propriétés, la poudre de départ doit être ultrafine, c'est-à-dire posséder une granulométrie inférieure à 100 nm. Les nanopoudres de phase SiCN remplissent ces conditions et sont donc d'excellents candidats pour l'élaboration de nanocomposites denses avec une microstructure requise pour la ductilité à haute température [*HIR96-b, BAH01, DEZ02*]. Concernant les ajouts de frittage, il existe différents modes d'incorporation au sein du système  $\text{SiC}_{1-x}\text{N}_x$ , mais leur distribution ne se situe pas à la même échelle. Pour les nanomatériaux, la technique la plus simple consiste en un mélange de poudres SiCN (nanométrique),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un liquide [*MAY97, DOU99*]. Ce procédé d'incorporation d'ajouts se heurte à des problèmes d'interactions particules/liquide de la suspension et mène à des répartitions hétérogènes d'éléments Al, Y et O dans les matériaux finaux. Pour remédier à ces difficultés et pour obtenir une répartition homogène à l'échelle atomique des éléments, la synthèse de poudres préallées a été envisagée.

## II. Synthèse de nanopoudres non-oxydes

### II. 1. Dépôt chimique en phase vapeur (« Chemical Vapor Deposition » CVD)

Le dispositif est présenté sur la *figure I-2*. Cette voie consiste à injecter un flux de précurseurs dans un réacteur dont les parois sont chaudes [HIT93, CHA94]. Les précurseurs se décomposent et, par recombinaison des espèces, de fines particules se forment. Cette technique est apparemment simple d'utilisation mais le contrôle de la composition et de la granulométrie est difficile.

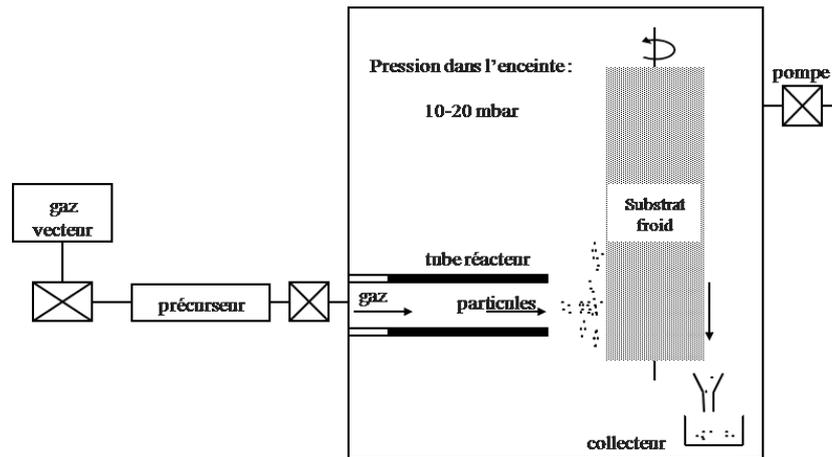


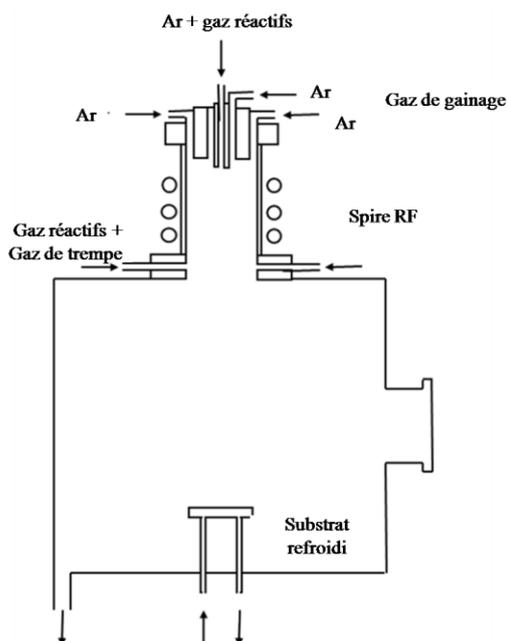
Figure I- 2 : Procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) [CHA94].

Un grand nombre de paramètres influence la cinétique des réactions et les caractéristiques des dépôts. Ceci rend donc les appareillages complexes pour maîtriser l'uniformité de la température dans le réacteur, les pressions partielles des précurseurs et les débits gazeux. Ainsi, la réalisation de poudres multiéléments est difficile à maîtriser par ce procédé, car l'introduction de plusieurs précurseurs simultanément est délicat et rend difficile l'obtention de particules homogènes. Le faible taux de production des poudres (4g/h) et les risques de contamination par les parois du four sont des inconvénients inhérents à cette technique. En outre, les fortes températures de dépôt génèrent dans le matériau des contraintes résiduelles importantes pendant la phase de refroidissement.

### II. 2. Procédé Plasma

Le procédé de synthèse de poudres ultrafines de  $\text{SiC}_{1-x}\text{N}_x$  assisté par un plasma a été développé dans les années 90 [LEE90, MIT90]. Son principe consiste à produire des plasmas thermiques par arc électrique et/ou décharge à haute fréquence, ce qui génère des températures supérieures à 10 000 °C. Les précurseurs sont dissociés et ionisés dans le plasma et les espèces formées réagissent instantanément pour former des nanoparticules. La formation de l'arc électrique

provoque l'usure des électrodes qui génère des espèces polluantes. Toutefois, la mise en place de réacteurs à décharge haute fréquence (**Fig. I-3**) a permis d'obtenir des plasmas d'une plus grande pureté.



**Figure I- 3 : Réacteur plasma (« Inductively Coupled Plasma (ICP) ») [SUZ91].**

Cette méthode semble être plus adaptée à l'élaboration de poudres fines et pures à partir d'une large gamme de précurseurs. Selon la littérature [LEE90, SUZ91, AND99], pour synthétiser des nanopoudres de  $\text{SiC}_{1-x}\text{N}_x$  les réactifs gazeux vecteurs de silicium les plus utilisés sont le silane ( $\text{SiH}_4$ ), le tétrachlorosilane ( $\text{SiCl}_4$ ), le trichlorométhylsilane ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) et le tétraméthylsilane ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). Les principales sources de carbone et d'azote sont respectivement l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) et l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ).

Un choix judicieux de la température du mélange réactif et du temps de résidence au sein du plasma a permis d'améliorer la qualité des poudres et d'augmenter les taux de conversion et de production jusqu'à 400 g/h [RAO95]. L'énergie apportée par les plasmas thermiques étant très importante, ce procédé permet d'obtenir des poudres amorphes [MAC95] ou partiellement cristallisées [SZU95]. Toutefois, les coûts de synthèse s'avèrent relativement élevés car la mise en place du dispositif est complexe.

### II. 3. Sol-gel

C'est une approche moléculaire, utilisée pour la fabrication à des températures modérées de céramiques oxydes ( $\text{M}_x\text{O}_y$ ). La méthode sol-gel est particulièrement connue pour la réalisation de couches minces d'oxydes [BAC06]. Cette technique a été expérimentée en 1845 par le chimiste

français Jacques-Joseph Ebelmen qui par l'hydrolyse d'un ester d'acide silicique a pu synthétiser un verre. Il a ainsi déclenché une réaction qui allait être définie une trentaine d'années plus tard sous le terme de polymérisation. Ces réactions de polymérisation entraînent la formation d'espèces condensées et conduisent à des particules de silice colloïdales qui forment des " sols " puis des " gels " d'où la nomination " sol-gel ". Ce procédé repose sur une réaction d'hydrolyse et de condensation de composés inorganiques tels que des alkoxydes de formule  $M(OR)_m$  où  $M$  est un atome métallique et  $R$  un groupement organique alkyle  $C_nH_{2n+1}$ . La condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système. Cette voie vise à synthétiser, par la polymérisation d'un mélange de précurseurs moléculaires liquides, un solide homogène, amorphe et qui cristallise à basse température [ZHA09]. Le sol synthétisé subit une série d'opérations : gélification, séchage et une mise en forme adaptée qui peut conduire à des composites massifs nanostructurés, des fibres, des revêtements et des fines particules [CUS04]. Cependant, cette voie sol-gel conduit à des poudres fortement agglomérées [MUS95].

Les principaux avantages du procédé sol-gel reposent sur la bonne homogénéité des nanoparticules grâce au contrôle et à la maîtrise de l'étape de germination et de croissance des cristallites. Néanmoins, la présence d'oxygène dans les précurseurs utilisés implique que l'utilisation du procédé sol-gel n'est adaptée qu'à la synthèse des oxydes tels que  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ . Néanmoins, cette technique peut être utilisée dans un premier temps, pour obtenir de fines particules d'oxydes métalliques (par exemple  $TiO_2$ ). Puis, dans une seconde étape, la carboréduction, avec le saccharose comme source de carbone, pourrait permettre la formation de poudres fines de  $TiC$  [BOC01, TJO04]. Or cette étape de carboréduction des oxydes métalliques s'effectue à haute température provoquant le grossissement des grains. De plus, l'élimination complète de l'oxygène de la structure du carbure ou de l'oxycarbure par traitement thermique est difficile.

Afin d'obtenir des céramiques non-oxydes d'une grande pureté, les chercheurs se sont inspirés alors des travaux de Yajima en 1976, sur la fabrication de fibres  $SiC$  [YAJ76] par la pyrolyse de carbosilanes exempts d'oxygène. Ainsi, la voie précurseur pré-céramique est apparue comme une méthode de synthèse de matériaux non oxydes permettant également de nombreuses mises en forme. Durant ces vingt dernières années, des travaux ont été menés afin de faire évoluer cette voie de synthèse vers la fabrication de céramiques non-oxydes de type  $AlN$  [JAN93, PAI94, PAI94],  $TiC$  [YIN09] ou encore  $BN$  [SAU05, SAU05, CHE06, CHE06, DUP08].

### III. Approche précurseur pré-céramique

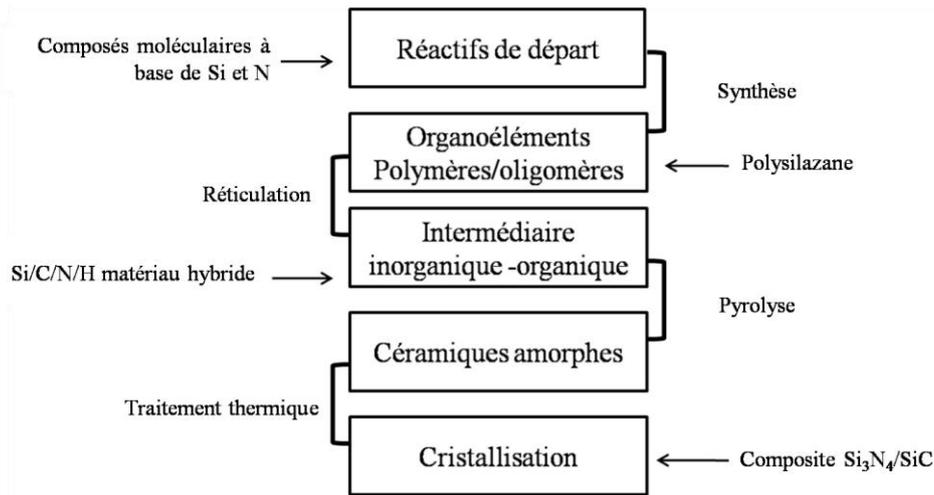
La voie précurseur pré-céramique permet de surmonter les difficultés associées aux techniques traditionnelles d'obtention de céramiques non-oxydes. La synthèse par la voie précurseur pré-céramique permettrait de suivre et de moduler la structure et la composition chimique du matériau dès l'échelle moléculaire au cours du procédé d'élaboration [MUS95, ALD98, DEZ03]. Ainsi, selon la structure moléculaire des précurseurs, il est possible d'obtenir par cette voie, des poudres, des monolithes, des composites céramiques ou encore des revêtements et des fibres [TAZ97, BAO99, XIE06].

Des recherches se sont focalisées sur l'obtention de carbures, de nitrures ainsi que de matériaux carbonitrurés à base de silicium *via* la méthode de polymères pré-céramiques [BIR95, BAO99, SCH05, YON08]. Cette voie a été mise en œuvre dans les années 60 [CHA64], et s'est orientée dans les années 70 vers l'élaboration de fibres céramiques de SiC [YAJ76] et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [VER73]. La décomposition thermique ou pyrolyse de fibres de polymères contenant du silicium ou du bore permet de fabriquer des fibres longues de faible diamètre de SiC et de BN [LIP91, DUR02, COR05]. Puis, la méthode s'est étendue à des matériaux massifs dans un large domaine de compositions et de formes accessibles telles que les mousses, membranes ou encore les revêtements [RAH04, XIE06, BER09].

#### III.1. Descriptif de la méthode

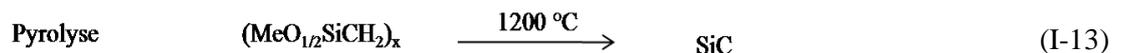
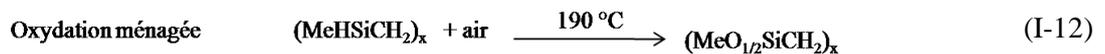
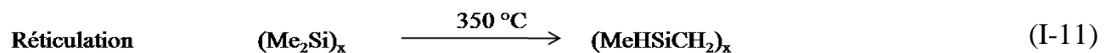
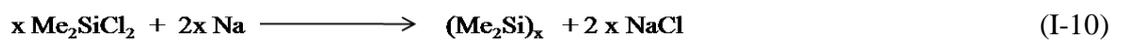
La *figure I-5* présente un schéma général, établi par Kroke [KRO00], et qui résume les étapes suivies pour l'obtention des céramiques à partir d'un composé moléculaire *via* la voie précurseur pré-céramique. Elle comporte **quatre étapes** principales qui sont :

- *La synthèse du précurseur* : pour assurer une homogénéité compositionnelle et structurale.
- *La réticulation et la polymérisation de ces précurseurs* : cette étape permet d'assurer la structuration du composé.
- *La minéralisation* : c'est une étape qui englobe l'élimination des groupements organiques lors du traitement thermique ainsi que la transformation du précurseur en un produit amorphe. Au cours de cette étape, le précurseur est le siège de nombreuses transformations structurales avec des ruptures de liaisons chimiques qui s'accompagnent de variations de composition et de masse.
- *La cristallisation* du solide amorphe en une phase cristalline thermodynamiquement stable.



**Figure I- 4 : Schéma d'élaboration des céramiques par la voie précurseur pré-céramique.**

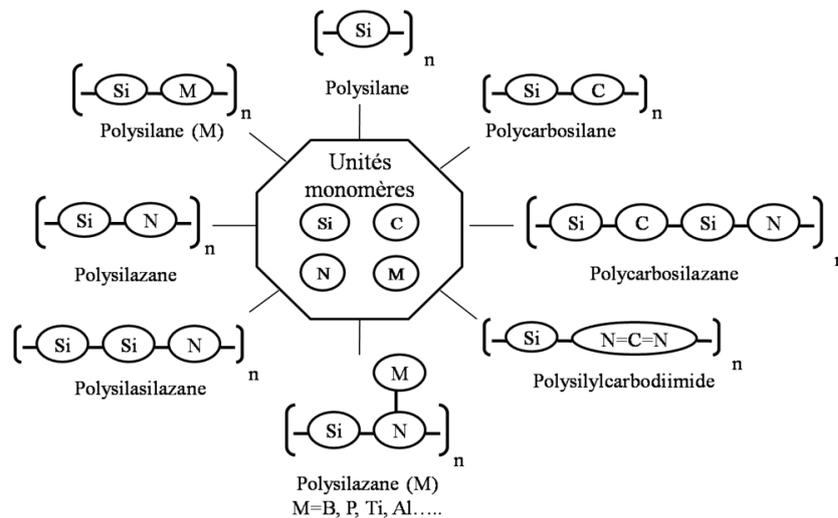
La densification du matériau par frittage est l'étape ultime du procédé. Après synthèse des précurseurs, ils sont mis en forme par différents procédés tels que le filage (fibre), le pressage (monolithes) ou l'infiltration (composites) en fonction de la géométrie désirée. L'aptitude de certaines configurations de molécules mono, oligo ou même polymérique à produire des céramiques non-oxydes a été étudiée depuis les années 1960 [BIR95, RAH04]. Des composés chloro-organosiliciés (*e.g.* dichlorodiméthylsilane, trichlodiméthylsilane) sont généralement les plus utilisés pour la formation de polymères pré-céramiques contenant du silicium. Yajima *et al.* [YAJ78] sont les premiers à développer la voie précurseur pré-céramique pour la synthèse de fibres de SiC. Cette voie consiste en une décomposition thermique (ou pyrolyse) de fibres de polymères contenant du silicium. Ce procédé comprend les quatre étapes reportées ci-dessous :



La réaction de base mise en jeu lors de la synthèse des fibres de SiC, ressemble à la réaction de Wurtz [VOL90, VOL04]. Elle repose sur la déchloration des chlorosilanes en présence de sodium conduisant au perméthylpoly(silane)  $(\text{Me}_2\text{Si})_x$  (Eq.(I-10)). Ensuite, un polycarbosilane (PCS) est

synthétisé par décomposition thermique du perméthylpoly(silane) à 350 °C en présence de 3 à 5 % d'un catalyseur (*i.e.* le poly(borodiphénylsiloxane)) (**Eq.(I-11)**). Le produit issu de cette pyrolyse possède une structure branchée et très complexe avec une distribution en masses molaires très large. Pour éliminer les macromolécules infusibles qui seraient à l'origine des défauts structuraux dans la fibre céramique, le polymère est alors traité par dissolution-filtration [**BOC01**]. Le polymère passe ensuite par une étape de filage puis d'étirage mécanique donnant lieu à la formation de fibres de 20 µm de diamètre. Ces fibres sont ensuite réticulées par oxydation ménagée par chauffage sous air à 190 °C (**Eq. (I-12)**). Enfin, la pyrolyse sous atmosphère inerte à 1200 °C du polymère réticulé permet l'obtention de fibres de SiC (**Eq. (I-13)**) [**BOC01, RAH04**].

Le choix du polymère initial va conditionner la composition du produit final. Ainsi, Aldinger [**ALD98**] a fait le bilan des différents polymères organosiliciés pouvant être synthétisés à partir d'une même unité monomère contenant les éléments Si, C et N (**Fig. I-5**).



**Figure I- 5 : Formations des précurseurs organosiliciés à partir de différentes unités monomères [ALD98].**

Les précurseurs obtenus par cette voie permettent d'avoir accès, après traitement thermique, aux phases céramiques SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et aux phases ternaires SiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>. Ainsi, toutes les étapes élémentaires, depuis la synthèse du polymère ou d'oligomères jusqu'à l'obtention des céramiques, doivent être contrôlées. Les raisons pour lesquelles la voie précurseur pré-céramique est avantageuse par rapport aux méthodes conventionnelles de fabrication des céramiques sont [**RAH04, GRE05, WAN06, TER07**] :

- la souplesse du procédé ;
- la pureté élevée du matériau obtenu ;
- la possibilité d'une mise en forme à chaud.

Outre la possibilité d'obtenir des fibres, cette voie permet aussi d'accéder à des céramiques massives de formes complexes qui sont difficilement accessibles par des procédés conventionnels.

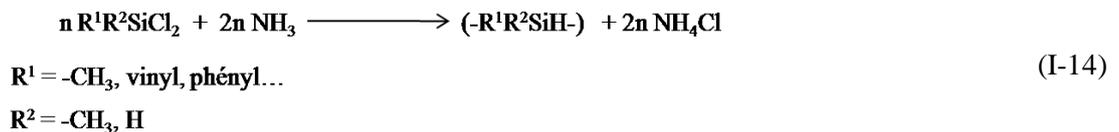
L'utilisation de précurseurs pré-céramiques peut s'avérer pertinente pour infiltrer ou imprégner des matériaux poreux dans le but de donner au matériau une meilleure tenue [KRO00, LEE08, BER09]. L'imprégnation de massifs de porosité de taille nanométrique ou submicrométrique par un polymère pré-céramique permet à la fois le remplissage des porosités et l'introduction d'éléments essentiels à l'amélioration de la tenue à l'oxydation de ces matériaux. Ce processus d'imprégnation, connu sous le nom de PIP (« Polymer Infiltration Pyrolysis ») permet la fermeture de la porosité et le renforcement par ajustement des propriétés fonctionnelles de surface [LEE08, ZHU08, LI09, CAL09].

### III.2. Polymérisation et incorporation des hétéroéléments

#### III.2.1. Polymérisation

Parmi les voies de synthèse des poudres Si/C/N, seule la voie liquide permet de maîtriser l'homogénéité des enchaînements des principaux éléments à l'échelle moléculaire. Toutefois, la stabilité thermique du précurseur est essentielle afin de limiter la perte en masse lors de la pyrolyse et assurer un rendement céramique suffisant. La réticulation du polymère pré-céramique est alors une étape essentielle pour aboutir à un produit stable [LAV91-a]. Les polysilazanes de formule  $(-R^1R^2SiNH-)_n$  sont les précurseurs pré-céramiques les plus utilisés pour l'élaboration de céramiques non-oxydes de type  $Si_3N_4$  et Si-C-N [KRO00]. Ces polysilazanes sont liquides, visqueux ou solides selon la nature des groupements  $R^1$  et  $R^2$ .

Des réactions de polymérisation doivent être mises en jeu pour augmenter la masse moléculaire et, par conséquent, garantir un rendement céramique important. L'équation (I-14) présente un exemple de polymérisation chimique du silazane. Le polysilazane est obtenu dans ce cas par l'ammonolyse d'un chlorosilane :



En général, les produits de l'ammonolyse sont des copolymères de faible masse moléculaire (compris entre 3 et 5). Une réticulation par transamination peut avoir lieu au cours de la polycondensation. La transamination pour les polysilazanes correspond à un réarrangement de liaisons Si-N et N-H. conduisant à un azote trisilylé. La condensation de ces silazanes mène à des cyclosilazanes avec deux structures possibles schématisées ci-dessous :



Un polysilazane cyclique dont les atomes de silicium sont porteurs de fonctions réactives (Si-H, Si-vinyle), peut réticuler facilement pour donner des polymères de masse moléculaire élevée [WYN84, CHO90]. La réticulation et la polymérisation d'une unité monomère peuvent être activées par l'utilisation d'une molécule dont les deux groupements fonctionnels peuvent être électrophiles [CHO90, LAV91-a, KRO00].

Le polyvinylsilazane (PVSZ) d'unité de répétition  $[-\text{SiH}-\text{NH}-]_n$  peut servir d'exemple. En effet, à l'issue de l'ammonolyse du PVSZ, une hydrosilylation par addition de Si-H sur le vinyle rend possible la réticulation du produit. Un polysilazane cyclique est ainsi obtenu. La réaction d'hydrosilylation répond à l'équation (I-15) :



Après l'étape de réticulation, la conversion du polymère en céramique (de type  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SiC}_{1-x}\text{N}_x$ ) nécessite un traitement à 1000 °C sous azote, argon ou ammoniac. Au cours de cette étape, le précurseur subit de nombreuses transformations structurales qui s'accompagnent de ruptures de liaisons chimiques.

Le contrôle de la composition chimique de la céramique est possible lors d'un traitement thermique sous une atmosphère réactive ( $\text{NH}_3$  ou  $\text{H}_2$ ). Les étapes de réticulation et de céramisation peuvent être réalisées lors de la même étape de traitement thermique. Cette possibilité est illustrée sur la **figure I-6** pour la céramisation du polyhydridométhylsilazane qui conduit après traitement thermique à la phase céramique Si-C-N amorphe [BIL07, ALD98]. Dans ce cas, les étapes de réticulation et de céramisation interviennent dans la même gamme de température (400-750 °C). La transformation du silazane débute par des réactions de déshydrogénéocarbonation ( $-\text{C}_x\text{H}_y$ ) et de déshydrogénation ( $-\text{H}_2$ ). Avec le départ d'hydrogène et d'alcanes, un réseau tridimensionnel  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  ( $x+y=4$ ) se développe. La présence des deux types de liaisons Si-H et N-H dans la molécule est à l'origine des similitudes entre ces deux mécanismes. Ainsi, la synthèse de molécules ayant des groupements fonctionnels permet d'activer la réticulation et la polymérisation d'une unité monomère [CHO90, LAV91-a, KRO00].

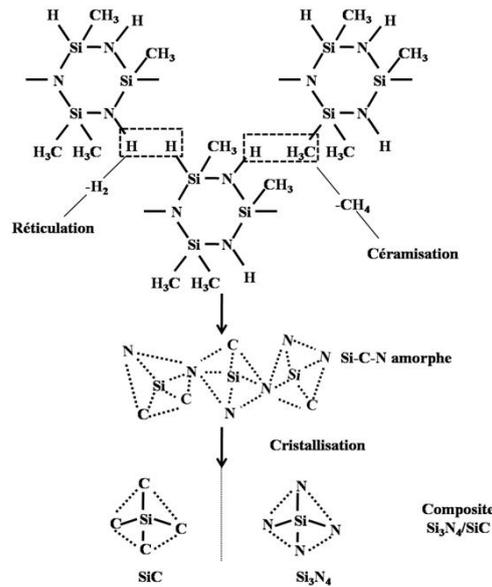
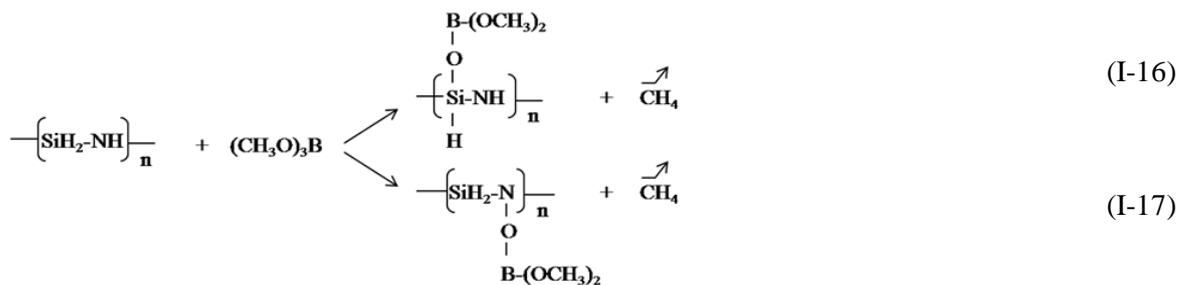


Figure I- 6 : Evolution structurale lors de la formation de composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  à partir d'un oligosilazane cyclique [ALD98].

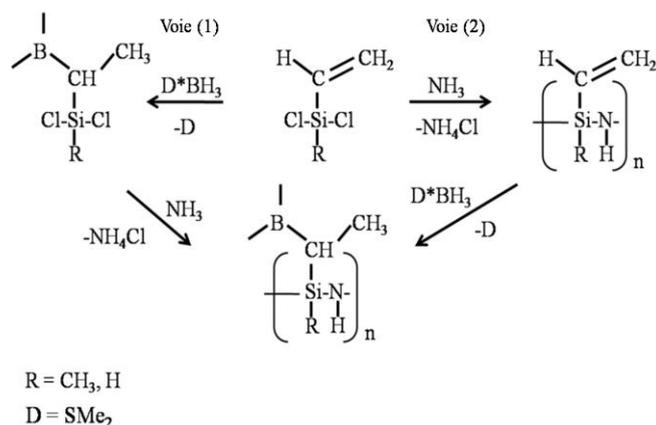
### III.2.2. Greffage des hétéroéléments

Pour contrôler les réarrangements structuraux durant la synthèse des polymères et, afin d'assurer une homogénéité compositionnelle et structurale, les précurseurs doivent comporter tous les éléments chimiques de la céramique désirée. L'application visée et les propriétés recherchées du matériau conditionnent le choix et les caractéristiques du réactif de départ [BLU89]. Selon la littérature [KRO00, ZIM02, KUM04], les systèmes quaternaires Si/(E)/C/N (E=B, Al, Ti, Zr) obtenus par la voie polymère pré-céramique présentent des avantages par rapport à des systèmes Si-C-N. L'incorporation de métaux ou des hétéroéléments dans la composition chimique d'une céramique de type non-oxyde permet d'atteindre des propriétés électriques, optiques et magnétiques intéressantes.

Funayama *et al.* [FUN93], ont été parmi les premiers à s'intéresser à la fixation du bore sur des polymères pour réaliser un matériau de type SiBCN et ont donc utilisé du triméthylborate et du perhydropolysilazane (PHPS) (voir Eq. (I-16) et (I-17)). Des systèmes quaternaires Si-B-C-N sont obtenus par la pyrolyse d'un polysilazane contenant du bore [LEE08, SHA08].



Quelques années plus tard, d'autres méthodes de fixation du bore sur un monomère silazane ont été étudiées [BIL95, ALD98, HAU98]. La *figure I-7* illustre deux voies de synthèse d'un borosilazane à partir d'un seul monomère, le dichlorométhylvinyl(silane). Par la voie (1), le bore est fixé directement sur le silane au niveau du groupement vinyle. Le dichloroborosilane ainsi obtenu est ensuite ammonolysé par l'ammoniac et un polysilazane contenant le bore est formé. En parallèle, selon la voie (2) le bore est fixé sur un polysilazane obtenu par l'ammonolyse du dichlorométhylvinyl(silane).

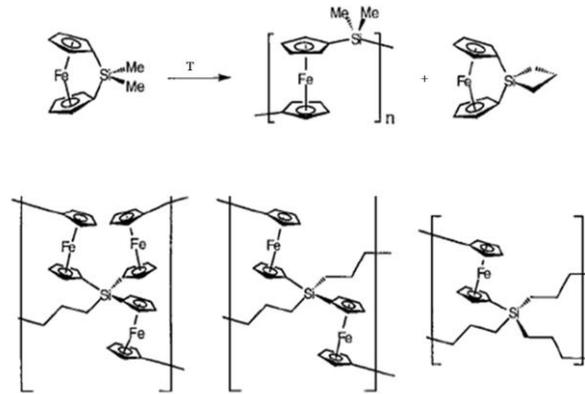


**Figure I- 7 : Synthèse d'un polysilazane contenant le bore par la voie précurseur pré-céramique.**

Les différentes propriétés fonctionnelles et structurales de céramiques obtenues par la voie précurseur pré-céramique, ouvrent un large champ d'applications [MUL04, PAR07].

De la même manière, l'incorporation de métaux de transition à ces céramiques peut accroître les propriétés magnétiques, électriques et optiques [COR04]. En particulier, Ginzburg *et al.* [GIN02, PAR07] envisagent de nouvelles applications par l'introduction du fer dans un précurseur pré-céramique organosilicié. Toutefois, les progrès dans ce secteur restent limités car le greffage direct du fer métallique sur le polymère n'est pas possible. Pour s'affranchir de cette difficulté, les travaux de Yajima et Omori [YAJ77] sur l'obtention d'une matrice vitreuse contenant des particules du fer par pyrolyse d'une résine entourée de poly(acétylferrocène) ont inspiré les différents chercheurs. Certains auteurs [GUB01, PAR07], ont montré la possibilité d'introduire le fer dans un précurseur pré-céramique *via* un complexe organométallique.

La *figure I-8* illustre une méthode d'incorporation du fer dans un polycarbosilane *via* le ferrocène (composé organométallique de formule Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). La polymérisation et la pyrolyse du polymère obtenu aboutit à un matériau dont la composition appartiendrait au système Si-C-Fe.



**Figure I- 8 : Incorporation du fer dans un polycarbosilane *via* un complexe organométallique.**

Selon Scheffler *et al.* [SCH05], l'introduction des métaux tels que Ti, Cr, Mo peut limiter le taux de réticulation du polymère lors de sa conversion en céramique. Toutefois, la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation deviennent plus importantes suite à l'incorporation de ces métaux dans les systèmes multiéléments [KRO00].

La méthode d'incorporation des hétéroéléments peut être adaptée pour introduire les éléments constitutifs des ajouts de frittage dans les systèmes Si/C/N. Pour une répartition homogène des additifs de frittage, l'enrobage des particules de SiCN par un film d'oxyde semble être souvent une méthode prometteuse par rapport au procédé conventionnel de mélange de poudres. L'idée générale de cette démarche consiste à greffer ces éléments chimiques à la surface des grains pour obtenir l'homogénéité requise. A l'inverse, la dispersion de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et SiC dans du méthanol est nécessaire pour minimiser la teneur en oxygène dans la couche de surface contenant les éléments métalliques [KIM96]. La calcination des poudres, réalisée généralement à une température inférieure à 1000 °C, est une étape critique du procédé en raison du risque d'oxydation qui peut entraîner la formation de la phase oxynitride  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  lors du frittage.

Seule la voie liquide permet de maîtriser l'homogénéité des enchaînements moléculaires. La qualité des céramiques finales est, en partie, déterminée par la structure du précurseur.

Le plus souvent, lors de la conversion organique/inorganique, le précurseur organométallique obtenu après greffage et polymérisation est mis dans une nacelle, puis introduit dans un four où il subit un traitement thermique approprié à sa décomposition complète et à l'obtention de matériaux céramiques. Cette technique classique de pyrolyse d'un polymère pré-céramique a été largement utilisée jusqu'à aujourd'hui, mais elle ne permet pas d'obtenir des matériaux avec les propriétés désirées (taille, homogénéité, etc.). En particulier, pour améliorer cette homogénéité, l'idée est de synthétiser tout d'abord des poudres de meilleure qualité, plus fines, plus réactives et de composition chimique maîtrisée. L'élaboration de poudres ultrafines à

partir de précurseurs liquides peut être envisagée par pyrolyse de fines gouttelettes de ce précurseur générées par nébulisation.

#### IV. Couplage PDCs/générateur d'aérosol

Selon la littérature [DOU99], la conversion thermoactivée d'un gaz ou de très fines gouttelettes de liquide peut aboutir à des poudres ultrafines. Dans ces deux cas, lors de la décomposition à haute température du précurseur (liquide ou gaz), des nanoparticules ne peuvent être obtenues que grâce au phénomène de trempe rapide qui fige la taille des particules. L'introduction contrôlée du précurseur au sein de la zone réactionnelle permettrait la formation de fines particules récoltées à la sortie du réacteur ou du four. En suivant ce raisonnement, Rice [RIC86] a montré la potentialité d'utiliser les gouttelettes de précurseurs organométalliques de type HMDS (hexaméthylidisilazane) générées par nébulisation pour élaborer des nanopoudres de SiCN. Selon Gonsalves *et al.* [GON92], la pyrolyse d'un précurseur liquide peut être aussi effectuée en combinant l'étape de formation de l'aérosol par atomisation et le traitement thermique proprement dit. Dans ce contexte, le terme aérosol est défini comme un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans un gaz [MUS95]. Les techniques de nébulisation ultrasonores utilisées pour générer un brouillard sont connues depuis longtemps et sont employées dans de nombreux domaines (médecine, industrie, etc.). L'application de cette technique dans la synthèse de poudres nanostructurées a fait l'objet de nombreuses études d'optimisation [MUS95, DOU99, CAU03, ESL06]. La pyrolyse du brouillard formé par un aérosol à partir d'un précurseur liquide permet la fabrication de particules de faible diamètre [GON92]. Cette technique a été utilisée et optimisée par Cauchetier *et al.* [CAU94], qui ont mis en place le dispositif de couplage aérosol/laser. Le couplage aérosol et pyrolyse laser, dénommé « pyrosol », a conduit à l'obtention de particules nanométriques (< 100 nm). Les temps de résidence, extrêmement courts, au sein de la zone réactionnelle ne permettent pas une décomposition optimale des précurseurs et donc conduisent à des poudres mal structurées. Ainsi, le couplage d'un aérosol issu de précurseurs liquides avec un four classique, dont la zone chaude est suffisamment longue pour permettre la décomposition et la recombinaison des espèces, pourrait être une alternative intéressante.

Le procédé spray-pyrolyse apparaît donc prometteur pour la production de poudres de composition chimique, de taille et de morphologie variables. Toutefois, le précurseur liquide doit posséder une certaine aptitude à la nébulisation, notamment en terme de viscosité.

Selon Eslamian *et al.* [ESL06], une compétition entre deux mécanismes peut avoir lieu dans le four au cours de la pyrolyse : le processus de spray-pyrolyse qui repose sur le séchage des gouttelettes et leur décomposition lors du passage dans la zone réactionnelle, et le mécanisme de

spray-drying (séchage par atomisation) qui repose sur le simple séchage des gouttelettes et l'obtention de particules sans décomposition. Il est à noter que le mécanisme précis de décomposition du précurseur à l'intérieur du four reste obscur.

La génération d'un aérosol à partir d'ultrasons ainsi que les caractéristiques des poudres obtenues par ce procédé ont été mises en évidence et étudiées par certains auteurs [MES93, CHO08, SAN08]. Les travaux les plus récents visent à faire évoluer la vitesse de production des poudres et à mieux comprendre le rôle des paramètres de nébulisation sur leurs propriétés morphologiques [REU07]. Ainsi, l'état physique (liquide, solide ou gaz) du précurseur semble conditionner la morphologie des particules obtenues par ce procédé [CHE08]. L'agglomération des gouttes, la condensation et l'évaporation sont les raisons pour lesquelles il est difficile d'obtenir un aérosol rigoureusement monodisperse. Lorsque l'aérosol n'est pas monodisperse, les résultats sont plus aléatoires suggérant une influence plus grande du phénomène de cavitation dans la formation du brouillard. En effet, pour définir le phénomène de cavitation : le cristal piézo-électrique, d'un générateur haute fréquence produit des vibrations qui sont transmises à la cuvette soit directement, soit par l'intermédiaire d'un liquide, le plus souvent de l'eau. Les ondes émises progressent jusqu'à la surface du liquide où elles font éclater le film liquide en très petites gouttelettes.

Récemment, Dada *et al.* [DAD09] ont développé une approche calculatoire pour étudier l'influence de la température du four sur un matériau obtenu par spray-pyrolyse. La viscosité, la tension de surface et la pression de vapeur varient en fonction de la température. La pression de vapeur croît avec la température, en revanche, la viscosité et la tension de surface diminuent. Ainsi, Chen *et al.* [CHE08] ont constaté qu'une forte volatilité du précurseur favorisait un mécanisme de conversion en phase gazeuse. Ce mécanisme suppose que les particules obtenues résultent de la pyrolyse de la vapeur du précurseur. Au moment de la génération d'aérosol deux mécanismes qui conduisent à des particules de répartition granulométrique bimodale peuvent être observés : la conversion gaz-particule et la conversion gouttelette-particule [ESL06, CHE08].

Okuyama *et al.* [OKU03] définissent la conversion gaz-particule comme un procédé *bottom-up* et celle gouttelette-particule comme un procédé *top-down*. La réactivité du gaz porteur ainsi que l'affinité chimique vis-à-vis du précurseur pourraient modifier la morphologie et la composition des particules à la fin de la pyrolyse [DEZ02, ESL06].

Dans le cadre de l'utilisation d'un générateur d'aérosol, deux phénomènes physiques peuvent être à l'origine de la formation des gouttes : la vibration électro-capillaire de la surface du liquide et la cavitation à l'interface liquide/gaz [JUN08]. Selon la littérature [MUS95, KO04,

*GAU04, MAR08*], une corrélation entre le diamètre des gouttelettes ( $d$ ) et la longueur d'onde des vibrations de surface ( $\lambda$ ) peut être établie :

$$d = \alpha\lambda \quad \text{avec } \lambda = (8\Pi\gamma/\rho f^2)^{0,33} \quad (\text{I-18})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \text{longueur d'onde} \\ f = \text{fréquence des oscillations} \\ \rho = \text{masse volumique du liquide} \\ \gamma = \text{tension superficielle du liquide} \end{array} \right.$$

On constate d'après l'équation (**I-19**) que la longueur d'onde des oscillations à la surface ou longueur d'onde capillaire ( $\lambda$ ) dépend de la fréquence des oscillations ( $f$ ), de la densité du liquide ( $\rho$ ) et de sa tension superficielle ( $\gamma$ ). Il est à noter aussi que, selon la littérature [*BRA05, MAR08*], la corrélation entre la morphologie des poudres et la densité des particules peut être aussi établie en faisant une comparaison entre les valeurs théoriques des diamètres de particules et celles expérimentales. Selon Brankovic [*BRA05*], le diamètre théorique peut être calculé selon la formule reportée ci-dessous :

$$d = (CM/\rho)^{0,33}d_0 \quad \text{Avec} \quad (\text{I-19})$$

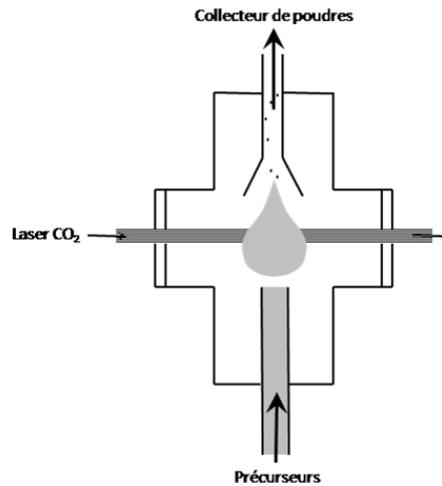
$d$  = diamètre d'une particule  
 $C$  = concentration molaire de la solution (précurseur)  
 $\rho$  = densité volumique des particules  
 $M$  = masse molaire  
 $d_0 = \text{diamètre des gouttelettes ou } d_0 = 0,34 (8\Pi\gamma/\rho f^2)^{0,33} \left\{ \begin{array}{l} f = \text{fréquence des oscillations} \\ \rho = \text{masse volumique du liquide} \\ \gamma = \text{tension superficielle du liquide} \end{array} \right.$

L'introduction de l'aérosol dans le four de pyrolyse est souvent effectuée à l'aide d'un gaz porteur inerte et/ou réactif. Le débit de gaz porteur influence directement la quantité de matière entraînée dans le four de pyrolyse modifiant ainsi le taux de production des poudres. Une étude antérieure montre que l'augmentation du débit du gaz porteur entraîne une diminution de la taille des particules [*SAL06*].

### **La mise en œuvre de l'aérosol par pyrolyse laser ou spray-pyrolyse :**

La synthèse de poudres ultrafines par pyrolyse laser a été initiée au MIT (USA) par Haggerty [*HAG81*]. Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés que ce procédé peut produire tant en terme de composition chimique que de morphologie et de cristallinité. La pyrolyse laser repose sur l'interaction en jets croisés entre un faisceau laser Infra-Rouge CO<sub>2</sub> et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée [*DOU99, CAU03*]. Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone réactionnelle, les précurseurs sont dissociés, une flamme

apparaît dans laquelle des nanoparticules sont formées sans interaction avec les parois du réacteur. Les précurseurs peuvent être gazeux et/ou liquides. Le montage est schématisé à la **figure I-9** :



**Figure I- 9 : Principe de la synthèse par pyrolyse laser.**

Les étapes du processus sont :

- l'excitation des états vibrationnels des molécules absorbant le rayonnement Infra-Rouge ;
- le transfert de l'excitation par collision à toutes les molécules du milieu ;
- la dissociation des molécules donnant lieu à une vapeur saturée ;
- la nucléation homogène ;
- la croissance des nanoparticules.

La pyrolyse laser permet de produire des poudres fines et de pureté contrôlée. Le rendement chimique peut être supérieur à 90 % pour les précurseurs gazeux. Les taux de production sont compris entre 30 et 100 g/h pour les nanopoudres à base de silicium en laboratoire et peuvent dépasser 1 kg/h pour un pilote de production de nanoparticules de SiC [CAU03]. Cependant l'utilisation de précurseurs gazeux pour la synthèse de nanopoudres SiCN par ce procédé rend l'opération délicate et coûteuse, du fait de la manipulation dangereuse et du coût des gaz. Des études antérieures [MUS95], ont montré la possibilité de réaliser cette synthèse à partir d'un précurseur liquide (hexaméthylsilazane) utilisé sous forme aérosol. Néanmoins, la stabilité thermique des nanopoudres issues de précurseurs liquides est insuffisante. La décomposition incomplète de l'aérosol au sein du faisceau laser peut être à l'origine de cette instabilité étant donné que le temps de résidence des espèces dans la zone réactionnelle est très faible. Un dispositif de couplage aérosol/four thermique a été conçu au laboratoire lors d'une étude plus récente [SAL06]. Ce montage permet de réaliser des pyrolyses avec des temps de résidence des espèces nettement supérieures à ceux de pyrolyse laser qui sont compris entre 6 et 70 ms pour des débits de l'ordre de

0,7 à 2,4 L.min<sup>-1</sup>, respectivement [CAU94]. Ce procédé, appelé spray-pyrolyse, est actuellement en plein essor. Un grand nombre de matériaux peut être obtenu par cette méthode de pyrolyse. Ainsi, des poudres ultrafines de ZrO<sub>2</sub>, de CeO<sub>2</sub> [CHE08], ou de MgB<sub>2</sub> [KO04], ou encore de titanate de baryum-strontium (BST) [BRA05] peuvent être synthétisées par spray-pyrolyse. Le procédé spray-pyrolyse semble être une technique prometteuse pour produire des matériaux dans un large domaine de composition de taille et de morphologie (poudres, films, etc.) [HAE99]. Les poudres issues de la décomposition thermique de l'aérosol d'un précurseur organométallique liquide sont ultrafines, avec un diamètre compris entre 20 et 150 nm. Ainsi, ces poudres sont susceptibles de présenter une meilleure stabilité thermique que celle obtenues par pyrolyse laser.

## V. Conclusion

La densification de céramiques composites de type Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ne peut être mise en œuvre qu'en présence d'ajouts de frittage tels que l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et l'yttrine (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La voie précurseur pré-céramique semble être une méthode prometteuse pour l'élaboration de matériaux céramiques homogènes du point de vue de la composition chimique et de la microstructure. Parmi les différentes méthodes utilisées dans la littérature pour la conversion du polymère en céramique le procédé spray-pyrolyse semble être le plus apte à élaborer de nanopoudres multiéléments Si, C, N, Al, Y et O à partir d'un précurseur liquide.



CHAPITRE II :

---

SYNTHÈSE DES PRÉCURSEURS

---



Les nanopoudres préallées synthétisées par pyrolyse d'un précurseur liquide semblent convenir à l'obtention de matériaux composites homogènes. L'élaboration de ces poudres spécifiques contenant *in situ* les ajouts de frittage (Al, Y, O) a été envisagée à partir de la pyrolyse de précurseurs organométalliques.

Le précurseur liquide à base de SiCNAl (aluminosilazane) peut être obtenu par réaction entre l'hexaméthylidisilazane (HMDS)  $[(CH_3)_6Si_2NH]$  et le triméthylaluminium  $(Al(CH_3)_3)$  [SAL07]. La réaction a été confirmée par la formation d'une liaison Al-N. Le précurseur organométallique obtenu est de viscosité adaptée à la génération d'un aérosol avant l'étape de pyrolyse proprement dite.

Différents travaux menés sur la pyrolyse laser des précurseurs organométalliques montrent qu'il est difficile de dissoudre complètement les alkoxydes d'yttrium dans les silazanes [CAU99, DEZ03]. Cette difficulté est à l'origine d'une nébulisation délicate du précurseur et donc d'une composition hétérogène des poudres finales. De plus, le mélange des réactifs s'effectue dans un milieu alcoolique pour diminuer la viscosité du mélange et solubiliser les alkoxydes [CAU99]. Mais l'introduction d'un alcool comme solvant conduit souvent à un apport excédentaire d'oxygène.

Ce travail sera alors dédié à la synthèse d'un précurseur SiCNYO selon deux voies : *via* une liaison Y-O dans un silazane (Si-N-Si) ou *via* une liaison Y-N dans un siloxane (Si-O-Si). Puis, l'élaboration de poudres ultrafines SiCNAlYO sera menée par pyrolyse du mélange de précurseurs d'aluminium et d'yttrium, avec optimisation des conditions de synthèse.

## I. Matières premières et techniques expérimentales

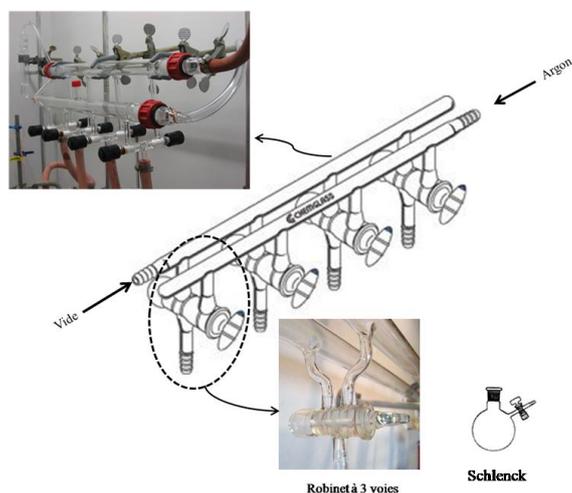
### I.1. Matières premières

Les différents réactifs utilisés et leurs caractéristiques sont rassemblés dans le **tableau II-1**. Tous les réactifs commerciaux utilisés et les précurseurs synthétisés sont sensibles à l'humidité. La verrerie est donc préalablement séchée 15 h dans une étuve à 100° C, puis purgée à chaud sous vide avant toute manipulation. L'argon, utilisé pour toutes les synthèses, est purifié en traversant des colonnes contenant de l'oxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ), du sulfate de calcium ( $CaSO_4$ ) et de la laine de roche. Les manipulations des réactifs sont réalisées en boîte à gants constituée d'une enceinte sous argon.

Réactifs	Formule brute	Pureté	Fournisseur
Acétate d'yttrium hydraté	$Y(OCOCH_3)_3 \cdot 4H_2O$	99,9 %	Aldrich
Triméthylchlorosilane	$Si(CH_3)_3Cl$	98 + %	Alfa Aesar
Triéthylamine	$N(C_2H_5)_3$	99 + %	Alfa Aesar
Hexaméthylidisilazane	$Si_2(CH_3)_6NH$	99 + %	Alfa Aesar
Trichlorure d'yttrium	$YCl_3$	99,99 %	Alfa Aesar
Tétraméthylidisiloxane	$Si_2H_2(CH_3)_4O$	97 %	Alfa Aesar
Tétrahydrofurane (anhydre)	$C_4H_8O$	99,8 %	Alfa Aesar
Méthanol (anhydre)	$CH_3OH$	99,9 %	Alfa Aesar

**Tableau II- 1 : Les principales caractéristiques des réactifs utilisés.**

Les synthèses ont été effectuées alors sous atmosphère inerte d'argon sec à l'aide d'une « rampe mixte vide/argon ». La rampe mixte vide/argon est présentée *figure II-1*. Un robinet à trois voies permet de connecter le montage à une voie d'alimentation en argon ou à une pompe à vide. A la sortie de la rampe, on dispose d'une colonne à l'huile pour l'argon qui permet de régler la pression du gaz au cours de la manipulation. Un piège à azote liquide protège la pompe à vide à l'entrée de la rampe. La verrerie adaptée pour la rampe est de type « Schlenck » c'est-à-dire un ballon muni d'un robinet à travers duquel l'argon est introduit régulièrement lors de l'injection des différents réactifs.



**Figure II- 1 : Rampe mixte vide/argon et Schlenck pour les essais sous atmosphère contrôlée.**

## I.2. Techniques expérimentales

Les réactifs et les produits ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique, par spectrométrie de masse, par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état liquide et solide et par spectroscopie Infra-Rouge (IR-TF).

### I. 2.1. Analyse thermogravimétrique

Le comportement thermique des poudres au cours de l'étape de la déshydratation a été suivi par une analyse thermogravimétrique (ATG). Les courbes thermogravimétriques (TG) sont enregistrées à l'aide d'un appareil TA INSTRUMENTS (modèle SDT 2960). Des prises d'essai de 60 mg sont introduites dans des creusets en alumine et les expériences sont réalisées sous argon pour une température maximale de 1000 °C.

### I. 2.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est utile pour connaître la nature chimique des espèces volatiles dégagées lors d'une réaction chimique ou d'un traitement thermique. L'argon est le gaz porteur utilisé pour les différents essais. L'analyse est effectuée en continu à l'aide d'un appareil TA Instrument (SDT 2960) de type quadripôle. Les intensités des raies correspondant aux espèces chimiques dégagées sont enregistrées à intervalles réguliers grâce au logiciel "Balzers Quadstar 422". L'acquisition est réalisée en fonction du temps. Les valeurs enregistrées ( $m/z$ ) sont exprimées en UMA (Unité Masse Atomique). Le rapport «  $m/z$  » correspond à la masse  $m$  de l'espèce ionisée détectée divisée par sa charge  $z$ .

### I. 2.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Cette spectroscopie, est un puissant outil de caractérisation de l'ordre local. Cet avantage lui permet d'accéder à l'environnement structural d'un élément donné en solution, à l'état solide, dans les composés cristallisés comme dans les composés amorphes. Le spectromètre de RMN utilisé est de type Brüker (Avance DPX 400MHz).

Les spectres RMN en phase liquide, exprimés en intensité en fonction du déplacement chimiques  $\delta$  (ppm), renseignent sur l'environnement des "noyaux" des éléments  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les échantillons peuvent être analysés avec ou sans dilution. Les caractérisations avec dilution dans un solvant deutéré (tétrahydrofurane deutéré, THF, $d^8$ ), ont été réalisées par M. Champavier du service commun de RMN de l'Université de Limoges.

Les analyses RMN du silicium  $^{29}\text{Si}$ , du proton  $^1\text{H}$  et du carbone  $^{13}\text{C}$  en phase solide ont été menées en collaboration avec le CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation UPR3079 CNRS) à Orléans. L'échantillon (20 à 30 mg) est mis dans un rotor RMN MAS de 2,5 mm. Les spectres de RMN du solide ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS), aux fréquences respectives de 400 MHz pour  $^1\text{H}$  et 100,6 MHz pour  $^{13}\text{C}$ . le silicium a un temps de relaxation ( $T_1$ ) très long ce qui implique une durée d'expérience très longue (4-5 jours). Les caractérisations ont été réalisées à température ambiante avec un spectromètre Brüker (Avance 400 MHz (9,4 T)). Tous les spectres MAS sont traités à l'aide du programme Dmfit [MAS02].

### I. 2.4. Spectroscopie d'absorption Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge a été menée sur un appareillage Perkin Elmer Spectrum One pour une acquisition dans une gamme de nombres d'onde comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette gamme, les mesures sont réalisées en absorbance au travers de pastilles de bromure de potassium (KBr). Une autre acquisition est effectuée pour les produits qui absorbent dans une gamme de nombre d'ondes comprise entre 1200 et 50  $\text{cm}^{-1}$  (FTIR Nicolet-6700). Dans cet intervalle, les spectres sont obtenus à l'aide d'une pastille d'iodure de césium (CsI).

Pour les échantillons liquides, les analyses sont effectuées par dépôt d'une gouttelette du produit entre deux fenêtres de KBr, alors que pour les solides, 1,5 mg de poudre sont mélangés, sous atmosphère contrôlée, à 400 mg de KBr ou de CsI anhydre, puis pressés dans un moule en métal de 20 mm de diamètre.

#### Normalisation des spectres :

La comparaison de tous les spectres Infra-Rouges ne peut se faire sans une normalisation. La normalisation consiste à fixer à une valeur précise (par exemple égale à 1) l'intensité d'une bande caractéristique d'une liaison stable dans les conditions étudiées. Après une correction automatique de la ligne de base, chaque spectre est multiplié par un coefficient ramenant l'intensité de la bande d'absorbance à celle de la bande de référence. Pour évaluer les augmentations ou les diminutions d'intensités, on raisonne en « intensités relatives ».

## II. Synthèse des précurseurs

Nous allons étudier la possibilité de greffer l'yttrium sur un silazane *via* une liaison Y-O (voie 1) ou sur un siloxane *via* une liaison Y-N (voie 2). La comparaison de ces deux voies de synthèse du précurseur permettra d'envisager l'influence de la nature chimique des liaisons avec l'yttrium au sein du composé organosilicié sur la qualité des poudres produites.

### II.A. Voie 1

Notre choix s'est porté sur l'hexaméthylsilazane HMDS (Si-N-Si) pour greffer l'yttrium. Pour que le précurseur final contienne les éléments Si, C, N, Y et O, le réactif à base d'yttrium doit également contenir l'élément oxygène.

Selon Iwamoto [IWA98], l'introduction de l'yttrium dans un silazane est possible à partir du triméthoxyde d'yttrium ( $\text{Y}(\text{OCH}_3)_3$ ). Cependant, cet alkoxyde n'est pas disponible dans le commerce et les différents essais réalisés pour le synthétiser n'ont pas été concluants, en raison de

la forte réactivité de l'yttrium et de l'instabilité du produit obtenu. L'acétate d'yttrium hydraté a donc été envisagé. Les formules développées des deux réactifs sont présentées *figure II-2*.

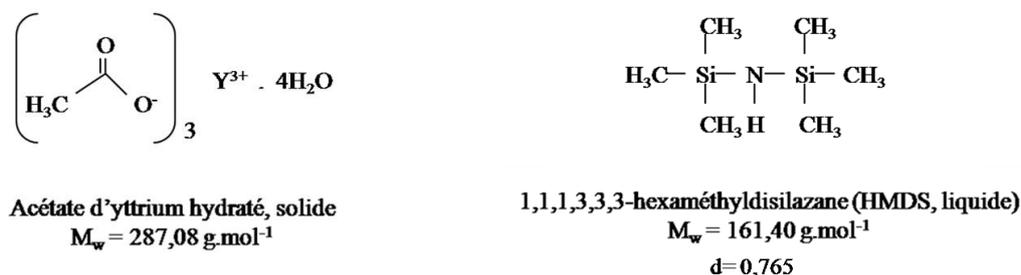


Figure II- 2 : Formules développées des réactifs : l'acétate d'yttrium hydraté et l'hexaméthylsilazane (HMDS).

### II.A.1. Traitement thermique de l'acétate d'yttrium :

L'acétate d'yttrium est un complexe organométallique hygroscopique, il est donc difficile de trouver dans le commerce un acétate d'yttrium non hydraté. Une étude thermogravimétrique a été réalisée afin de déterminer les conditions appropriées pour déshydrater complètement l'acétate d'yttrium. L'analyse thermogravimétrique a été menée sous argon avec une montée en température de 10 °C/min jusqu'à 800 °C suivie d'un palier isotherme de 10 min. Le produit obtenu après traitement thermique a été caractérisé par spectroscopie IR.

La *figure II-3* présente la courbe de perte en masse ( $100 \cdot \Delta m/m_0$ ) de l'acétate d'yttrium commercial en fonction de la température. Les produits réactionnels ont été caractérisés par la spectroscopie Infra Rouge.

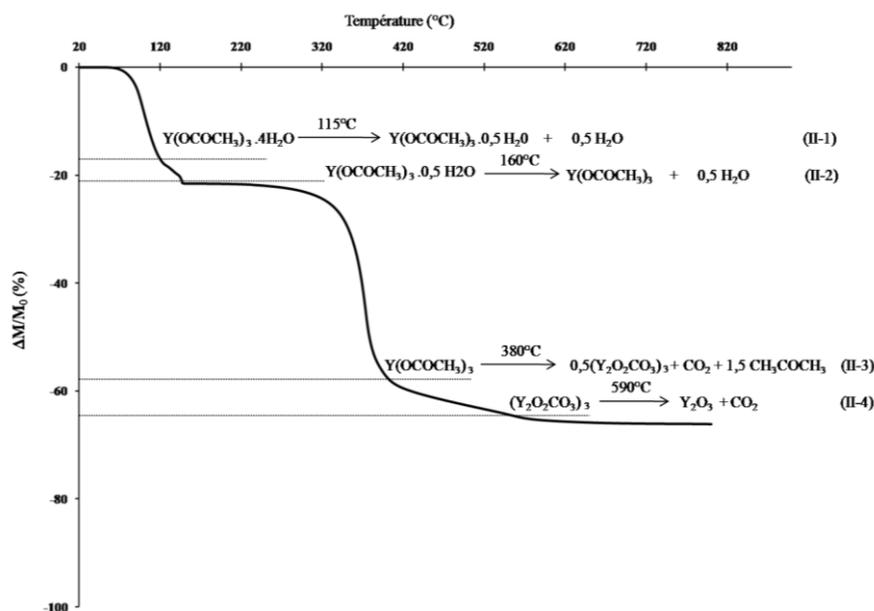


Figure II- 3 : Thermogramme sous argon de l'acétate d'yttrium hydraté.

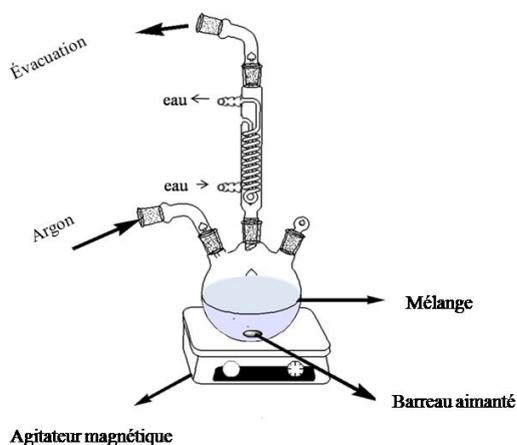


structure générale ( $R^1R^2C=CR^3-O-R^4$ ). La silylation de l'acétate d'yttrium se traduit par une substitution de l'oxygène par un groupement silylé accompagnée de la formation d'un groupement vinylique. Certains auteurs [EMD77, EMD82, KAD07, SHT08] ont également montré que la silylation pouvait aboutir à une isomérisation du produit silylé (*i.e.*, O- et C- silylation).

### II.A.3. Silylation de l'acétate d'yttrium

Différents essais de solubilisation montrent qu'aucun solvant anhydre (*e.g.* toluène, méthanol, pyridine) ne permet la dissolution de l'acétate d'yttrium. Toutefois, l'acétate d'yttrium déshydraté (2,5 g) dans le THF (50 mL) donne une suspension homogène qui disparaît après l'addition de l'agent de silylation (Triméthylchlorosilane TMCS). La triéthylamine (8 mL) et le triméthylchlorosilane (TMCS) (7 mL) sont ensuite introduits respectivement dans le ballon réactionnel à l'aide d'une seringue et sous un balayage continu d'argon. La triéthylamine est utilisée pour son caractère basique afin de neutraliser le milieu.

Le montage réactionnel est présenté *figure II-4*. Au moment de l'introduction du TMCS, le mélange devient limpide. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, un précipité se forme et le mélange prend une couleur violette. L'agitation est maintenue 24 h à température ambiante.



**Figure II- 4 : Montage réactionnel pour les différents essais.**

Le mélange réactionnel est ensuite filtré afin de séparer le précipité du produit soluble dans le tétrahydrofurane (THF). Le filtrat est placé sous vide dynamique afin d'évaporer le solvant et récupérer le produit solide. Le montage est présenté *figure II-5*. Le solide jaune obtenu est stocké en boîte à gants pour la caractérisation.

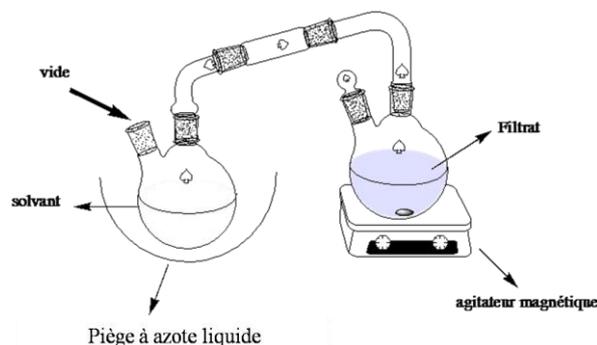


Figure II- 5 : Montage utilisé pour l'évaporation contrôlée du solvant.

## Résultats et discussion

Afin de suivre l'évolution de la structure moléculaire du précurseur au cours des différentes étapes de la synthèse et donc établir les mécanismes réactionnels, les réactifs ainsi que les produits obtenus ont été caractérisés par Résonance Magnétique Nucléaire et par spectrométrie Infra Rouge.

### a. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

#### i. RMN $^{13}\text{C}$ - produit liquide

La silylation a été suivie dans un premier temps par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  sont assez complexes en raison de la difficulté à solubiliser l'acétate d'yttrium et l'acétate d'yttrium silylé dans un même solvant. La RMN à l'état liquide des différents produits a été réalisée dans le solvant tétrahydrofurane deutéré (THF,  $d^8$ ).

Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  de l'acétate d'yttrium hydraté et de l'acétate d'yttrium silylé sont présentés à la *figure II-6*. Pour l'acétate d'yttrium commercial (*Fig. II-6(a)*), on observe la présence de deux pics situés à 23 ppm et à 185 ppm, attribués respectivement aux deux carbones du groupement  $\text{O}-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}_3$  et  $\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{CH}_3$  [VOL90, RUW00, BRI08]. Le spectre de RMN  $^{13}\text{C}$  de l'acétate d'yttrium silylé (*Fig. II-6(b)*) met en évidence de nouveaux signaux, alors que ceux précédemment cités disparaissent (185 ppm) ou diminuent d'intensité (23 ppm). Les deux pics apparus vers 1 ppm et 69 ppm correspondent respectivement à l'élément carbone des groupements  $\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$  et  $\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$  [KON06]. La série de signaux enregistrés entre 125 et 135 ppm rend compte de la présence des groupements Si-vinyl. De même, la série de signaux observée dans la région de 15 à 50 ppm résulte, selon la littérature, de la transformation des groupements vinyliques par hydrosilylation [PER94]. Les intensités de ces différents signaux sont trop faibles pour les exploiter et certains d'entre eux sont masqués par le pic du solvant situé vers 50 ppm. Pour limiter l'effet du

solvant et avoir une caractérisation complémentaire, les différents produits ont été étudiés en RMN à l'état solide.

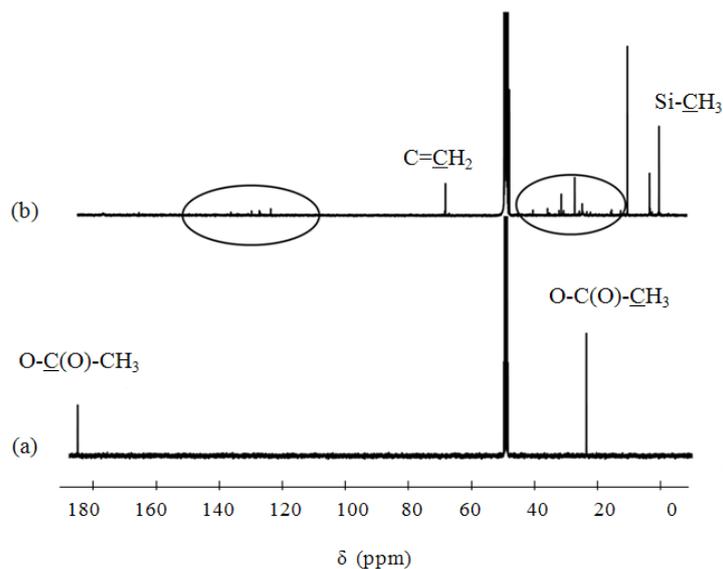


Figure II- 6 : Spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état liquide de l'acétate d'yttrium commercial (a) et de l'acétate d'yttrium silylé (b).

### ii. RMN (CP-MAS) $^{13}\text{C}$ - produit solide

Les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  en rotation à l'angle magique (MAS-Magic Angle Spinning), laissent apparaître deux types de signaux (Fig. (II-7)). Les pics dont le déplacement chimique est compris entre 0 et 50 ppm correspondent à des sites de carbone de type  $\text{sp}^3$  et ceux, dont le déplacement chimique est compris entre 100 et 200, ppm sont attribués aux sites de type  $\text{sp}^2$  [PER94, MUS95].

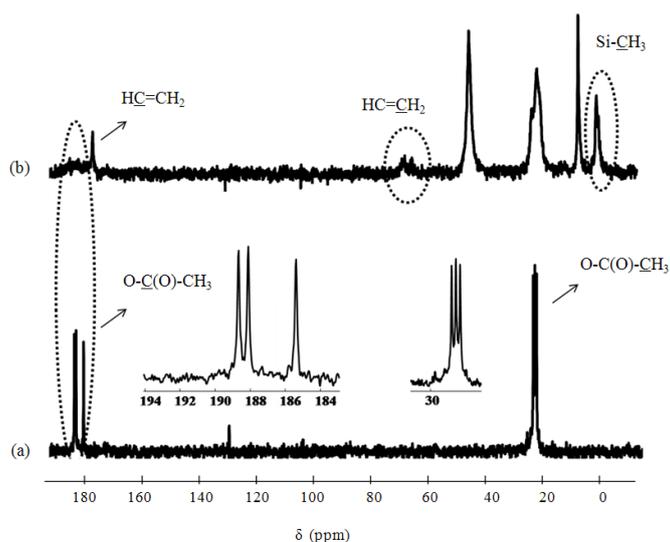
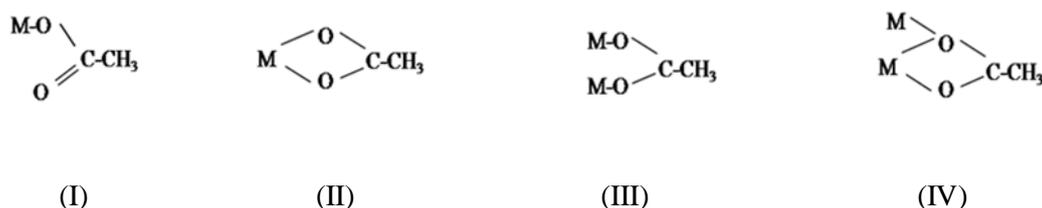


Figure II- 7 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (CP-MAS) de l'acétate d'yttrium commercial (a) et de l'acétate d'yttrium silylé (b).

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (CP-MAS) de l'acétate d'yttrium hydraté (**Fig. II-7(a)**) montre deux séries de trois résonances situées autour de 23 ppm (22,4 ; 23,0 ; 23,5) et 185 ppm (185,2 ; 188,0 ; 188,5). De tels déplacements chimiques sont attribués respectivement aux carbones de l'environnement  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\underline{\text{C}}\text{H}_3$  et  $-\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{CH}_3$  [**RIB91**].

La présence de ces raies multiples laisse à penser que plusieurs structures cohabitent au sein de l'acétate d'yttrium hydraté. Ainsi, certains auteurs [**RIB91**, **SHA98**], proposent différents modes de coordination du ligand  $(\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_3$  avec l'atome métallique (Y) ou d'autres terres rares (La, Er, etc.). Ces auteurs distinguent les monodentates (**I**), les chélatants (**II**), les pendants (**III**) et les polymériques (**IV**) (**Fig. II-8**) [**RIB91**, **SHA98**].



**Figure II- 8 : Différents modes de coordination de l'acétate solide vis-à-vis d'un atome métallique M.**

Une corrélation entre le mode de coordination et le déplacement chimique de l'isotope  $^{13}\text{C}$  a été établie par Ribot *et al.* [**RIB91**]. Il précise que la résonance autour de 185 ppm devrait être attribuée à l'acétate ayant une coordination polymérique (**IV**) avec l'atome métallique et, celle autour de 188 ppm, correspondrait à une coordination de type chélatant (**II**). Dans notre cas, l'acétate d'yttrium commercial serait constitué de deux structures : chélatante et polymérique.

Pour l'acétate d'yttrium silylé, le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (CP-MAS) (**Fig. II-7(b)**) montre que l'intensité des pics situés à 185 ppm attribués au groupement  $-\text{O}-\underline{\text{C}}(\text{O})-\text{CH}_3$  diminue. Parallèlement, deux nouveaux pics apparaissent à 179 ppm et à 69 ppm. Ces pics correspondent respectivement aux deux carbones du groupement  $-\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$  et  $-\text{O}-\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$  [**VIJ02**, **SCH03**, **YAN06**, **FUJ07**]. De même, on observe simultanément la diminution de l'intensité des pics à 23 ppm initialement détectés dans l'acétate d'yttrium commercial et l'apparition d'un nouveau pic à 1 ppm attribué selon la littérature au groupement  $-\text{Si}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$  [**RUW00**, **SAL07**]. De plus, deux pics situés à 9,7 ppm et 47,8 ppm pourraient provenir du groupement méthyle dans  $(\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3)$  et du groupement  $-\text{CH}_2$  de la triéthylamine  $(\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3)$ , qui ne serait pas complètement éliminée lors de l'évaporation [**ARQ07**].

### iii. RMN (CP-MAS) $^{29}\text{Si}$ – produit solide

Le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  (CP-MAS) met en évidence deux types distincts d'environnement du silicium (**Fig. II-9**). Le pic situé à -22 ppm est caractéristique d'une unité C- $\text{SiC}_3$  [SCH02, JEO04]. Le pic relatif au groupement O- $\text{SiC}_3$  est localisé à 6,6 ppm [SAN04, KON06, SAL07, ARQ07]. Ces deux environnements du silicium laisseraient supposer la formation de deux produits de silylation comme déjà mentionné dans la littérature [KAD05, KAD07].

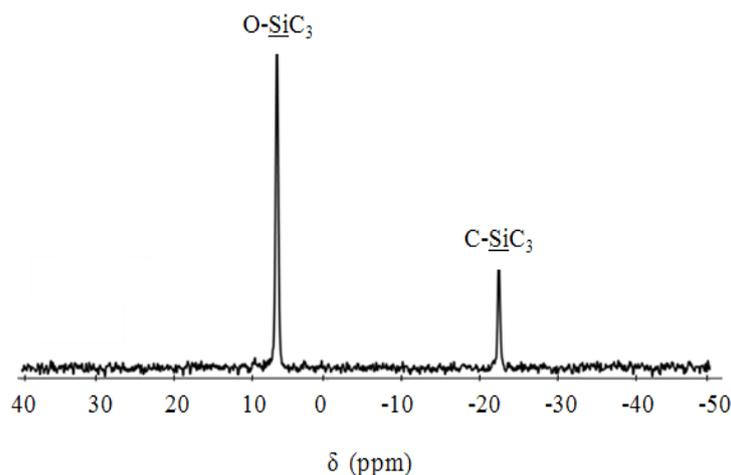


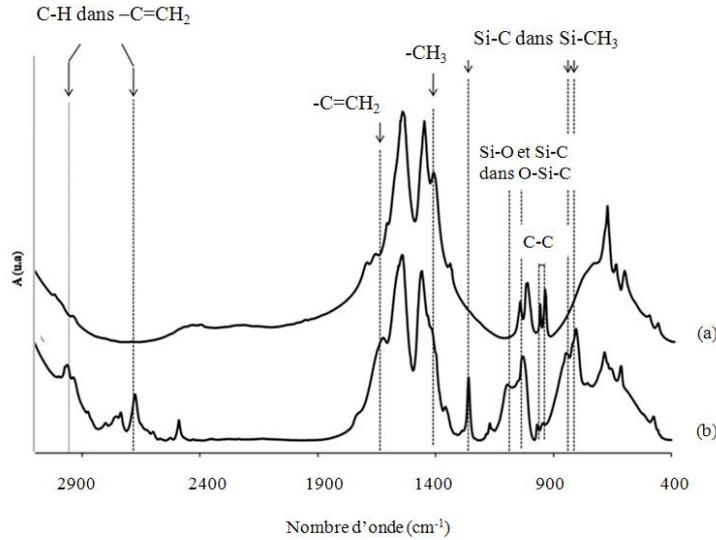
Figure II- 9 : Spectre  $^{29}\text{Si}$  RMN (CP-MAS) de l'acétate d'yttrium silylé.

### b. Analyse par Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Les évolutions observées par Résonance Magnétique Nucléaire ( $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ) sont complétées par une étude en spectroscopie Infra-Rouge. La **figure II-10** présente les spectres IR de l'acétate d'yttrium commercial (**Fig. II-10(a)**) et de l'acétate d'yttrium silylé (**Fig. II-10(b)**).

La **figure II-10(b)** montre la diminution de l'intensité de la bande à  $1415\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au groupement  $-\text{CH}_3$  terminal [RIB91, SHA98]. De même, on note une diminution importante de l'intensité des deux bandes à  $960$  et  $945\text{ cm}^{-1}$ , caractéristiques de la liaison (C-C), repérée dans le spectre IR de l'acétate d'yttrium. Le spectre IR de l'acétate d'yttrium silylé révèle l'apparition de nouvelles bandes à  $1260\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$  et  $806\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent respectivement, selon la littérature, à des liaisons Si-C (dans Si- $\text{CH}_3$ ),  $-\text{CH}_3$  (rock) de Si- $\text{CH}_3$  et à la déformation symétrique du groupement méthyle dans Si- $\text{CH}_3$  [TEG98, FUJ99]. On note aussi l'apparition de bandes d'absorption dans la région  $2980$  à  $2680\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques de liaisons  $\text{CH}_2$  insaturées. Ces bandes suggéreraient l'apparition d'une double liaison  $-\text{HC}=\text{CH}_2$  après silylation [PAL06, ROS07]. L'attribution de la bande à  $1630\text{ cm}^{-1}$  à l'élongation de la liaison C=C confirme la formation d'un groupement vinylique à l'issue de la silylation. On détecte aussi deux nouvelles bandes dans la

région 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations des liaisons Si-O et Si-C du groupement O-Si-C [IWA98, CRO06].



**Figure II- 10: Spectres IR\* de l'acétate d'yttrium hydraté (a) et de l'acétate d'yttrium silylé (b).**

\* Normalisation : bande de référence  $\gamma_s(\text{CO}_2^-)$  à 1475  $\text{cm}^{-1}$ .

Le **tableau II-2** récapitule les différentes bandes d'absorption de l'acétate d'yttrium commercial. De même, dans le **tableau II-3** sont rassemblées les principales bandes d'absorption observées sur le spectre IR de l'acétate d'yttrium silylé.

Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison correspondante	Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison correspondante	Bandes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaison correspondante
3310	$\gamma$ (OH)	1475	$\gamma_s(\text{CO}_2^-)$	960	$\gamma_{as}$ (C-C)
3020	$\gamma_{as}$ (CH)	1415	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ )	945	$\gamma_s$ (C-C)
2935	$\gamma_s$ (CH)	1350	$\delta$ ( $\text{CH}_3$ )	680	$\delta$ ( $\text{CO}_2^-$ )
1700	$\delta$ (OH)	1050	$\rho$ ( $\text{CH}_3$ )	645	$\delta$ ( $\text{CO}_2^-$ )
1665	$\delta$ (OH)	1025	$\rho$ ( $\text{CH}_3$ )	610	$\rho$ ( $\text{CO}_2^-$ )
1550	$\gamma_{as}(\text{CO}_2^-)$	1015	$\rho$ ( $\text{CH}_3$ )		

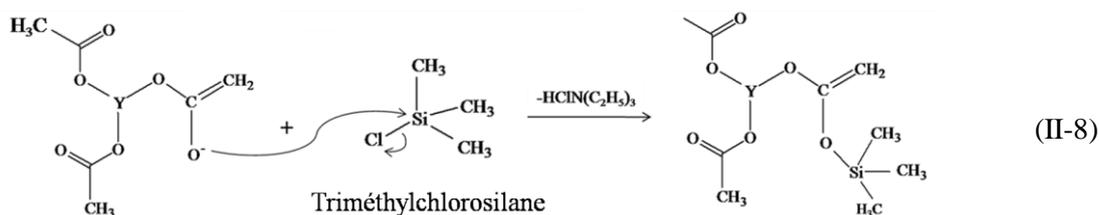
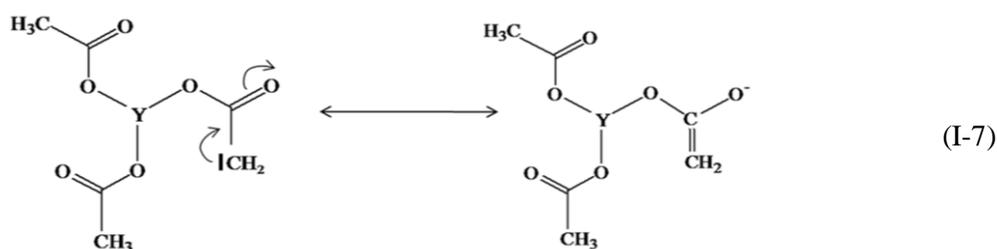
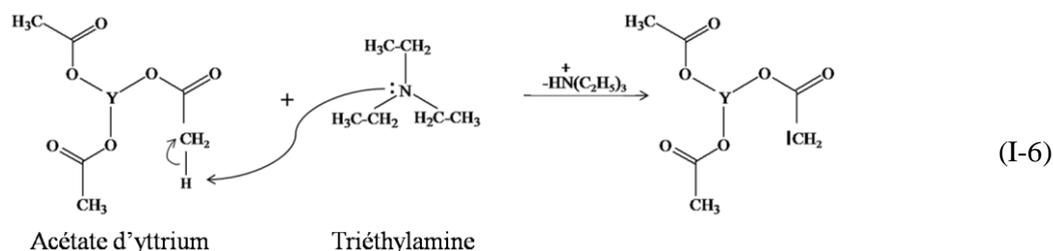
**Tableau II- 2 : Indexation des bandes du spectre IR de l'acétate d'yttrium hydraté [RIB91, SHA98, MON04].**

Bandes observées après silylation		
Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution	Références
2980-2680	C-H (stretch.) dans $\text{C}=\text{CH}_2$	[PAL06,ROS07]
1630	$\delta$ (C=C)	[WES71,KON06,ROS07]
1340	$\delta$ (C-H) dans $\text{CH}_2$ et/ ou dans C=C	[WES71,ROS07]
1260	Si- $\text{CH}_3$ déformation	[AND74,SAL07]
1100-1200	Si-O vibration	[JIN08,HAN09]
850-800	Si-C déformation dans Si- $\text{CH}_3$	[ARQ07,HAN09]

**Tableau II- 3 : Les principales bandes d'absorption en IR observées dans l'acétate d'yttrium silylé.**

A partir des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation (IR /RMN), nous pouvons proposer des hypothèses de mécanismes réactionnels pour la silylation de l'acétate d'yttrium, celles-ci basées sur la covalence de la liaison Y-O.

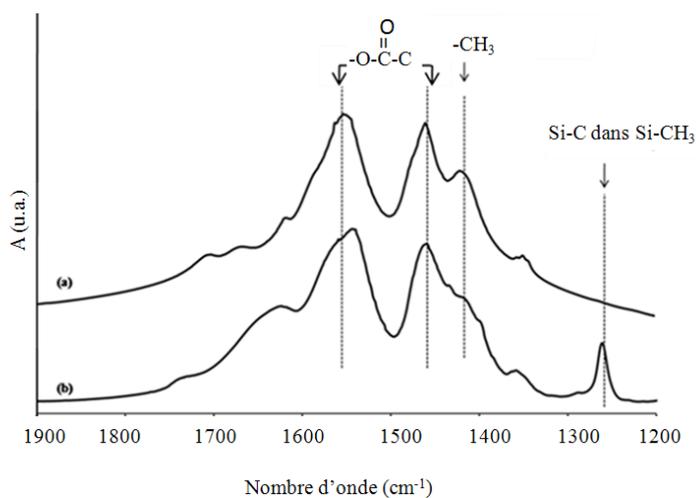
Selon la littérature [ITO88], le mécanisme débiterait par le départ d'un proton en position  $\alpha$  du groupement carbonyle. Cette étape est initiée par la présence de la triéthylamine qui possède un caractère basique et une affinité chimique vis-à-vis du proton. Une espèce transitoire de charge négative est ainsi formée (Eq. (II-6)). L'effet attractif du groupement Y-O favorise alors le transfert de la charge négative vers la formation d'une liaison C=C avec apparition de la charge négative sur l'oxygène comme le montre l'équation (II-7). L'intermédiaire ainsi obtenu est plus stable chimiquement. Le triméthylsilyle vient alors substituer la charge négative localisée sur l'atome d'oxygène pour donner l'acétate d'yttrium silylé (Eq. II-8).



Ce mécanisme peut être confirmé par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption du groupement  $\text{CH}_3$  terminal à  $1415 \text{ cm}^{-1}$ , contenant le proton en position  $\alpha$  (Fig. II-10). L'apparition des bandes d'absorption IR à  $1630 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  attribuée respectivement à la liaison C=C et aux liaisons -O-Si et Si-C (dans -O-Si-C) conforte également le mécanisme de silylation proposé (Eq. (II-6) à (II-8)).

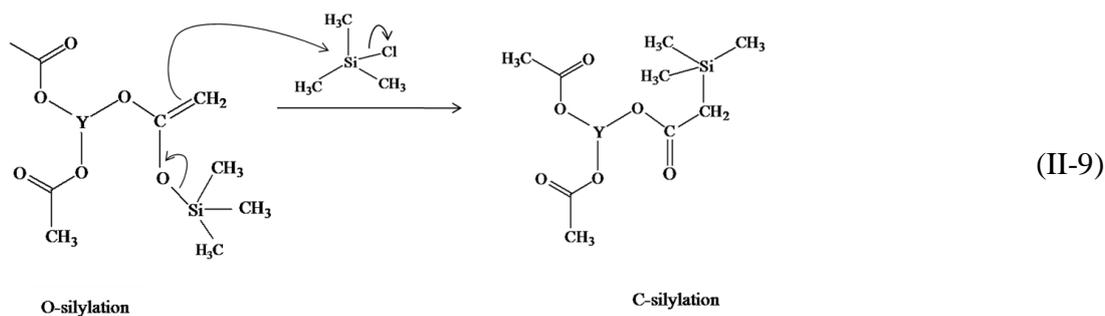
L'anion chlorure libéré ( $\text{Cl}^-$ ) réagit ensuite avec le cation ammonium quaternaire libéré lors de la déprotonation de l'acétate d'yttrium par la triéthylamine (Eq. (II-6)). Une triéthylamine hydrochlorée ( $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ) est ainsi obtenue. La caractérisation menée par spectroscopie IR sur le précipité récupéré sur le fritté a confirmé sa formation (*cf Annexe II*).

Par ailleurs, nous avons remarqué que les bandes qui correspondent à l'absorption des groupements carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ) à  $1550\text{ cm}^{-1}$  et  $1475\text{ cm}^{-1}$  ont diminué mais restent toujours présentes dans le spectre IR de l'acétate d'yttrium silylé (*Fig. (II-11)*).



**Figure II- 11 : Spectres IR de l'acétate d'yttrium (a) et de l'acétate d'yttrium silylé ( $1900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) (b).**

La détection par  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS de deux environnements différents pour le silicium conforte l'hypothèse de El Kadib et *al.* [*KAD05, KAD07*], selon laquelle, au cours de la silylation, un acétate d'yttrium silylé de structure différente peut être formé. Ce composé pourrait être issu d'une addition électrophile [*PRA06*]. Plus particulièrement, la réactivité du groupement vinylique vis-à-vis du groupement silylé électrophile ( $(\text{CH}_3)_3\text{-Si}^+$ ) est à l'origine de ce nouveau mécanisme, présenté selon l'équation (II-9). La réaction débute par l'attraction d'un groupement électrophile ( $-\text{Si}^+$ ) par le champ des électrons  $\pi$  de la double liaison.



En conclusion, les études menées par RMN et IR montrent que par réaction entre l'acétate d'yttrium et le triméthylchlorosilane (TMCS), deux isomères ont été obtenus : l'acétate d'yttrium O-silylé, issu de la substitution au niveau de l'oxygène, et l'acétate d'yttrium C-silylé obtenu par la silylation au niveau du carbone. Des résultats identiques ont été observés avec la silylation des cétones [DUN75].

A partir de ces résultats, nous avons établi un protocole de silylation de l'acétate d'yttrium qui est résumé dans la *figure II-12*.

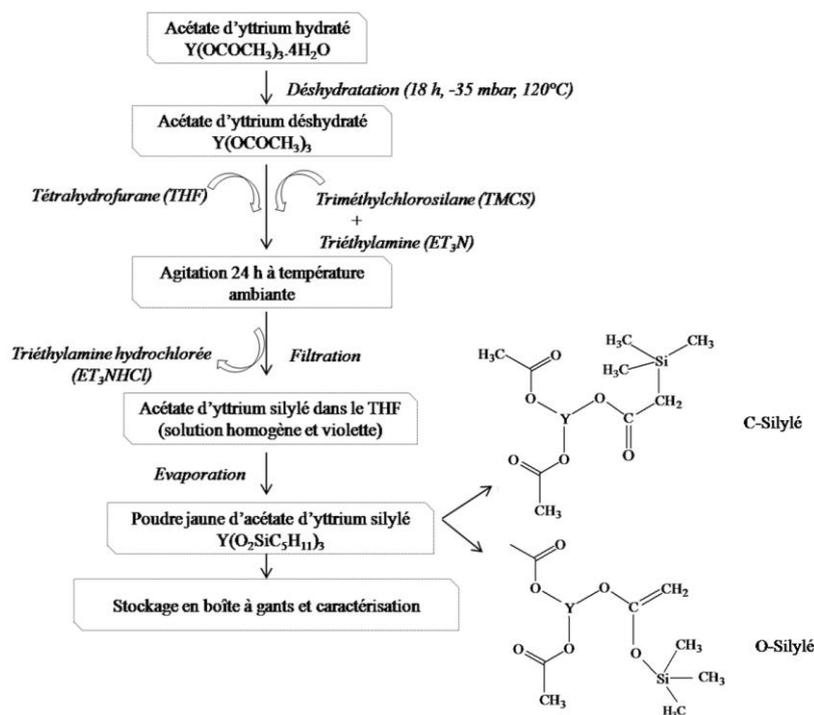


Figure II- 12 : Protocole de silylation de l'acétate d'yttrium.

#### II.A.4. Mélange acétate d'yttrium silylé et hexaméthylidisilazane (HMDS)

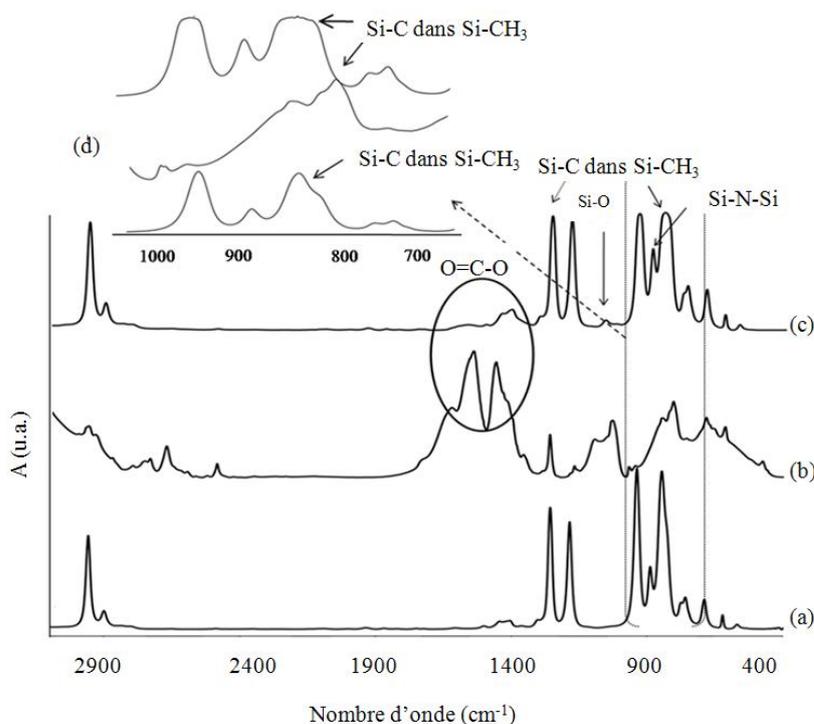
Comme déjà mentionné, notre principal objectif est de synthétiser un précurseur adapté à la nébulisation. Ce précurseur doit contenir tous les éléments nécessaires pour la synthèse de poudres multiéléments Si/C/N/Y/O. Cette étape consiste à mélanger l'acétate d'yttrium silylé synthétisé avec un silazane liquide par exemple l'hexaméthylidisilazane (HMDS). A l'issue de la silylation, la réactivité de l'acétate doit avoir diminué et on peut maintenant envisager l'obtention d'un précurseur organométallique nébulisable.

### Résultats et discussion

L'introduction de l'hexaméthylidisilazane dans le ballon contenant l'acétate d'yttrium silylé se fait sous balayage d'argon et avec toutes les précautions nécessaires pour limiter tout risque de

contamination des réactifs. L'agitation du mélange acétate d'yttrium silylé (2 g) et hexaméthylsilazane (HMDS) (50 mL) a été maintenue durant 24 h à température ambiante. Le suivi de la réaction a été réalisé par spectroscopie IR.

La **figure II-13** présente les spectres IR de HMDS, de l'acétate d'yttrium silylé, et du mélange « HMDS + acétate d'yttrium silylé ».



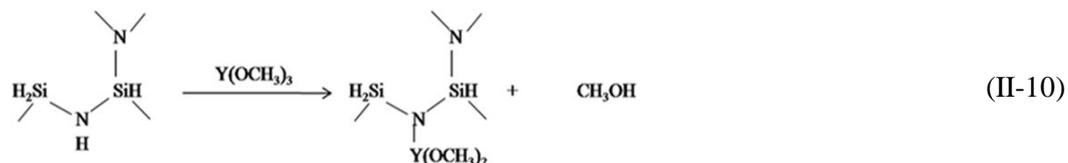
**Figure II- 13 : Spectres IR\* de HMDS (a) de l'acétate d'yttrium silylé (b), et du mélange « HMDS + acétate d'yttrium silylé »(c).**

\*Normalisation : bande de référence Si-C à  $1260\text{ cm}^{-1}$ . En effet, à l'observation de différents spectres à l'état brut, cette bande semble être la moins affectée.

Le spectre IR du mélange (**Fig. II-13(c)**) ne montre aucune évolution de la bande d'absorption à  $1175\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison N-H dans Si-N-Si (silazane) [AND74, FUN93, IWA98]. Or, si une réaction avait eu lieu, le groupement N-H du silazane aurait réagi avec le précurseur yttrié. La **figure II-13(d)** montre que l'aire de la bande attribuée à la liaison Si-C située à  $840\text{ cm}^{-1}$  est plus importante que celle du spectre IR de HMDS seul. Ce phénomène peut être interprété par l'augmentation du nombre des liaisons Si-C induite par le mélange de HMDS et de l'acétate d'yttrium silylé. De même, le spectre du mélange (**Fig. II-15(c)**), révèle la présence de la bande d'absorption attribuée à la liaison Si-O dans C-Si-O- pour des nombres d'ondes variant entre  $1200$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande n'existe que dans l'acétate d'yttrium silylé et reste inchangée après introduction de HMDS.

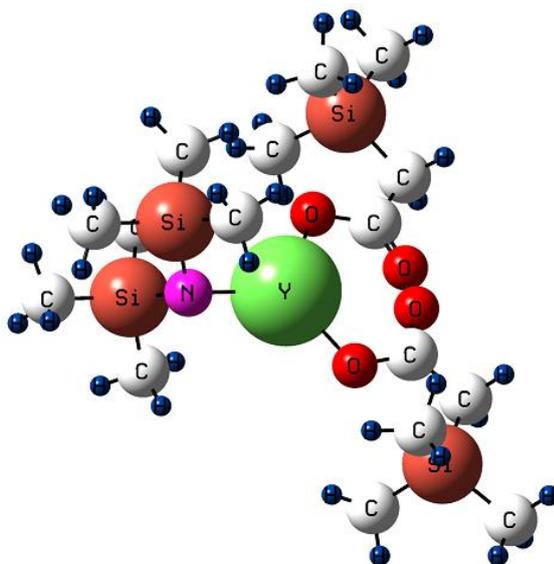
Il est important de noter, qu'après l'ajout de HMDS, le mélange est liquide et le spectre IR du produit ne laisse apparaître aucune nouvelle bande d'absorption attribuée à la liaison O-H.

Les principaux travaux sur le greffage de l'yttrium sur un silazane sont ceux d'Iwamoto *et al.* [IWA98, IWA99]. Ils ont fait réagir le perhydropolysilazane (PHPS) et le triméthoxyde d'yttrium ( $Y(OCH_3)_3$ ) et proposent la réaction suivante (Eq. II-10) :



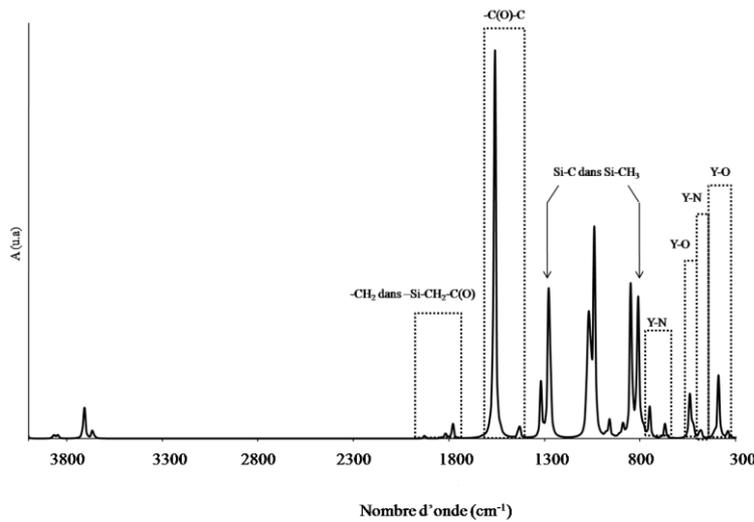
Selon ces auteurs, la diminution de l'intensité ou la disparition des bandes attribuées à la liaison N-H dans Si-NH-Si laissent suggérer la formation de liaisons Y-N. Néanmoins, ils n'ont pas montré explicitement la formation d'une telle liaison.

Afin d'associer un domaine de nombre d'onde à la vibration de la liaison Y-N sur un spectre IR, le calcul théorique de la structure de la molécule d'yttriosilazane (*Fig. II-14*) a été menée en utilisant le logiciel "Gaussian 03" [GAU03].



**Figure II- 14 : Modèle de la Structure moléculaire de l'acétate d'yttrium silylé greffé sur HMDS.**

Par le calcul des énergies de vibration de chaque liaison, ce logiciel estime les fréquences et les intensités des bandes de vibrations des liaisons envisagées. Sur la base de ce calcul, il est possible de modéliser le spectre IR de cette molécule (*Fig. II-14*). Ce spectre calculé est présenté à la *figure II-15*. Il apparaît que la liaison Y-N pourrait être associée à un pic vers  $480\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'à un large domaine de bandes compris entre  $650$  et  $780\text{ cm}^{-1}$ . Toutefois, la comparaison du spectre modélisé et du spectre issu du mélange "HMDS + Acétate d'yttrium silylé" (*Fig. II-13(c)*), ne fait apparaitre aucune bande dans le domaine de nombre d'ondes correspondant à la liaison Y-N.



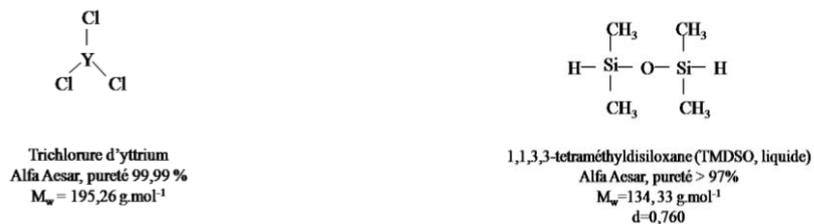
**Figure II- 15 : Spectre IR modélisé du mélange “ acétate d’yttrium silylé et de HMDS ”.**

En conséquence, le spectre IR du mélange peut être considéré comme la combinaison de deux spectres sans apparition de nouvelles bandes ou modification des bandes initiales. Ainsi, le produit obtenu semble être le résultat d’une dissolution partielle, dans les conditions expérimentales utilisées, de l’acétate d’yttrium silylé dans l’hexaméthylidisilazane (HMDS) sans formation de liaisons chimiques entre les deux réactifs. Néanmoins, le mélange est homogène et adapté à la nébulisation.

## II.B. Voie 2

La seconde voie de synthèse poursuit les mêmes objectifs à savoir synthétiser un précurseur liquide contenant tous les éléments nécessaires pour l’élaboration de poudres multiéléments SiCNYO par spray-pyrolyse. Par cette voie, l’yttrium est introduit dans le système ternaire (Si-C-O) *via* une liaison Y-N. Il a été impossible de trouver dans le commerce un réactif à base d’yttrium contenant une liaison Y-N, exempt d’oxygène et susceptible d’être compatible avec le système (Si-C-O) pour obtenir un précurseur organométallique liquide. Nous avons donc envisagé de synthétiser un produit contenant cette liaison Y-N.

La triéthylamine, le trichlorure d’yttrium  $YCl_3$  et le tétraméthylidisiloxane (TMDSO) sont les réactifs choisis. Les formules développées du trichlorure d’yttrium et du TMDSO sont présentées à la *figure II-16*.



**Figure II- 16 : Formules développées des réactifs (voie 2).**

### II.B.1. Amminolyse du trichlorure d'yttrium

Après plusieurs tests de solubilité, le méthanol anhydre est le solvant le mieux adapté pour dissoudre le trichlorure d'yttrium ( $YCl_3$ ). La dissolution complète des cristaux est progressive et le mélange est mis dans un bain de glace à  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$ . La triméthylamine, refroidie également à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , est injectée sous balayage d'argon dans le ballon réactionnel. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 2 heures à  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . On note au fur et à mesure que la température du ballon s'élève, un dégagement gazeux dont la nature a été identifiée par spectrométrie de masse. Le mélange réactionnel est placé ensuite sous vide dynamique afin d'évaporer le solvant. Le solide blanc, récupéré dans le ballon après évaporation du solvant, est stocké en boîte à gants pour la caractérisation.

## Résultats et discussion

### a. Spectrométrie de masse (SM)

Durant la synthèse, le dégagement gazeux observé a été analysé par spectrométrie de masse. Les résultats des analyses sous argon sont présentés à la **figure II-17**. Le dégagement relevé à  $m/z=64$  pourrait être attribué au départ de chloroéthane ( $Cl-CH_2-CH_3$ ). Il serait la conséquence d'une réaction de déchlorination avec la triéthylamine. De plus, la **figure II-17** met en évidence l'apparition des fragments  $CH_3^+$  ( $m/z=15$ ) et  $Cl-CH_2^+$  ( $m/z=49$ ). Ces masses détectées ne peuvent pas correspondre à une réaction entre le méthanol et la triéthylamine puisque des tests séparés excluent toute réaction indésirable entre les deux réactifs dans les mêmes conditions expérimentales.

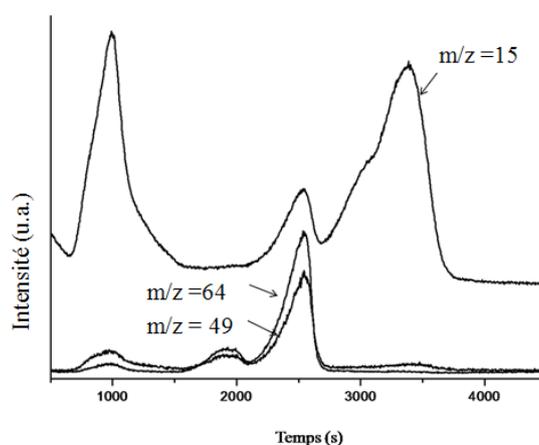
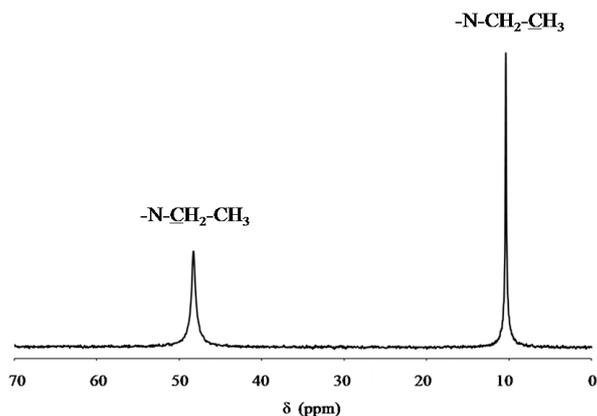


Figure II- 17 : Spectrométrie de masse enregistrée au cours de la réaction d'amminolyse de  $YCl_3$ .

Pour exclure l'hypothèse d'une adsorption de l'amine sur les cristaux de  $\text{YCl}_3$  et afin de confirmer l'aminolyse du trichlorure d'yttrium, les produits obtenus ont été caractérisés par Résonance Magnétique Nucléaire et par spectrométrie Infra-Rouge.

**b. RMN (CP-MAS)  $^{13}\text{C}$ -produit solide**

La *figure II-18* représente le spectre obtenu en RMN (CP-MAS) du  $^{13}\text{C}$  à l'état solide du produit aminolysé. Le spectre met en évidence deux pics situés à 10 ppm et 49 ppm qui sont attribués respectivement selon la littérature aux environnements du carbone dans le groupement  $-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$  et  $-\text{N}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$  [SCH03]. Or, ce groupement existe déjà dans la triéthylamine liquide initiale, cette technique de caractérisation ne permet pas d'écarter l'hypothèse d'une adsorption de l'amine sur la poudre de  $\text{YCl}_3$ . Bien que le dégagement du chloroéthane ait été observé, la spectroscopie RMN ne permet pas à elle seule de conclure sur la nature des produits de réaction.

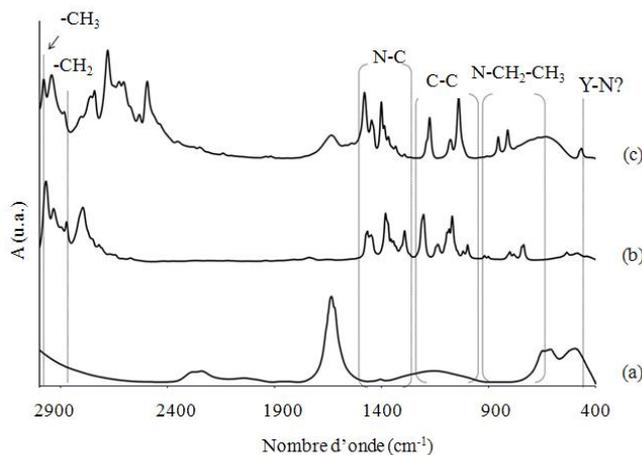


**Figure II- 18 : RMN  $^{13}\text{C}$  à l'état solide de tris-diéthylamidoyttrium.**

**c. Analyses par Spectroscopie Infra-Rouge (IR)**

Infra-Rouge proche (FT-IR)

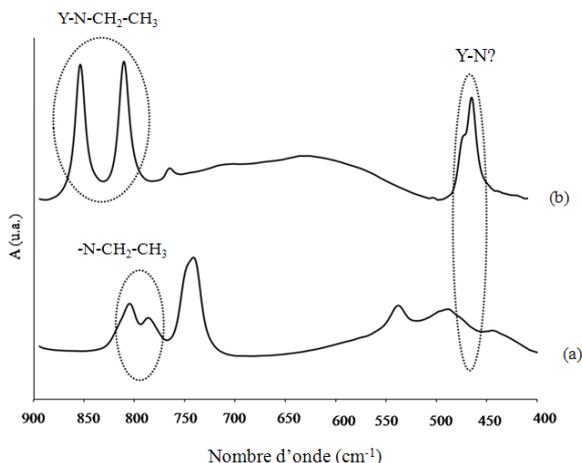
La *figure II-19* présente les spectres IR de  $\text{YCl}_3$ , de la triéthylamine et du tris-diéthylamidoyttrium. Le spectre IR de tris(diéthylamido)yttrium(III), montre par comparaison avec celui de la triéthylamine, une diminution des intensités des bandes d'absorption à  $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2860\text{ cm}^{-1}$  attribués aux liaisons C-H dans  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2$  [HUS98, IWA98, MON04, CRO06, SAL07]. Cette diminution peut correspondre au départ sous forme gazeuse de groupements éthyle provenant du chloroéthane ( $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ). Il est à noter que ce dégagement gazeux a été mis en évidence par spectrométrie de masse.



**Figure II- 19 : Spectres IR du trichlorure d'yttrium(a), de la triéthylamine (b) et de l'yttrium aminolysé (c).**

Le spectre IR du produit (*Fig. II-19(c)*) montre, en comparaison avec le spectre IR de la triéthylamine (*Fig. II-19(b)*) des changements au niveau des bandes d'absorption de la liaison N-C situées dans la région  $1450-1300\text{ cm}^{-1}$  [VIJ07]. Des modifications sont également observées au niveau des bandes qui correspondent à la liaison C-C situées dans la région  $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ .

La *figure II-20* montre les spectres IR de la triméthylamine et du produit d'amminolyse pour un nombre d'onde variant entre  $900\text{ et }400\text{ cm}^{-1}$ . La modification du spectre de la triméthylamine enregistrée entre  $850\text{ et }750\text{ cm}^{-1}$  (*Fig. II-20(a)*), pourrait correspondre à la liaison N-C dans le groupement  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$  [VOL90]. Ces deux bandes semblent être déplacées après aminolysé vers les nombres d'ondes plus élevés. Ce déplacement pourrait être interprété par la formation de la liaison forte Y-N après aminolysé. On note aussi l'apparition nette d'une nouvelle bande entre  $470\text{ et }450\text{ cm}^{-1}$  qui pourrait également être attribuée à la bande d'absorption de la liaison Y-N.



**Figure II- 20 : Spectre IR de la triéthylamine (a) et de tris(diéthylamido)yttrium(III) ( $900-400\text{ cm}^{-1}$ ) (b).**

L'absence de données bibliographiques sur les bandes de vibrations des liaisons Y-N et Y-Cl nous a amené à simuler le spectre IR des molécules de trichlorure d'yttrium ( $\text{YCl}_3$ ) et de tris(diéthylamido)yttrium(III) ( $\text{Y}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$ ) en utilisant le logiciel "Gaussian 03" [GAU03]. En comparant le spectre modélisé (Fig. II-21(a)) et le spectre du produit issu de l'amminolyse de  $\text{YCl}_3$  (Fig. II-21(b)) on s'aperçoit que certaines bandes coïncident entre 800 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette comparaison révèle que la bande située entre 450 et 470  $\text{cm}^{-1}$  pourrait être assimilée à la liaison Y-N.

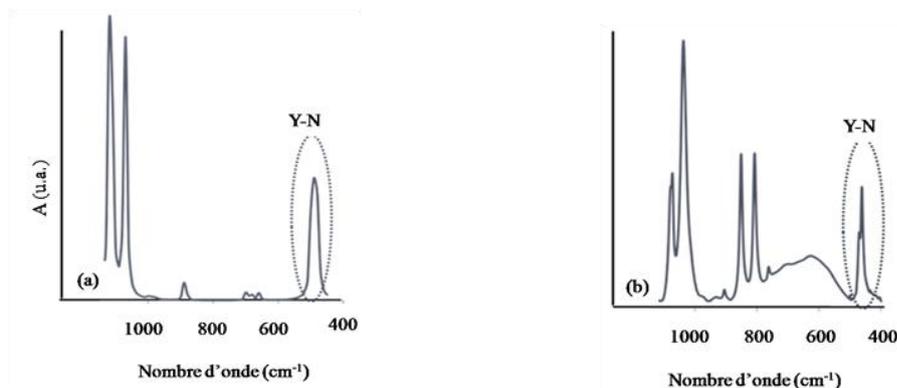


Figure II- 21 : Spectres IR de tris(diéthylamido)yttrium(III) modélisé (a) et synthétisé (b).

### Infra-Rouge lointain

Une analyse complémentaire a été réalisée dans l'Infra Rouge lointain (1200-50  $\text{cm}^{-1}$ ) (Fig. II-22). Le spectre IR du produit (Fig. II-22(b)) montre, en comparaison avec celui de  $\text{YCl}_3$ , (Fig. II-22(a)) l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à 462 et 126  $\text{cm}^{-1}$ . De même, sur le spectre de la figure II-22(a) une bande à 300  $\text{cm}^{-1}$  a totalement disparu après réaction.

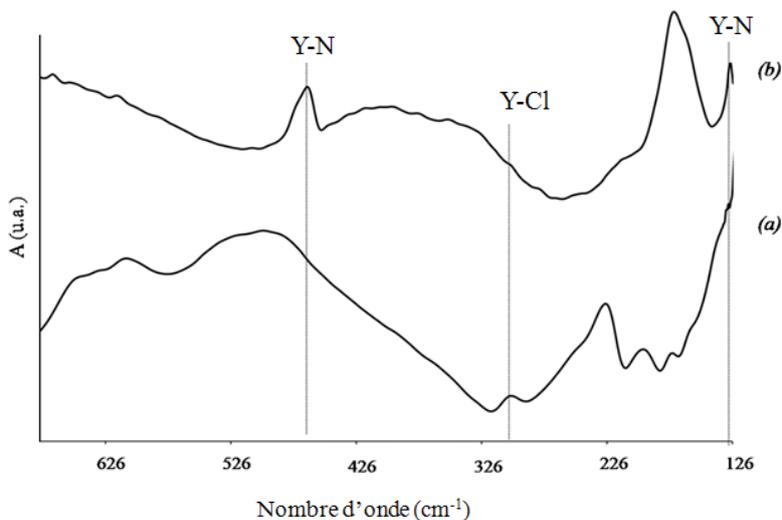
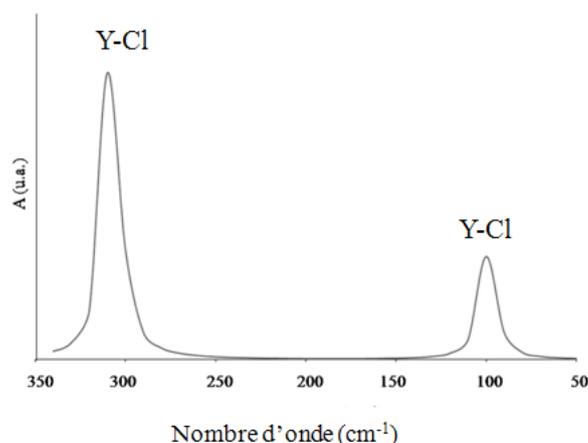


Figure II- 22 : Spectres IR-lointain de  $\text{YCl}_3$  (a) et de  $\text{Y}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$  (b).

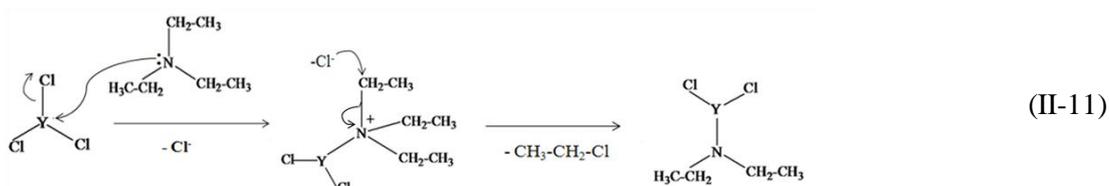
En se basant sur les calculs de bandes de vibration menés avec le logiciel « Gaussian03 », pour le chlorure d'yttrium ( $\text{YCl}_3$ ) (**Fig. II-23**), nous pouvons confirmer que la bande à  $300 \text{ cm}^{-1}$  (**Fig. II-22(a)**) comme celle de la liaison Y-Cl. De même, la bande d'absorption située à  $462 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à la liaison Y-N.



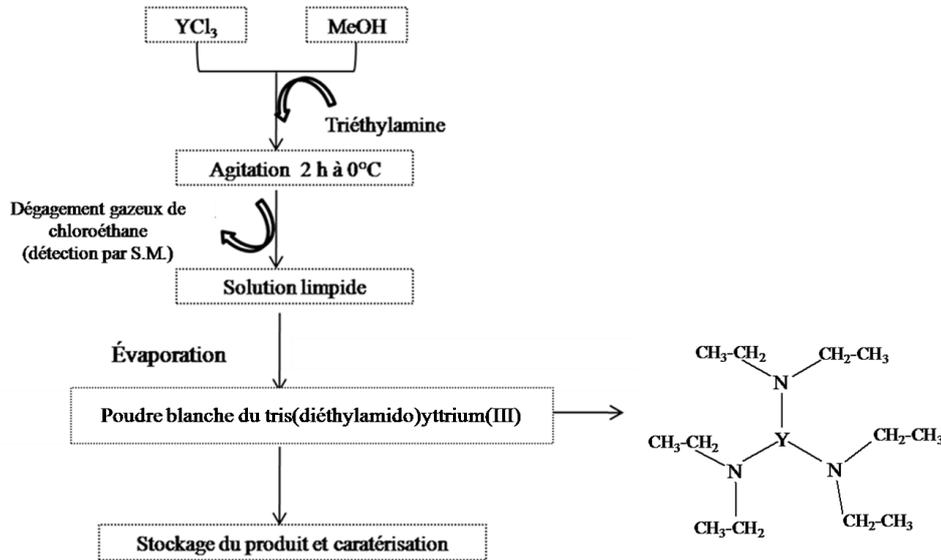
**Figure II- 23 : Spectre IR modélisé avec le logiciel « Gaussian03 » pour  $\text{YCl}_3$ .**

Le dégagement de chloroéthane ( $m/z = 64$ ) observé par spectrométrie de masse (SM), la disparition de la bande d'absorption de la liaison Y-Cl dans  $\text{YCl}_3$  ( $300 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que la formation de la liaison Y-N dans la région ( $400\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$ ), amènent à exclure l'hypothèse de l'adsorption du triéthylamine sur  $\text{YCl}_3$ . Les différentes caractérisations menées nous permettent de proposer un mécanisme réactionnel d'amminolyse de  $\text{YCl}_3$ . Celui-ci ressemble au mécanisme d'ammonolyse de  $\text{SiCl}_4$  par de l'ammoniac [**BIL59, BIL61, KRU64, LAN90, HAR04**].

Ce mécanisme est associé à une réaction de substitution du chlore par un groupement (N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ). La réaction débute par une substitution nucléophile de l'azote sur l'atome d'yttrium, suivie de l'élimination du chlorure, et l'apparition d'un intermédiaire cationique. L'ammonium libère ensuite un groupement éthylique et une molécule de chloroéthane (Eq. (II-11)). Compte tenu que le point d'ébullition de chloroéthane est voisin de  $12,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , le chloroéthane s'élimine donc sous forme d'un dégagement gazeux au cours de la montée de la température.



En résumé, le protocole suivi pour l'amminolyse du trichlorure d'yttrium est proposé à la **figure II-24**. Après amminolyse, le produit obtenu est un composé nommé tris(diéthylamido)yttrium(III).



**Figure II- 24 : Protocole établi pour la synthèse de tris(diéthylamido)yttrium(III).**

Après la synthèse du produit contenant la liaison Y-N (Tris(diéthylamido)yttrium (III)), la suite de notre démarche exige de préparer un précurseur contenant simultanément les éléments Si, C, O, N et Y. Notre choix s'est porté sur le tétraméthylsiloxane (TMDSO) en raison de la présence du groupement réactif Si-H et donc susceptible de réagir avec le tris(diéthylamido)yttrium(III).

### II.B.2. Mélange tris(diéthylamido)yttrium(III) et tétraméthylsiloxane (TMDSO)

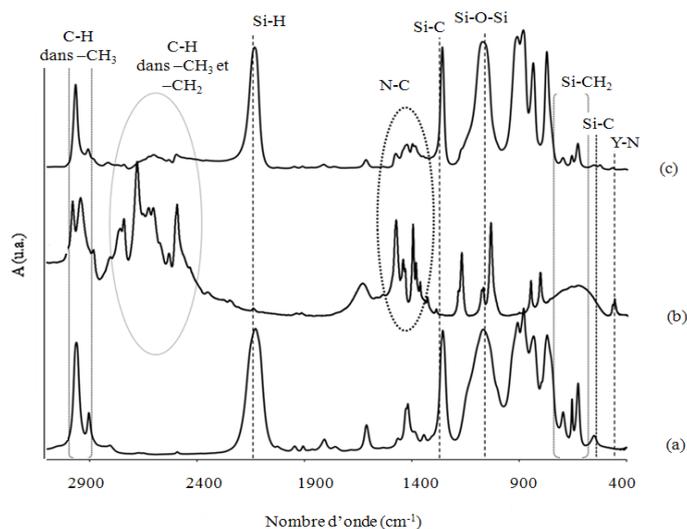
Le mélange du TMDSO (40 mL) et de tris(diéthylamido)yttrium(III) (4 g) a été effectué sous agitation à température ambiante sans utilisation de solvant. Le prélèvement des réactifs est effectué en boîte à gants où les produits sont stockés. L'introduction du TMDSO dans le ballon réactionnel s'opère sous balayage d'argon.

## Résultats et discussion

La réaction entre le tris(diéthylamido)yttrium(III) et le TMDSO a été suivie par spectroscopie IR (**Fig. II-25**). Le spectre IR du mélange (**Fig. II-25(c)**) montre la présence des bandes caractéristiques des liaisons C-H dans  $-\text{CH}_3$  ( $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ) et celles des liaisons C-H dans  $-\text{CH}_2-$  ( $2800\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ ). En effet, la faible intensité de ces bandes peut être liée à la faible

quantité de tris(diéthylamido)yttrium(III) par rapport au TMDSO. Des bandes attribuées à la liaison –N-C-, provenant de tris(diéthylamido)yttrium(III), apparaissent aussi dans la région 1450-1300  $\text{cm}^{-1}$  [VIJ07]. La liaison Y-N provenant de tris(diéthylamido)yttrium(III) est caractérisée par une bande à 462  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre IR du mélange. De plus, les bandes à 1078  $\text{cm}^{-1}$  et 1260  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement, aux liaisons Si-O-Si et Si-C, restent inchangées.

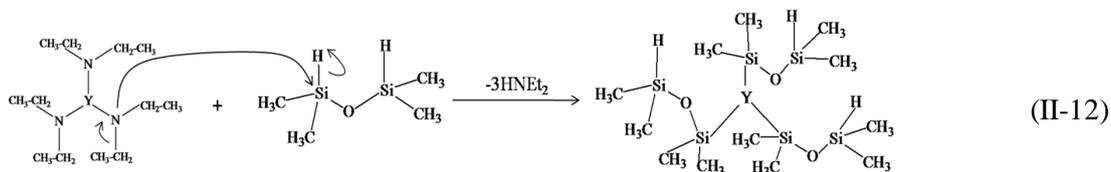
Par ailleurs, aucune évolution significative de la bande caractéristique de la liaison Si-H (2100  $\text{cm}^{-1}$ ) [AND74, KIM97, KOR97] n'est détectée. Il est à noter que si une réaction avait eu lieu entre le tris(diéthylamido)yttrium(III) et le TMDSO, l'intensité de cette bande aurait diminué.



**Figure II- 25 : Spectres IR\* du TMDSO (a), de tris(diéthylamido)yttrium(III) (b) et du mélange « TMDSO + tris(diéthylamido)yttrium(III) » (c), obtenus à température ambiante sans solvant.**

\*Normalisation : bande de référence Si-C à 1260  $\text{cm}^{-1}$ .

La réaction rendue possible par la forte réactivité de la liaison Si-H entre le tris(diéthylamido)yttrium(III) et le TMDSO engendrerait la formation d'une liaison *Si-Y* suivie par l'élimination d'une diéthylamine (Eq (II-12)). En effet, la diéthylamine est un liquide ayant un point d'ébullition assez bas ( $T_{\text{éb}} = 55,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).



Toutefois, aucune bande correspondante à la liaison N-H de la diéthylamine ( $\text{H-NEt}_2$ ) n'est observée dans la zone 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$  [VOL90]. Ceci permettrait d'exclure l'hypothèse d'une réaction éventuelle entre les deux réactifs.

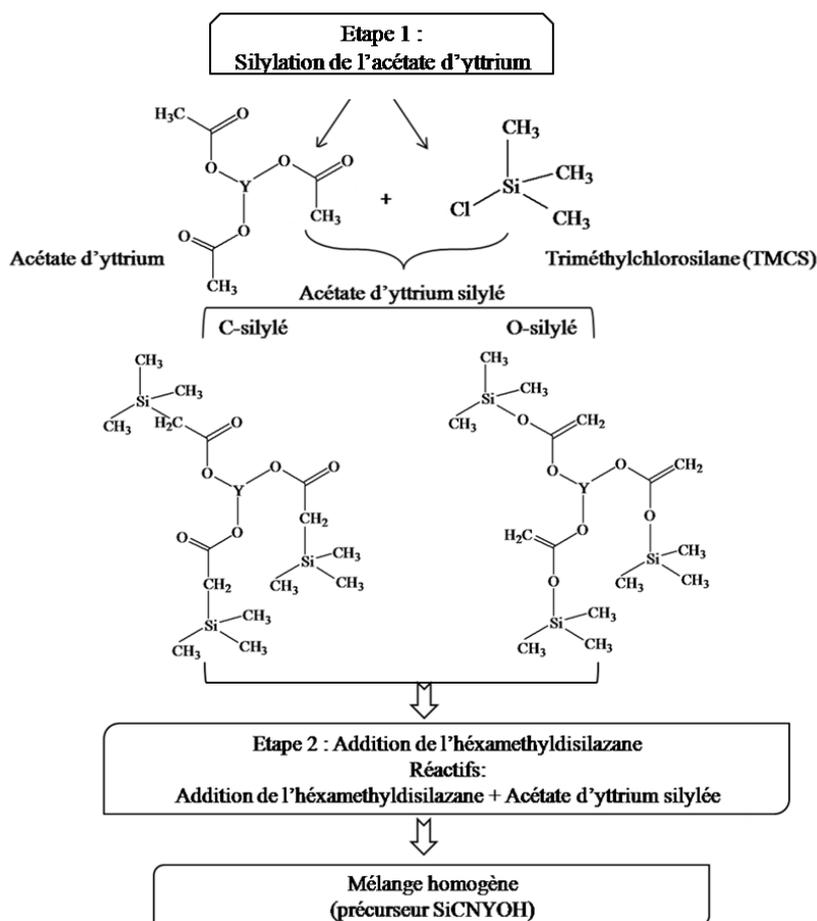
La littérature concernant le domaine de vibration d'une liaison Si-Y est inexistante. La simulation de la structure moléculaire et du spectre d'absorption correspondant a été effectuée (*cf annexe III*). Selon cette simulation, la bande qui correspond à la liaison Si-Y se situe dans la région 540-450  $\text{cm}^{-1}$  (*cf Annexe III-a*). Toutefois, cette bande n'est pas observée sur le spectre IR du mélange (*Fig. II-25(c)*).

En conséquence, nous pouvons suggérer que le mélange «TMDSO + tris(diéthylamido)yttrium(III)», correspond à une dissolution de tris(diéthylamido)yttrium(III) dans le tétraméthylsiloxane (TMDSO), dans les conditions de synthèse.

### III. Conclusion

L'élaboration de nanopoudres SiCNYO par le procédé spray-pyrolyse implique la synthèse de précurseurs liquides homogènes et adaptés à la nébulisation. Deux voies de synthèse ont été explorées afin d'obtenir un précurseur liquide et homogène. Chaque voie comporte deux étapes.

La première voie consiste à introduire l'yttrium *via* une liaison Y-O dans un silazane. L'acétate d'yttrium est le réactif comportant cette liaison. Une étude préliminaire montre qu'il est difficile de contrôler la viscosité du produit en raison de la réactivité de l'azote de HMDS vis-à-vis de l'acétate d'yttrium. Cette réactivité se traduit par l'attaque nucléophile de l'azote sur le groupement carbonyle. Le précurseur obtenu est visqueux et non nébulisable. Pour surmonter cette difficulté, la silylation de l'acétate d'yttrium a été réalisée avec un triméthylchlorosilane. Dans une seconde étape, l'acétate d'yttrium silylé synthétisé a été partiellement solubilisé dans l'hexaméthylsilazane HMDS. Le précurseur ainsi obtenu est liquide. La silylation a donc permis d'une part, de limiter la réactivité de la liaison N-H vis-à-vis du groupement carbonyle et, d'autre part, d'éviter la polymérisation du produit. Les principales étapes de cette voie sont reportées à la *figure II-26*.



**Figure II- 26 : Voie établie pour la synthèse du précurseur SiCNYO *via* une liaison Y-O.**

Dans une seconde voie, le trichlorure d'yttrium a été aminolysé. Le produit ainsi formé comporte des liaisons Y-N. L'amminolyse de  $YCl_3$  par la triéthylamine a été accompagnée du dégagement gazeux de chloréthane ( $CH_3-CH_2-Cl$ ), mis en évidence par spectrométrie de masse.

Le tris(diéthylamido)yttrium(III) obtenu a été dissous dans le tétraméthylsiloxane TMDSO pour conduire à un mélange homogène et susceptible d'être nébullisée. Les étapes suivies sont schématisées à la *figure II-27*.

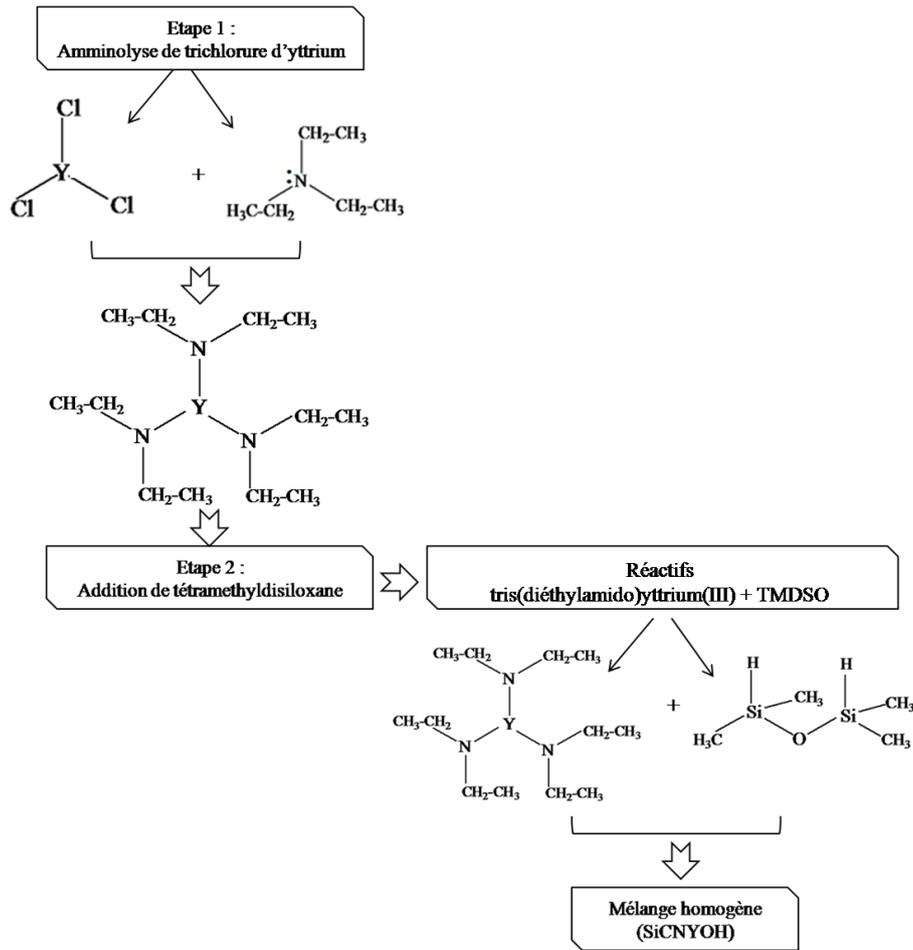


Figure II- 27 : Voie établie pour la synthèse du précurseur SiCNYO via une liaison Y-N.

Les caractérisations par spectroscopie IR et RMN nous ont permis de proposer les mécanismes de silylation et d'amminolysation. Les résultats obtenus montrent qu'à température ambiante il n'était pas possible de fixer l'yttrium directement sur un silazane ou sur un siloxane. Toutefois, les solutions obtenues présentent une aptitude à la nébulisation que l'on cherche à mettre en évidence dans le cadre de la synthèse de nanopoudres par le procédé de spray-pyrolyse.



CHAPITRE III :

---

SYNTHESE DES POUDRES PAR  
SPRAY-PYROLYSE

---





Actuellement, les nanomatériaux sont largement utilisés sous diverses morphologies : particules (0D), nanofils (1D), couches (2D) ou encore massifs nanostructurés (3D). Dans le domaine des céramiques, l'utilisation de nanoparticules permet d'améliorer la réactivité du système au cours de l'étape de frittage et ainsi d'obtenir un matériau dense et homogène à plus basse température [NII91]. Des travaux antérieurs ont montré qu'il était possible d'obtenir un système multiélément SiCNAI ayant une bonne homogénéité à l'échelle nanométrique, par pyrolyse de l'aérosol d'un précurseur organométallique [SAL07]. Néanmoins, il est difficile avec cette méthode, d'ajuster la composition chimique des poudres au cours de la pyrolyse car les réactions en phase gazeuse qui ont lieu dans la zone chaude sont mal connues. De plus, il est souvent nécessaire d'ajuster les compositions en carbone et en azote afin d'obtenir un matériau composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, sans carbone excédentaire et avec un taux de SiC (> 20 % volume) suffisant pour aboutir à un matériau ayant de meilleures propriétés thermomécaniques [ROU90, ROS95, MAY97, PAR98]. Des résultats récents [SAL08] ont montré que la présence d'ammoniac dans l'atmosphère de pyrolyse permettait de modifier le rapport molaire C/N. Toutefois, quel que soit le taux d'ammoniac introduit dans la zone réactionnelle, l'ammoniac seul ne permet pas de limiter la formation de carbone libre. Dans l'hypothèse où de fortes teneurs en ammoniac (25 %) sont utilisées, les poudres sont riches en nitrure de silicium. Il ne se forme pas de SiC et le carbone libre présent dans le système se transforme alors en graphite après un traitement thermique à haute température [SAL08].

Li et al. [LI95] ont comparé la composition de poudres issues de la décomposition par spray-pyrolyse de l'hexaméthylidisilazane (HMDS) sous une atmosphère composée d'ammoniac (NH<sub>3</sub>) et de dihydrogène (H<sub>2</sub>). Les résultats montrent que l'hydrogène permet de réduire le taux de carbone. De même, selon la littérature [SAL93, CAU03], le dihydrogène favorise le départ d'espèces carbonées sous forme d'hydrocarbures.

Afin d'aboutir à un matériau Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, nous devons optimiser la composition de l'atmosphère de pyrolyse. L'ammoniac seul entraîne la diminution du taux de carbone accompagné d'un apport non contrôlé d'azote. L'hydrogène, quant à lui, réduit le taux de carbone sans un bon contrôle du rapport molaire C/N. L'utilisation couplée de l'ammoniac et du dihydrogène devrait permettre de mieux maîtriser la décomposition de l'ammoniac ainsi que le rapport C/N final. L'élimination du carbone libre doit avoir lieu tout en favorisant la formation du carbure de silicium pour l'obtention d'un matériau composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC.

Dans ce chapitre, nous allons étudier le rôle de l'hydrogène, combiné avec l'ammoniac sur les caractéristiques des poudres obtenues par spray-pyrolyse de précurseurs organométalliques à

base d'yttrium et d'aluminium. Ce travail a également pour objectif d'analyser l'influence de l'atmosphère de pyrolyse sur l'évolution de l'architecture moléculaire des différents précurseurs.

## I. Précurseurs

### I.1. Précurseurs d'yttrium

La synthèse d'un précurseur pré-céramique liquide, homogène et adapté à la nébulisation a été établie, par deux voies différentes (*cf chapitre II*). L'yttrium a été introduit *via* une liaison Y-O dans un système Si-N-Si (voie 1) ou *via* une liaison Y-N dans un système Si-O-Si (voie 2). Deux précurseurs organométalliques SiCNYOH ont ainsi été obtenus. L'influence de l'architecture du précurseur initial sur les caractéristiques des poudres finales a été étudiée.

Pour la **voie 1**, 2 g d'acétate d'yttrium silylé et 50 mL d'hexaméthylsilazane (HMDS) ont été utilisés pour les différents essais. Le *tableau III-1* rassemble les résultats des analyses élémentaires (pourcentage en masse du silicium, carbone, oxygène, azote et yttrium) dans les réactifs initiaux et dans le mélange final. Les teneurs théoriques des éléments dans l'acétate d'yttrium silylé ont été calculées en supposant un rendement de la silylation de 100 %. Les pourcentages en silicium et yttrium ont été déterminés par ICP « Inductively Coupled Plasma ».

	Acétate d'yttrium silylé ( $Y(O_2C_5SiH_{11})_3$ )		HMDS	HMDS + Acétate d'yttrium silylé (50 ml + 2 g)
	% massique (théorique)	% massique (final)	% massique (théorique)	% massique (final)
Si	17,4	23,9	34,8	34,2
C	37,3	30,7	44,6	43,9
O	19,9	16,9	-	0,8
N	-	2,3**	8,7	9,4
Y	18,4	17,9	-	0,9
H	6,9	10,6	11,7	11,6

**Tableau III- 1 : Composition chimique du précurseur SiCNYOH issu du mélange de l'acétate d'yttrium silylé et de l'hexaméthylsilazane (HMDS) (voie 1).**

\*\* dû à la présence résiduelle de la triéthylamine (*cf voie 1 chapitre II*).

Pour la **voie 2**, 4 g de tris(diéthylamido)yttrium(III) ont été ajoutés à 40 mL de tétraméthylsiloxane (TMDSO). La composition chimique initiale du précurseur est présentée au *tableau (III-2)*.

	Tris-diéthylamino yttrium (Y[N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> )		TMDSO	TMDSO + Tris-diéthylamino yttrium (40 ml + 4 g)
	% massique (théorique)	% massique (final)	% massique (théorique)	% massique (final)
Si	-	-	41,8	36,9 *
C	47,2	35,0	35,7	35,6
O	-	-	11,9	10,5
N	13,7	10,1	-	1,2
Y	29,1	21,4*	-	2,5
H	9,9	-	10,5	10,5

**Tableau III- 2 : Composition chimique du précurseur organométallique SiCNyOH obtenu à partir du mélange de tris(diéthylamido)yttrium(III) avec le tétraméthylidisiloxane (TMDSO) (voie 2).**

\*déterminé par ICP

Les différents précurseurs sont conservés à l'abri de l'humidité dans une enceinte étanche. L'introduction du précurseur dans le montage de pyrolyse se fait sous balayage d'argon.

### I.2. Précurseur d'aluminium (Aluminosilazane)

Le précurseur aluminosilazane a été obtenu par réaction directe entre l'hexaméthylidisilazane et le triméthylaluminium à température ambiante et avec un rapport Si/Al = 15 [SAL07]. La composition chimique initiale de l'aluminosilazane est présentée au *tableau III-3*.

	Triméthylaluminium (2,0 M dans l'hexane)	Hexaméthylidisilazane	HMDS + TMA (50 mL + 1,8 mL)
	% massique (théorique)		% massique (final)
Si	-	34,8	32,8
C	49,9	44,6	44,9
N	-	8,7	6,7
Al	37,4	-	2
H	12,5	11,8	12,3

**Tableau III- 3 : Composition chimique de l'aluminosilazane pour un rapport molaire Si/Al = 15.**

## II. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental a été spécialement conçu pour la synthèse de poudres ultrafines, par pyrolyse d'un aérosol de précurseur liquide, sous atmosphère contrôlée. La *figure III-1* représente le montage de spray-pyrolyse.

Le montage se compose de trois parties principales :

- le générateur d'aérosol,
- le four de pyrolyse,
- les collecteurs de poudres.

Chacune de ces parties sera décrite successivement dans la suite de ce manuscrit.

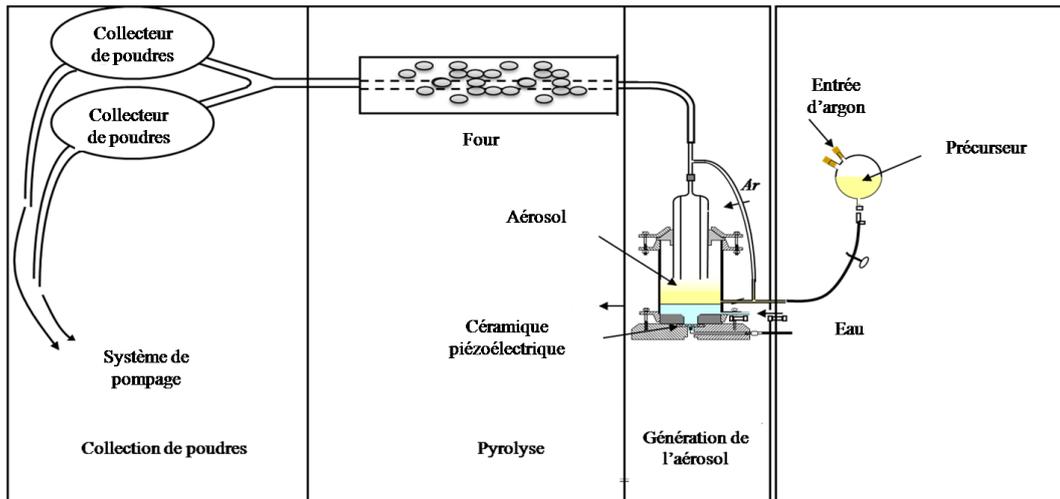


Figure III- 1 : Montage expérimental de pyrolyse thermique d'un aérosol (spray-pyrolyse).

**a. Le générateur d'aérosol**

Le procédé utilisé s'appuie sur la formation d'un aérosol à l'aide d'un dispositif de nébulisation ultra-sonore. La pyrolyse du brouillard formé dans un four horizontal, sous flux gazeux, permet la formation de particules de diamètre inférieur à 100 nm.

Le générateur d'aérosol (société RBI, Meylan, France) est constitué d'une enceinte en verre qui contient le liquide à nébuliser (*Fig. III-2*). Cette enceinte est isolée, par une feuille plastifiée, de la base métallique dans laquelle se situe un transducteur ultrasonore (céramique piézoélectrique).

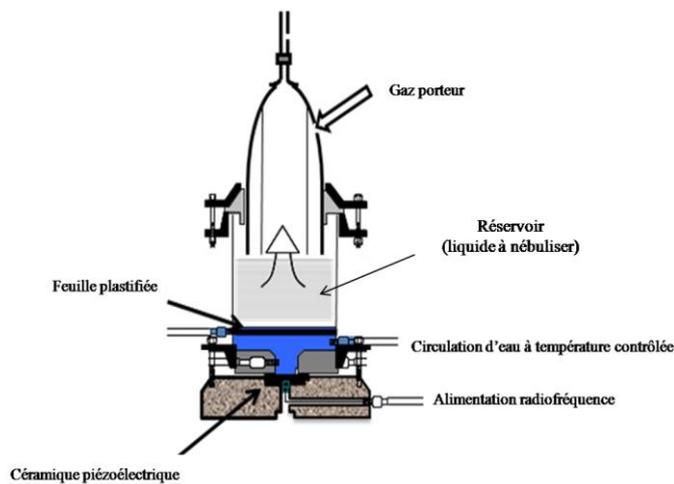


Figure III- 2 : Dispositif de nébulisation des précurseurs liquides.

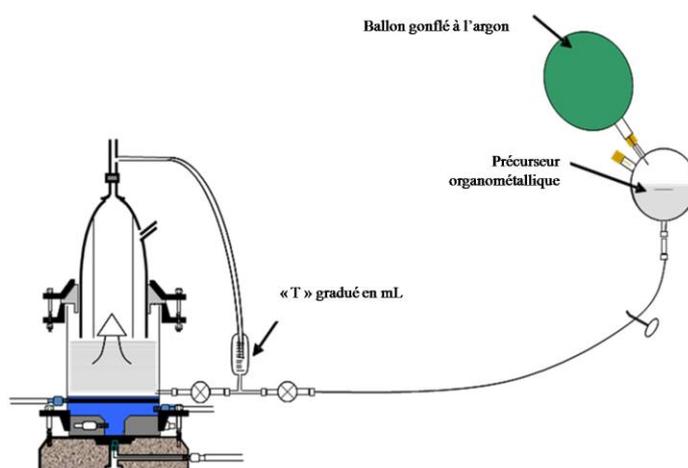
Selon le fournisseur (RBI), le générateur radiofréquence est capable de délivrer une fréquence (f) d'environ 800 kHz, ajustable à +/- 5 % et une puissance (P) comprise entre 0 et 170W. Le transducteur est une pastille piézoélectrique en titanate de baryum de 40 mm de diamètre.

Les ultrasons émis par le générateur se propagent sous forme de vibrations mécaniques à travers une circulation d'eau de température fixée selon les conditions de nébulisation, et engendrent la formation d'une « fontaine ultrasonore ».

Les caractéristiques de l'aérosol dépendent fortement de la nature du liquide (tension superficielle, viscosité) ainsi que de la fréquence et de la puissance des ondes ultrasonores délivrées. Pour avoir une homogénéité de nébulisation, différents paramètres doivent être contrôlés tels que :

- la puissance et la fréquence du générateur ;
- le volume du précurseur dans le réservoir ;
- la température de la circulation d'eau ;

Le volume de précurseur introduit est mesuré en amont à l'aide d'un « T » en verre, gradué entre 0 et 10 mL, qui est directement relié au dispositif de génération d'aérosol (*Fig. III-3*). La connexion entre le ballon réactionnel et le montage est établie directement afin d'éviter tout contact entre le précurseur et l'air ambiant.



**Figure III- 3 : Système d'introduction du précurseur dans le générateur.**

L'évolution de la composition du précurseur au cours du temps a été suivie. L'analyse du taux d'yttrium dans le précurseur avant et à la fin d'un cycle de pyrolyse permet de suivre le taux d'acheminement du précurseur dans le four. Nous avons collecté le précurseur restant dans le générateur après 20 min de pyrolyse (précurseur de la voie (2)). Le taux initial en yttrium dans le précurseur est de 2,5 % (en masse), tandis que le taux d'yttrium dans le précurseur restant dans le réservoir du générateur après 20 min de nébulisation est de 1,2 %. Nous pouvons donc supposer après 20 minutes de pyrolyse, la teneur en yttrium dans les poudres devrait être voisine de 1,3 % en masse.

**b. Le four de pyrolyse**

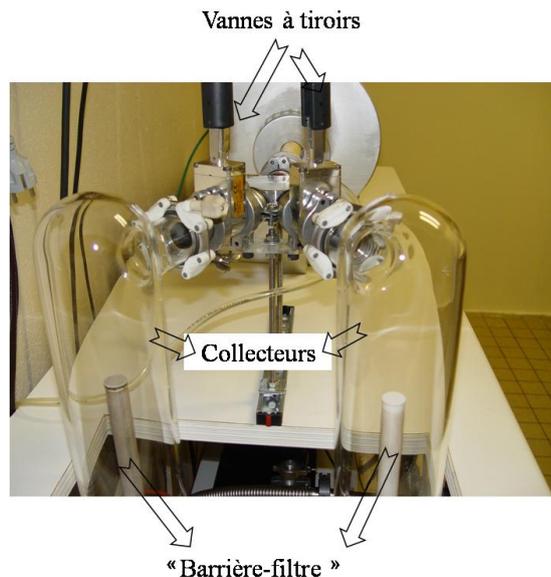
La décomposition du précurseur et la recombinaison des espèces ont lieu au niveau du four de pyrolyse. Celui-ci est composé d'un élément chauffant (SiC), long de 50 cm, permettant d'obtenir une zone isotherme de 5 cm au centre du four. Les temps de résidence des espèces dans la zone isotherme varient en fonction du débit total du gaz. Ainsi, le temps augmente de 0,5 à 1,5 s pour un débit de gaz variant entre 1 et 3 L.min<sup>-1</sup> [SAL07]. Ces durées restent nettement supérieures à celles obtenues pour la pyrolyse laser (i. e. comprises entre 6 et 70 ms pour des débits allant de 0,7 à 2,4 L.min<sup>-1</sup> [CAU94]).

Chaque extrémité du four est refroidie par une circulation d'eau (à température ambiante) dans un manchon en acier inoxydable. Ce type de four permet de travailler jusqu'à 1400 °C, et la régulation en température est assurée grâce à un programmeur de type Eurotherm 2404.

**c. Les collecteurs de poudres**

La pyrolyse d'aérosol conduit le plus souvent à des particules de taille moyenne inférieure à 100 nm. Le filtre choisi est un barreau (ou « barrière-filtre ») en alumine microporeuse (Société CTI Céramique Technique et Industrielle). Le diamètre des pores (1 µm) est supérieur à la taille des particules mais l'épaisseur de la paroi (> 1 mm) permet de stopper les poudres de manière efficace.

Les barreaux de 34 cm de long sont creux pour faciliter l'élimination des espèces gazeuses. Chaque collecteur est constitué d'une ampoule de verre contenant une barrière-filtre (**Fig. (III-4)**). En isolant, à l'aide de vannes à tiroir, chacun des deux collecteurs, il est possible d'obtenir deux lots de poudres pour une même synthèse, c'est-à-dire pour un même jeu de paramètres expérimentaux.



**Figure III- 4 : Collecteurs des poudres avec «barrière-filtre ».**

### ***Manipulation des poudres : hygiène et sécurité***

La manipulation des fines particules, obtenue après pyrolyse, est effectuée en voie sèche donc des précautions doivent être prises par l'expérimentateur. Le montage de pyrolyse est isolé dans un local spécialement prévu pour la synthèse et la manipulation des poudres. La boîte à gants est située dans cette pièce pour manipuler les poudres en atmosphère sèche et confinée. L'entrée du local est munie d'un sas qui permet à l'expérimentateur de se vêtir d'une combinaison intégrale ainsi que d'une cagoule pour respirer de l'air propre. Le système de respiration est branché sur l'air comprimé du bâtiment et dispose d'un purificateur d'air (filtres à poussières, à eau, à huile). Dans le local, un extracteur d'air permet de renouveler plus de sept fois par heure le volume d'air, et de maintenir les lieux en légère dépression.

La synthèse, la récupération, l'échantillonnage des poudres ainsi que le nettoyage du montage se déroulent dans ce même endroit. La dernière étape est celle qui présente le plus de risque de pollution de l'atmosphère du local.

Pour les caractérisations, les risques sont limités car les quantités manipulées sont plus faibles que pour les synthèses, et les manipulations sont effectuées sous une hotte aspirante.

## **III. Techniques de caractérisation**

### **III.1. Caractérisation structurale et microstructurale**

Les informations sur la morphologie des poudres sont obtenues par microscopie électronique à balayage à effet de champ (Electron Microscopy Scanning-Field Emission Gun) MEB-FEG. Plus particulièrement, cette étude a été menée à l'aide d'un microscope (Philips XL30, JSM-7400F). La tension d'accélération est de 2,0 kV. Après dispersion préalable des poudres dans l'éthanol, une goutte de cette suspension est déposée sur un support en carbone puis évaporé.

### **III.2. Moyens d'analyses physico-chimiques**

#### **III.2.1 Mesure de la masse volumique**

La masse volumique ( $\rho$ ) des poudres a été déterminée par pycnométrie à hélium à l'aide d'un appareillage Micromeritics AccuPycII 1340. Le principe repose sur la loi de Mariotte. Il s'agit de détendre un gaz tel que l'hélium, contenu initialement dans un volume de référence  $V_R$  à la pression  $P_1$ , dans une cellule de mesure de volume connu  $V_C$  contenant la poudre. Ce gaz pénètre dans les pores de la poudre du fait de sa petite taille et ne s'adsorbe pas à température ambiante. Le volume  $V_p$  occupé par la poudre est alors donné par la formule suivante :

$$V_P = V_C - V_R \left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (\text{III-1})$$

En connaissant la masse de l'échantillon, on en déduit la masse volumique exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$ . Chaque valeur est établie à partir de 10 mesures successives.

### III.2.2 Mesure de la surface spécifique et du diamètre-disque équivalent

La surface spécifique des poudres ( $S_{\text{BET}}$ ) est mesurée par la méthode BET. Cette technique repose sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) qui consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption d'un gaz sur un solide.

Les mesures sont réalisées à l'aide de l'appareillage Micromeritics ASAP 2010. Un dégazage préliminaire de la poudre sous vide à 200 °C, pendant 20 heures environ permet d'éliminer l'eau adsorbée en surface ainsi que les éventuels résidus. La valeur de surface spécifique est obtenue à partir de la mesure de l'isotherme d'absorption d'un gaz à la température du diazote liquide (77 K). Le gaz « adsorbat » utilisé pour les expérimentations est le diazote. La masse de poudre analysée est comprise entre 200 et 300 mg et l'erreur sur la mesure est évaluée à  $0,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Les mesures de surface spécifique couplées à celles de masse volumique permettent d'obtenir une estimation du diamètre-disque équivalent des particules supposées sphériques. En effet, la taille moyenne des particules est calculée à partir de la relation (III-2) :

$$d(\text{nm}) = \frac{6000}{S_{\text{BET}} \cdot \rho} \quad (\text{III-2})$$

où  $d$  représente le diamètre moyen des particules exprimé en nm,  $S_{\text{BET}}$  la surface spécifique en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $\rho$  la masse volumique exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$ .

### III.2.3 Analyse élémentaire

En ce qui concerne le carbone, l'azote et l'oxygène, les analyses élémentaires ont été réalisées au laboratoire, tandis que le silicium et l'yttrium ont été dosés au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison.

#### a. Carbone

Le taux de carbone contenu dans les poudres (exprimé en pourcentage massique) a été déterminé par analyse élémentaire à l'aide d'un appareillage de référence EMIA-320 V et de marque HORIBA. Des prélèvements de 0,05 à 0,9 mg de poudre ont été chauffés à haute température ( $T \sim 2700 \text{ °C}$ ) par induction dans des creusets en alumine dans un flux constant d'oxygène. Le carbone contenu dans les échantillons est transformé en dioxyde de carbone et en

monoxyde de carbone. Ces deux gaz sont ensuite dosés par absorption Infra-Rouge. Des analyses sans poudre (ou blancs) et des mesures avec un étalon (acier contient un taux contrôlé de 3,76 % de carbone) sont réalisées pour tracer une courbe d'étalonnage qui permet de déterminer le pourcentage massique de carbone dans le domaine étudié.

#### **b. Azote et oxygène**

L'analyseur EMGA-620W de HORIBA utilise la fusion dans un four à impulsion sous gaz inerte. Quand un fort courant passe dans un creuset en graphite maintenu entre les électrodes supérieures et inférieures, la température du creuset s'élève rapidement par effet Joule. La première étape est un dégazage du creuset en graphite à haute température ( $T \sim 3000$  °C). Des nuances de poudres de 0,5 à 0,9 mg sont introduites dans le creuset et la décomposition thermique de l'échantillon est effectuée à haute température. L'oxygène de l'échantillon se combine avec le carbone du creuset pour former le gaz CO et/ou CO<sub>2</sub>. De plus, l'azote existant dans les poudres se dégage sous forme N<sub>2</sub>. Ces molécules (CO, CO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>), sont transportées par le gaz porteur jusqu'au détecteur.

#### **c. Silicium et yttrium**

Le silicium et l'yttrium dans les poudres brutes de synthèse ont été dosés par la technique ICP-AES « Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy » après dissolution chimique. Ces analyses ont été effectuées au Centre d'Analyse Chimique à Vernaison.

### **III.2.4 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est une technique couramment utilisée pour l'étude des matériaux. Les poudres sont déposées de façon uniforme sur un support. Les diffractogrammes sont acquis avec la radiation K<sub>α</sub> du cuivre sur un diffractomètre de type Siemens D 5000. Les clichés DRX sont enregistrés pour le domaine angulaire 5-80°. La longueur d'onde du faisceau incident est  $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,540598$  Å. Une banque de données (ICSD-Inorganic Crystal Structure Database) contenant l'ensemble des fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) est également disponible pour permettre d'identifier les phases cristallines détectées.

### **III.2.5 Spectroscopie Infra-Rouge**

Comme pour les précurseurs, les poudres sont caractérisées par spectroscopie IR en utilisant un spectromètre à Transformée de Fourier, de type « Spectrum One ». L'acquisition est effectuée en absorbance pour une gamme de nombres d'onde compris entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>, avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>.

### III.2.6 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

Les poudres issues de la pyrolyse de l'aluminosilazane ont été analysées par RMN  $^{29}\text{Si}$  par le service du RMN du Groupe Des Phases Condensées (GDPC) de l'université de Montpellier II. Le spectromètre est de type Brüker 400 MHz/89 mm. Les quantités de poudres introduites dans le rotor en zircone sont de l'ordre de quelques milligrammes.

## IV. Paramètres de synthèse

Le dispositif de spray-pyrolyse aide à contrôler et optimiser certains paramètres, qui permettent de moduler les propriétés des poudres d'une part, et d'assurer la reproductibilité des expériences d'autre part.

Concernant la génération d'aérosol, la fréquence de nébulisation ainsi que la puissance du transducteur sont ajustées et prises égales, respectivement à 680 kHz et à 50 W. De plus, la température de l'eau circulant entre la membrane ultrasonore et la feuille plastifiée est fixée à 30 °C.

L'alimentation en gaz est contrôlée par des débitmètres à flotteur. La pression entre le dispositif de génération de l'aérosol et les collecteurs de poudres doit être constante. Une électrovanne, ajustée à la valeur de la consigne et placée à la sortie du four (après les collecteurs), permet de réguler la pression totale du système.

La température de pyrolyse doit être suffisamment élevée pour permettre la décomposition totale du précurseur en espèces inorganiques et obtenir une meilleure organisation structurale [PAU90, LAV91-b]. Des résultats antérieurs [SAL06] montrent qu'une température supérieure à 1400 °C semble être mieux adaptée pour une décomposition optimale du précurseur et un bon arrangement structural des poudres. Toutefois, le four du montage réactionnel ne permet pas d'atteindre des températures supérieures à 1400 °C. En conséquence, la température maximale de pyrolyse imposée sera fixée à 1400 °C. Toutes les poudres sont ensuite collectées en boîte à gants, échantillonnées et stockées.

## V. Synthèse de poudres fines SiCNYO

Les différentes étapes de la synthèse ainsi que les paramètres de la pyrolyse sont résumés sur la *figure III-5*. L'aérosol est entraîné vers le four de pyrolyse à l'aide d'un gaz porteur neutre de type argon (Ar) ou réactif (Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> ; Ar/H<sub>2</sub>). Le gaz porteur de l'aérosol, traverse un coude en pyrex de 20 mm de diamètre reliant le pyrosol au four (*cf. figure III-1*). Afin d'éviter une éventuelle réaction parasite entre le silazane et l'ammoniac dans le générateur d'aérosol, l'ammoniac est introduit directement dans le four à environ 600-700 °C, grâce à un tube en

alumine. Le contact entre l'aérosol et l'ammoniac  $NH_3$  ne se fait alors que dans la zone réactionnelle. Le taux en ammoniac est fixé à 25 % et celui d'hydrogène à 10 % (en volume).

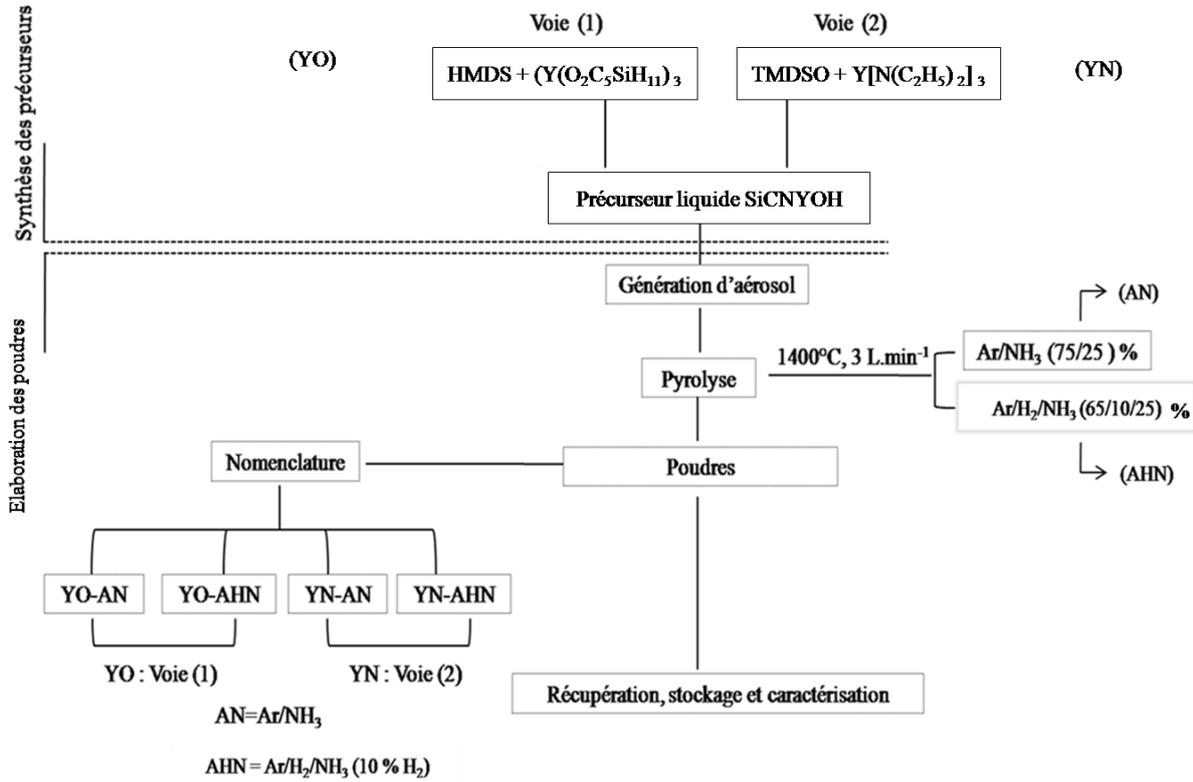


Figure III- 5 : Organigramme de la synthèse des poudres ultrafines.

Une nomenclature particulière a été utilisée pour identifier les différents lots de poudre en fonction du précurseur initial et de la nature de l'atmosphère de pyrolyse (*Tableau III-4*). Elle sera précisée à chaque fois qu'un nouveau paramètre sera pris en compte.

Atmosphère	Voie (1) HMDS+ Acétate d'yttrium silylé	Voie (2) TMDSO + tris-diéthylaminoyttrium
$Ar/NH_3 (75/25) \%$	YO-AN	YN-AN
$Ar/H_2/NH_3 (75/10/25) \%$	YO-AHN	YN-AHN

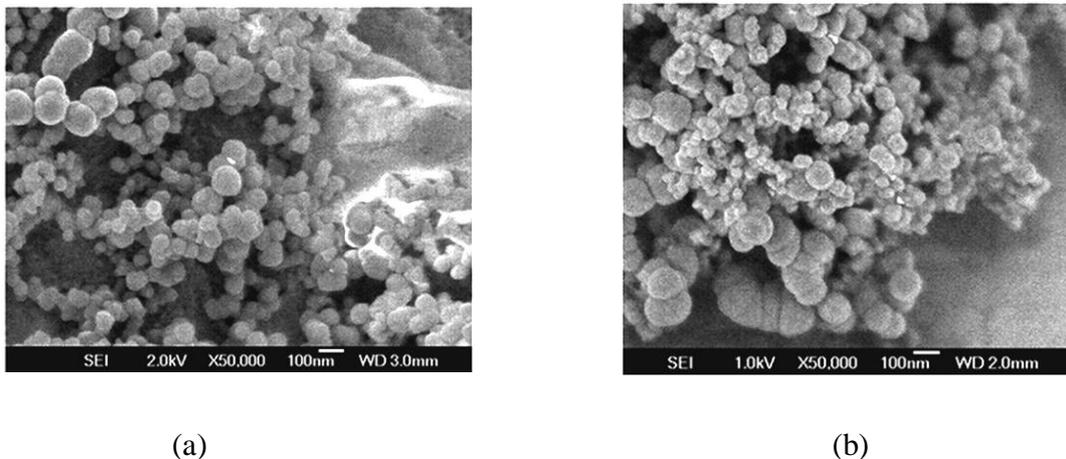
Tableau III- 4 : Nomenclature des lots des poudres en fonction des conditions de synthèse.

#### V.A. Pyrolyse du précurseur obtenu par la voie (1)

L'influence de la nature de l'atmosphère de pyrolyse sur la morphologie, la composition chimique et la structure des poudres a été étudiée. Les principaux résultats sont reportés et discutés par la suite.

### V.A.1. Evolution de la morphologie des poudres

Les poudres ont été observées par microscopie électronique à balayage (MEB-FEG) (*Fig. III-6*). Elles ont été synthétisées à 1400 °C, à débit constant de gaz porteur (3 L.min<sup>-1</sup>). A partir des caractéristiques du dispositif de génération de l'aérosol (fréquence et puissance), le diamètre de gouttelettes est estimé par les fournisseurs à 7-8 µm. Or, les poudres récupérées dans les collecteurs ont un diamètre inférieur à 100 nm. Cette constatation laisse supposer que le précurseur se décompose en espèces gazeuses à l'intérieur du four, porté à haute température, avant de se recombinaison en particules fines.



**Figure III- 6 : Micrographies MEB-FEG des poudres synthétisées par pyrolyse du précurseur obtenu par la voie (1), avec un débit de 3 L.min<sup>-1</sup> Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (a) ou Ar/NH<sub>3</sub> (b).**

Globalement, les particules observées sur les différentes micrographies sont sphériques quelle que soit la nature de l'atmosphère de pyrolyse. A noter toutefois, que la distribution en taille des grains est de type bimodal avec des valeurs de taille moyenne qui varient avec l'atmosphère de pyrolyse. Lorsque le gaz porteur est un mélange Ar/NH<sub>3</sub> (*Fig. III-6(b)*), la distribution granulométrique s'élargit. Les particules les plus petites sont sensiblement plus fines (diamètre inférieur à 20 nm) alors que pour les plus grosses particules, le diamètre est compris entre 70 et 100 nm. Lorsque le dihydrogène est introduit dans le gaz porteur (i.e. mélange Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>) (*Fig. III-6(a)*), la distribution granulométrique devient plus étroite. Une légère augmentation du diamètre des petites particules (taille moyenne de 20 à 50 nm) a été mise en évidence.

### V.A.2. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique et la densité ont été déterminées pour chaque lot de poudres. Les résultats sont reportés dans le *tableau III-5*. Globalement, les particules des poudres brutes de synthèse paraissent denses car les diamètres disques équivalents calculés sont proches des tailles de

particules observées sur les micrographies. Même si la distribution granulométrique n'est pas quantifiée à partir de ce tableau, le diamètre disque équivalent permet d'obtenir des idées sur la taille moyenne des particules. Les poudres possèdent une surface spécifique comprise entre 34 et 37  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  selon la nature de l'atmosphère de pyrolyse. La masse volumique des poudres varie de 2,6 à 2,8  $\text{g}.\text{cm}^{-3}$  pour les différents échantillons. Quel que soit le paramètre de pyrolyse utilisé, la densité des poudres reste plus faible que dans le cas du carbure (3,22) et du nitrure de silicium (3,44). Cette variation de la densité des poudres brutes peut être justifiée par l'état amorphe du système.

Lots	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Masse volumique ( $\text{g}.\text{cm}^{-3}$ )	Diamètre-disque équivalent (nm)
YO-AN	33,9	2,6	68
YO-AHN	37,4	2,8	57

**Tableau III- 5 : Surface spécifique et diamètre disque équivalent calculés à partir de la valeur de la surface spécifique ( $d \text{ (nm)} = 6000/\rho^*S_{\text{BET}}$ )**

### V.A.3. Evolution de la composition chimique des poudres

Le *tableau III-6* donne la composition chimique des poudres brutes issues de la pyrolyse des précurseurs organométalliques (SiCNYOH), obtenus par le mélange de l'acétate d'yttrium silylé dans l'hexaméthylidisilazane (HMDS).

Selon la littérature [*LAV91-a, TAZ94*], le carbone libre freine la réorganisation structurale du système Si/C/N et le frittage des particules. L'ajout d'une espèce réactive dans l'atmosphère de pyrolyse a été alors envisagé pour diminuer le taux de carbone final [*COR92, BIR95, BAH01, DEZ02*].

Dans ces conditions, l'introduction de l'ammoniac dans l'atmosphère de pyrolyse conduit à réduire le taux de carbone de 44 à 9 % tandis que le taux d'azote augmente, dans le même temps, de 9 à 31 % (*cf Tableau III-1*). En revanche, une légère augmentation du taux de carbone de 9 à 10 %, est notée lorsque 10 % d'hydrogène sont introduits dans le mélange Ar/NH<sub>3</sub> (*Tab. III-6*). Le taux d'azote quant à lui diminue légèrement en présence d'hydrogène.

Lots	Composition (% massique)					Rapport molaire	
	C	N	O	Si*	Y* (ppm)	C/N	Si/N
YO-AN	8,8	31	4,8	53,3	500	0,3	0,8
YO-AHN	9,9	28,8	4	51,8	500	0,4	0,9

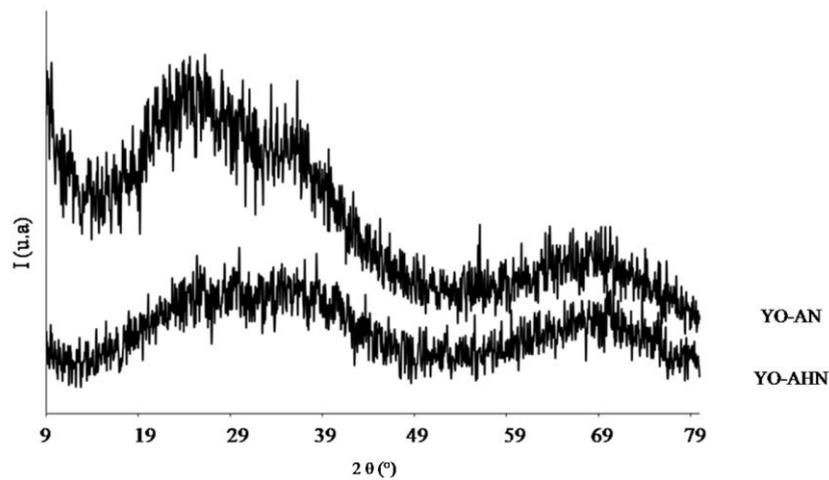
**Tableau III- 6 : Composition chimique des nanopoudres.**

\* ICP-AES au Service Central d'Analyse du CNRS de Vernaison.

En ce qui concerne le silicium, les résultats des analyses indiquent une faible diminution du taux de silicium après l'introduction de l'hydrogène dans l'atmosphère de pyrolyse. On note parallèlement une faible augmentation du rapport molaire Si/N. Le taux de l'yttrium, quant à lui est très faible par rapport à la teneur initialement introduite dans le précurseur, (de l'ordre de 0,9 %).

#### V.A.4. Caractérisation structurale des poudres

La *figure III-7* présente les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres synthétisées avec les deux atmosphères de pyrolyse à 1400 °C et avec un débit total de gaz de 3 L.min<sup>-1</sup>. Ces diagrammes montrent que les poudres sont globalement amorphes quelle que soit la nature de l'atmosphère. Toutefois, on peut relever deux amorces de pics pour des angles d'une part, compris entre 15 et 35° et, d'autre part, entre 55 et 75°.



**Figure III- 7 : Diagrammes de DRX des poudres brutes de synthèse à 1400 °C avec un débit total de 3 L.min<sup>-1</sup> et sous deux atmosphères différentes (YO-AN : Ar/NH<sub>3</sub> et YO-AHN : Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>).**

Les spectres Infra-Rouge des deux lots sont présentés sur la *figure III-8*. On note que les spectres possèdent les mêmes bandes quelle que soit la nature de l'atmosphère utilisée. Ils comportent une bande large et intense dans le domaine de nombres d'onde (800-1200 cm<sup>-1</sup>). Ce domaine d'absorbance serait attribué aux liaisons Si-O-Si, Si-N et Si-C [CAU91, MUS95, DEZ02]. De plus, on peut noter cette large bande est centrée sur un nombre d'onde de 950 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la liaison Si-N dans le groupement Si-N-Si [LAV91-a]. Notons également que la bande située vers 450 cm<sup>-1</sup> peut provenir de la liaison Si-O. L'existence de cette liaison ainsi que le taux d'oxygène mesuré dans les poudres montrent que l'acétate d'yttrium silylé est bien acheminé dans le four car le silazane (HMDS) ne contient pas cette liaison. La bande de faible intensité, observée à 1700 cm<sup>-1</sup> sur le spectre du lot YO-AHN résulte d'un artéfact (interférences et pics liés à

l'angle d'incidence). Le massif important vers  $3400\text{ cm}^{-1}$  provient essentiellement des liaisons O-H, conséquence de l'exposition des poudres à l'air au cours de l'analyse.

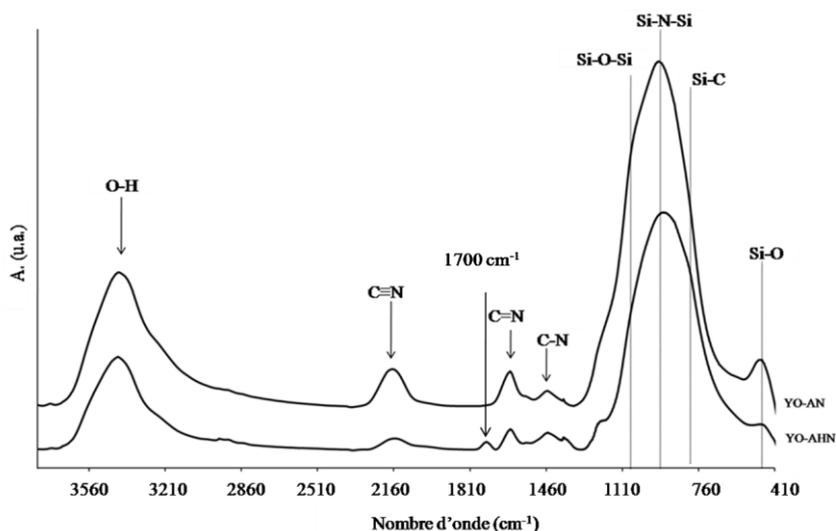


Figure III- 8 : Spectres IR des poudres issues de la pyrolyse à  $1400\text{ °C}$  du précurseur de la voie (1).

Le *tableau III-7* résume les principales bandes d'absorption mises en évidence.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Indexation	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Indexation
3420	O-H	1080	Si-O
2200	C≡N	950	Si-N
1600	C=N	870	Si-C
1300	C-N	450	O-Si

Tableau III- 7 : Principales bandes IR relevées pour les poudres SiCNYO.

La région spectrale comprise entre  $2500$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$  varie en fonction de la nature et de la composition du gaz porteur. La présence d'azote, provenant de  $\text{NH}_3$  contenue dans l'atmosphère de pyrolyse se traduit par la formation des liaisons C-N (vers  $1300\text{ cm}^{-1}$ ), C=N (vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) et C≡N (vers  $2200\text{ cm}^{-1}$ ). Nous pouvons constater une variation de l'intensité des bandes situées dans cette région en fonction de la nature de l'atmosphère. En particulier, après l'introduction de l'hydrogène dans le mélange Ar/ $\text{NH}_3$ , l'intensité de ces différentes bandes a diminué.

#### V.B. Pyrolyse du précurseur obtenu par la voie (2)

L'évolution de la morphologie, de la structure et de la composition chimique des poudres SiCNYO, issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2), en fonction de la nature de l'atmosphère de pyrolyse a été analysée.

### V.B.1. Evolution de la morphologie des poudres

Les poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2) ont été observées par MEB-FEG (*Fig. III-9*). Les poudres sont sphériques quelle que soit la nature de l'atmosphère de pyrolyse. Les diamètres des particules sont inférieurs à 100 nm pour les deux lots. Néanmoins, ces micrographies montrent, pour les poudres obtenues sous Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (*Fig. III-9 (a)*) une distribution granulométrique relativement plus étroite que celles synthétisées sous Ar/NH<sub>3</sub>. Sur la *figure III-9(a)*, les petits grains présentent un diamètre de 20 à 40 nm alors que les plus gros sont caractérisés par une taille moyenne supérieure à 100 nm. A l'inverse, sous atmosphère Ar/NH<sub>3</sub>, (*Fig. III-9(b)*), les petits grains ont un diamètre compris entre 10 et 20 nm alors que pour les gros, le diamètre est supérieur à 200 nm sur la base de ces résultats, nous pouvons relever que l'hydrogène introduit dans l'atmosphère de pyrolyse agit sur la répartition granulométrique et la taille des grains.

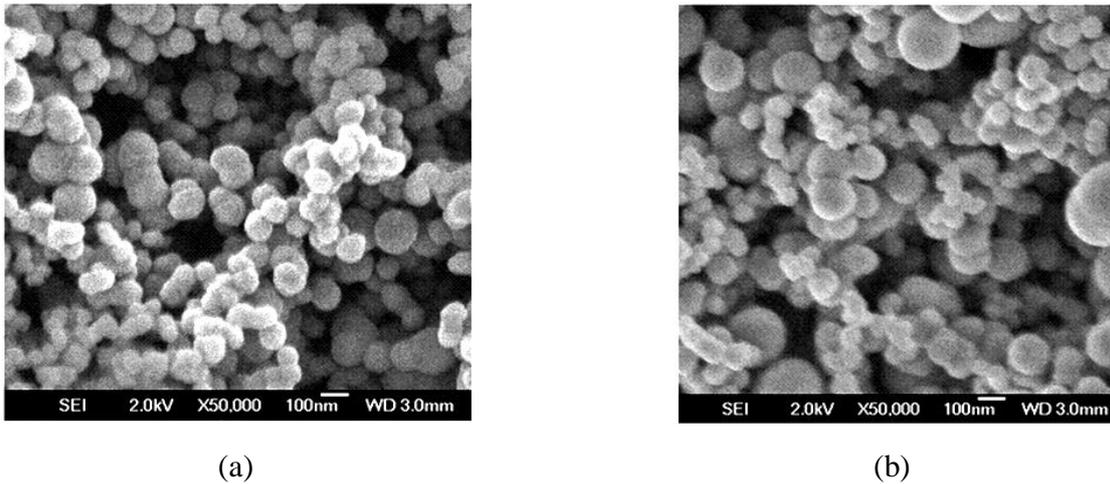


Figure III- 9 : Micrographies MEB-FEG des poudres synthétisées par pyrolyse du précurseur de la voie (2) sous Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (a) ou sous Ar/NH<sub>3</sub> (b).

### V.B.2. Mesure de la surface spécifique

Les valeurs de masse volumique, surface spécifique et diamètre-disque équivalent sont présentées dans le *tableau III-8*.

Lots	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Diamètre-disque équivalent (nm)
YN-AN	31	2,3	90
YN-AHN	29	2,4	81

Tableau III- 8 : Caractéristiques physiques des poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2).

La surface spécifique varie légèrement de 29 à 31 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, la masse volumique de 2,4 à 2,3 g.cm<sup>-3</sup> et le diamètre-disque équivalent fluctue entre 81 et 90 nm en fonction de l'atmosphère de pyrolyse. Comme pour les poudres issues de la pyrolyse du précurseur issu de la voie (1), la masse volumique des différents lots est toujours inférieure à la valeur de la masse volumique théorique du carbure et de nitrure de silicium. Ceci peut se justifier par l'état amorphe des poudres brutes de synthèse.

### V.B.3. Evolution de la composition chimique des poudres

La composition chimique des poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2) est donnée dans le *tableau III-9*.

Lots	Composition (% massique)					Rapport molaire	
	C	N	O	Si*	Y* (ppm)	C/N	Si/N
YN-AN	13,1	13,4	14,1	49,6	500	1,1	1,8
YN-AHN	14,9	13,5	14,8	48,4	500	1,3	1,8

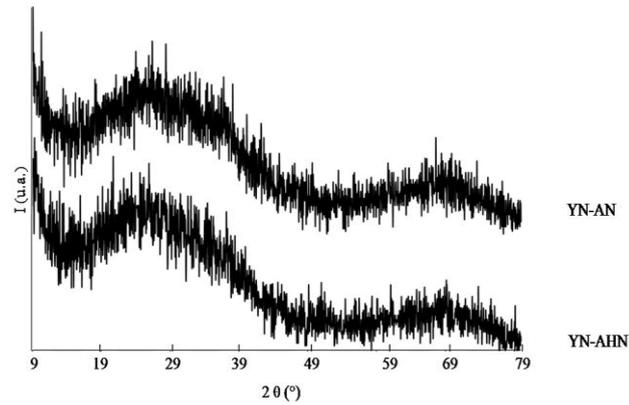
**Tableau III- 9 : Composition chimique des poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2) sous deux atmosphères différentes.**

\*ICP-AES Vernaison.

Initialement, le précurseur contient 36 % de carbone (*Tab. III-2*). Après pyrolyse sous atmosphère réactive contenant NH<sub>3</sub>, ce taux diminue et atteint la valeur de 13 %. La réduction du taux de carbone s'accompagne d'une augmentation du taux d'azote de 1 à 13 %. De plus, la teneur en carbone varie de 13 % à 15 % lorsqu'on introduit l'hydrogène dans l'atmosphère de pyrolyse. La teneur en carbone reste importante en comparaison avec celle des poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (1). Le rapport Si/N est stable à 1,8 quelle que soit la nature de l'atmosphère (avec ou sans hydrogène). On peut relever aussi que le taux en oxygène est largement supérieur à la valeur relevée pour les poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie 1. Ceci peut se justifier par la composition et la structure du composé majoritaire dans le précurseur initial qui est tétraméthylsiloxane.

### V.B.4. Caractérisation structurale des poudres

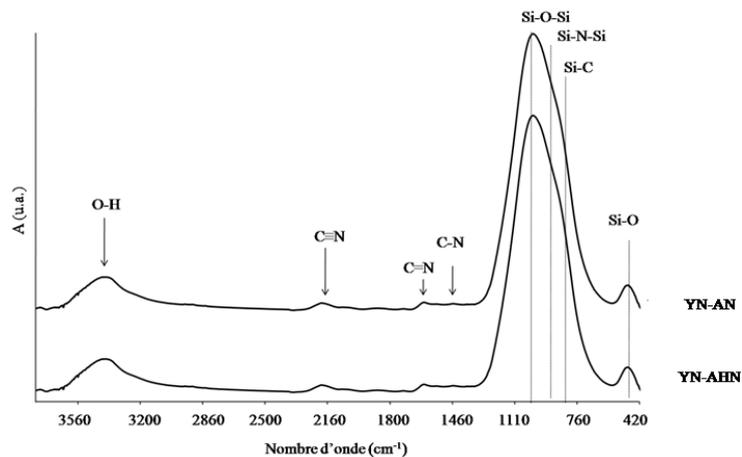
Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2), sont présentés à la *figure III-10*. Les deux diagrammes ont des allures semblables quelle que soit la nature de gaz de pyrolyse. Comme pour la voie (1), les poudres sont amorphes avec deux amorces de pics très larges pour des valeurs d'angles de diffraction (2θ) comprises respectivement entre 15 et 35° et entre 55 et 75°, pouvant provenir d'un début de cristallisation du système.



**Figure III- 10 : Diagrammes de diffraction de rayons X de poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2) avec et sans hydrogène dans le gaz vecteur.**

La *figure III-11* montre les spectres IR des poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2), à l'état brut de synthèse. Ils présentent les mêmes bandes avec des intensités comparables pour les deux atmosphères de pyrolyse. La large bande située dans le domaine 800-1200  $\text{cm}^{-1}$ , observée pour les deux lots de poudres est attribuée aux liaisons Si-O, Si-N et Si-C [CAU91, MUS95]. Ce massif est centré vers 1080  $\text{cm}^{-1}$ , nombre d'onde correspondant aux liaisons Si-O-Si tandis qu'il est centré à 950  $\text{cm}^{-1}$  pour les poudres issues de la voie (1). Ce résultat est en accord avec les analyses chimiques, la teneur en oxygène étant beaucoup plus élevée pour les poudres YN-AN et YN-AHN.

Les bandes situées dans la région entre 2500  $\text{cm}^{-1}$  et 1250  $\text{cm}^{-1}$  sont identiques quelle que soit la nature de l'atmosphère de pyrolyse. Les bandes présentes dans cette région sont attribuées aux liaisons C-N (vers 1350  $\text{cm}^{-1}$ ), C=N (vers 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) et C≡N (vers 2150  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figure III- 11 : Spectres IR de poudres SiCNYO issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2) avec (YN-AHN) et sans H<sub>2</sub> (YN-AN) dans l'atmosphère de pyrolyse.**

La comparaison avec les poudres issues de la voie (1), permet de constater que l'intensité de ces bandes est beaucoup plus faible. Cet effet est à corrélérer la plus faible teneur en azote dans les poudres issues du précurseur synthétisé par la voie (2). Notons également la présence du massif vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ , observé pour les différents échantillons et qui provient en partie des liaisons O-H de l'humidité de l'air.

### V.C. Pyrolyse de l'aluminosilazane

Les poudres multiéléments SiCNAl ont été synthétisées, selon le protocole mis au point antérieurement, avec un taux d'ammoniac variant de 5 à 25 % [SAL06, SAL08]. La modulation de la composition chimique par l'utilisation d'une atmosphère mixte ( $\text{NH}_3/\text{H}_2$ ) est alors envisageable. Dans une partie de cette étude, nous avons donc procédé à des essais de pyrolyse de l'aluminosilazane sous une atmosphère réactive en ammoniac combinée avec l'hydrogène  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  (10 %  $\text{H}_2$  dans l'argon). L'évolution de la composition élémentaire des poudres SiCNAl synthétisées à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  et avec un débit total de gaz égal à  $3\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  a été suivie en fonction de la nature et la composition du gaz vecteur. Des essais de pyrolyse ont donc été réalisés sous  $\text{Ar}/\text{NH}_3$  et  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{NH}_3$ , avec des teneurs en  $\text{NH}_3$  variables : 5, 15 et 25 % (en volume) et des teneurs en hydrogène variant de 0 à 10 %.

Une étude de l'influence de la nature de l'atmosphère de pyrolyse sur la morphologie, la composition élémentaire ainsi que sur l'arrangement structural de poudres SiCNAl a été menée.

#### V.C.1. Evolution de la morphologie des poudres

La morphologie des poudres issues de la pyrolyse de l'aluminosilazane sous atmosphère  $\text{Ar}/\text{NH}_3$  (**Fig. III-12(a)**) et  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{NH}_3$  (**Fig. III-12(b)**) a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage. Globalement, les micrographies obtenues mettent en évidence des grains sphériques avec des distributions granulométriques différentes selon la nature de l'atmosphère de pyrolyse. Lorsque le gaz porteur est un mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{NH}_3$  (**Fig. III-12(a)**), la distribution granulométrique est relativement étroite (70-80 nm). A l'inverse, lorsque le gaz porteur est un mélange  $\text{Ar}/\text{NH}_3$  (**Fig. (III-12(b))**) la distribution granulométrique tend à s'élargir légèrement. Les plus petits grains ont un diamètre compris entre 10 et 20 nm alors que pour les grosses particules, le diamètre est compris entre 50 et 80 nm.

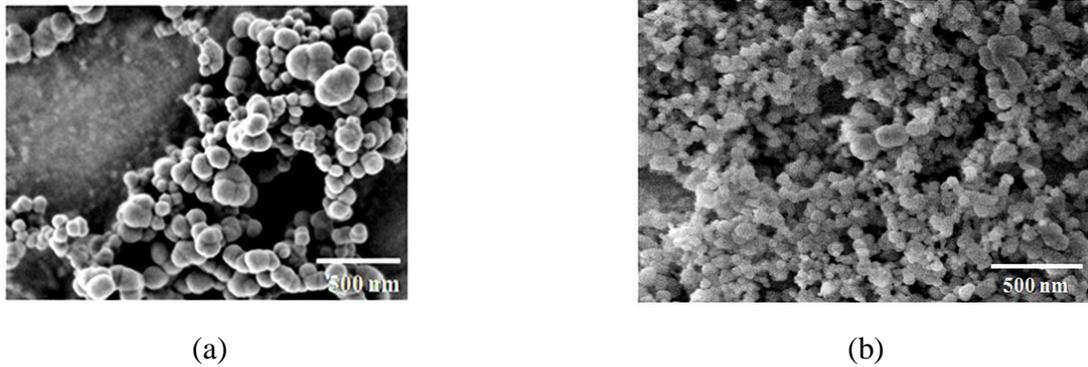


Figure III- 12 : Micrographies MEB-FEG des poudres synthétisées par pyrolyse de l'aluminosilazane sous Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (a) ou sous Ar/NH<sub>3</sub> (b).

### V.C.2. Evolution de la composition chimique des poudres

Le *tableau III-10* donne la composition chimique des poudres synthétisées à 1400 °C avec différentes atmosphères de pyrolyse et un débit constant de 3 L.min<sup>-1</sup>. La pyrolyse sous argon pur conduit à des poudres très riches en carbone libre avec un rapport C/N élevé (4,5).

% H <sub>2</sub>	% NH <sub>3</sub>	Composition (% massique)					Rapport molaire	
		C	N	O	Si	Al	C/N	Si/N
0	0	45,8	11,9	0,6	36,6	0,5	4,5	1,5
0	5	22,5	34,8	1,5	47,3	1,5	0,7	0,7
0	15	4,6	37,0	5,2	51,6	1,2	0,1	0,7
0	25	3,4	46,6	5,1	44,6	0,9	0,1	0,5
10	5	28,4	23,9	0,5	49,1	1,4	1,4	1,0
10	25	8,6	33,1	1,5	49,1	1,4	0,3	0,7

Tableau III- 10 : Composition chimique des poudres en fonction de l'atmosphère de pyrolyse.

#### a. Pyrolyse sous Ar/NH<sub>3</sub>

Des essais de pyrolyse ont été réalisés sous atmosphère argon/ammoniac, avec des teneurs en ammoniac variables : 5, 15 et 25 %. Les résultats des analyses chimiques présentés dans le *tableau III-10* montrent que le taux de carbone diminue de 46 à 3,4 % lorsque le taux d'ammoniac introduit augmente de 0 à 25 %. La diminution du taux de carbone s'accompagne d'une augmentation du taux d'azote dans les poudres. Le pourcentage massique d'azote atteint 35 et 37 % pour une atmosphère de pyrolyse contenant respectivement 5 et 15 % (en volume) d'ammoniac dans l'argon.

La teneur en aluminium dans les poudres semble augmenter lorsque l'atmosphère contient entre 5 et 15 % NH<sub>3</sub>, traduisant une stabilisation de la liaison Al-N. En revanche, quand la teneur en

ammoniac atteint 25 %, le taux d'aluminium décroît. En effet, Boury *et al.* [BOU99] ont montré que des fortes teneurs en ammoniac entraîneraient la rupture de la liaison Al-N de polyaluminosilazanes solides lors de la pyrolyse menée dans un four.

A partir des résultats du *tableau III-10*, il est possible d'exprimer la composition chimique théorique des nanopoudres en composés stœchiométriques (*tableau III-11*). Il est à noter que la proportion de carbone libre diminue de 38 à 23 % lorsque 5 % d'ammoniac sont introduits dans l'atmosphère de pyrolyse. Cette proportion diminue de nouveau de 23 à 3 % lorsque le taux d'ammoniac varie de 5 à 25 %.

% NH <sub>3</sub>	Composés équivalents (% massique)				
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	SiO <sub>2</sub>	C libre	N excédentaire
0 %	29,8	25,4	1,9	38,2	-
5 %	76,5	-	2,8	22,5	3,6
15 %	78,3	-	9,7	4,6	5,6
25%	66,8	-	9	3,4	19,8

**Tableau III- 11 : Composition théorique en fonction de la teneur en ammoniac dans l'argon.**

Toutefois, les poudres synthétisées avec 5, 15 et 25 % de NH<sub>3</sub> conduisent à des matériaux riches en nitrure de silicium. En effet, il semble qu'une large part du silicium réagisse préférentiellement avec l'azote de l'ammoniac pour former la phase nitrure. En conséquence, peu de silicium libre reste disponible pour former le carbure de silicium. Dans ces conditions le matériau final serait essentiellement composé de nitrure de silicium et de carbone libre et ne permet donc d'accéder au composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC.

#### **b. Pyrolyse sous Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>**

Des essais de pyrolyse ont été ainsi réalisés sous une atmosphère réactive (Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>). Le *tableau III-10*, montre une légère augmentation du taux de carbone de 23 à 28 % accompagnée d'une diminution de la teneur en azote de 35 à 24 %, lorsque 10 % H<sub>2</sub> sont introduits dans un mélange Ar/NH<sub>3</sub> avec 5 % NH<sub>3</sub>.

Pour mieux comprendre le rôle de l'hydrogène introduit avec l'ammoniac sur la composition élémentaire du système Si-C-N, et notamment sur le rapport C/N, le *tableau III-12* donne la composition élémentaire en carbone et en azote des poudres synthétisées avec des atmosphères de teneurs variables en H<sub>2</sub> et en NH<sub>3</sub>.

Rapport volumique	Composition (% volumique)		Composition (% massique)		Rapport molaire
	H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub>	% NH <sub>3</sub>	C	
2	10	5	28,4	23,9	1,4
2	6	3	34,2	20,4	1,9
1	3	3	36,6	17,1	2,5

**Tableau III- 12 : Influence du rapport H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> sur la composition chimique des poudres.**

Nous constatons que lorsque la teneur en H<sub>2</sub> diminue de 10 à 6 % et celle de NH<sub>3</sub> de 5 à 3 %, le taux de carbone augmente et celui de l’azote diminue. Dans ces cas, la concentration en dihydrogène dans l’atmosphère est 2 fois plus élevée que celle de l’ammoniac. Lorsque le rapport H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> est réduit à 1, une légère augmentation du taux de carbone et une diminution du taux d’azote sont observées. Ces résultats attestent l’influence couplée de l’hydrogène et de l’ammoniac sur le taux de carbone libre dans les poudres. Cependant, les résultats présentés dans le **tableau III-12** montrent que 5 % NH<sub>3</sub> dans l’argon hydrogéné (Ar/H<sub>2</sub> 85/10 %) ne sont pas suffisants pour aboutir à un rapport C/N approprié pour conduire au composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC. Selon Musset [MUS95], ce rapport C/N doit être inférieur à 0,7 pour obtenir un composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, sans carbone excédentaire. Nous avons choisi alors d’augmenter à 25 % la teneur d’ammoniac dans l’atmosphère de pyrolyse en faisant varier la teneur en H<sub>2</sub> de 0 à 10 %, et de suivre l’évolution de la composition en carbone et en azote ainsi que le rapport C/N. Les résultats des analyses chimiques des différents lots obtenus sont présentés dans le **tableau III-13**.

% H <sub>2</sub>	% NH <sub>3</sub>	Composition (% massique)		Rapport molaire
		C	N	C/N
0	25	3,4	46,6	0,08
3	25	6,5	34,5	0,22
10	25	8,6	33,1	0,30

**Tableau III- 13 : Influence de la teneur en H<sub>2</sub> sur la composition des poudres synthétisées.**

Les poudres synthétisées, avec 25 % d’ammoniac dans l’argon sans H<sub>2</sub>, contiennent 47 % d’azote et 45 % de silicium ce qui correspond à un rapport molaire Si/N = 0,5 (**Tableau. III-10**). Cependant, la nitruration du silicium deviendrait complète lorsque le rapport Si/N est proche ou égale au rapport théorique 0,75. Un rapport Si/N de 0,5 permet de suggérer que les poudres contiennent un excès d’azote, par rapport à la composition de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC cristallisées. La forte teneur en azote peut être attribuée à l’existence des liaisons entre le carbone et l’azote [SAL08].

Les résultats d'analyse chimique du **tableau III-13** montrent aussi que l'ajout de l'hydrogène conduit à une diminution du taux d'azote de 47 à 33 % lorsque la teneur en hydrogène varie entre 0 et 10 % en H<sub>2</sub> dans une atmosphère réactive (Ar/NH<sub>3</sub>).

Des synthèses complémentaires ont été effectuées sous argon hydrogéné Ar/H<sub>2</sub> et avec des teneurs variables en NH<sub>3</sub> (5, 15 et 25 % (en volume)). Les analyses élémentaires réalisées sur les trois lots de poudres (**Tableau III-14**) ont permis de suivre l'influence du taux d'ammoniac sur la composition chimique des poudres synthétisées avec 10 % H<sub>2</sub>.

%H <sub>2</sub>	%NH <sub>3</sub>	Composition (% massique)				Rapport molaire	
		C	N	Si	Al	C/N	Si/Al
10	5	28,4	23,9	43,4	1,2	1,3	33,3
10	15	21,1	28,9	45,2	1,3	0,8	32,4
10	25	8,6	33,1	49,1	1,4	0,3	33,7

**Tableau III- 14 : Influence de NH<sub>3</sub> sur la composition chimique des poudres synthétisées avec 10 % H<sub>2</sub>.**

L'augmentation de la teneur en ammoniac de 5 à 25 %, se traduit par une réduction du taux de carbone de 28 à 9 %, accompagnée d'une augmentation de la teneur en azote de 24 à 33 % (**tableau III-16**). L'introduction de 25 % (en volume) d'ammoniac dans le mélange (Ar/10 % H<sub>2</sub>), réduit le taux massique de carbone. Enfin, les résultats du **tableau III-14** montrent que la présence de l'hydrogène influe peu sur la teneur en aluminium au sein des poudres et, en conséquence, sur la liaison Al-N.

### V.C.3. Evolution de la structure des poudres

Les spectres RMN du <sup>29</sup>Si des poudres SiCNAl brutes de synthèse sont reportés sur la **figure III-13**. La **figure III-13(a)** présente les spectres des échantillons élaborés sous argon pur ou sous mélange Ar/NH<sub>3</sub> (5 %) ou encore sous un mélange Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (5 % NH<sub>3</sub>/10 % H<sub>2</sub>). En parallèle, la **figure III-13(b)** regroupe les spectres <sup>29</sup>Si RMN des lots obtenus avec 10 % H<sub>2</sub> et un taux en ammoniac variable (5 et 25 % en volume).

A partir de la **figure III-13(a)**, on peut relever la présence de différents environnements vers -20, -36 et -50 ppm. Ces déplacements chimiques vers -20, -36 et -50 ppm correspondent respectivement aux sites (SiC<sub>4</sub>/SiC<sub>3</sub>N), SiCN<sub>3</sub> et SiN<sub>4</sub>. Pour les poudres élaborées sous argon, le spectre comporte un large pic centré sur -20 ppm, attribué aux environnements de type SiC<sub>4</sub> et/ou SiC<sub>3</sub>N [**LEG03**]. On remarque une forte évolution des déplacements chimiques lorsque la pyrolyse est réalisée sous une atmosphère réactive (5 % NH<sub>3</sub>, 0 % H<sub>2</sub> et 5 %NH<sub>3</sub>, 10 % H<sub>2</sub>). D'après le

tableau III-10, la pyrolyse sous argon/ammoniac conduit à l'augmentation du taux d'azote, ce qui se traduit au niveau du spectre par un déplacement du maximum d'absorption vers -50 ppm. Ce déplacement suggère la présence d'un environnement majoritaire de type  $\underline{\text{SiN}}_4$ . Toutefois, les épaulements, en particulier vers -23 et -35 ppm, supposent que les autres environnements de type  $\underline{\text{SiC}}_4$  et  $\underline{\text{SiCN}}_3$  sont toujours présents mais en faible quantité.

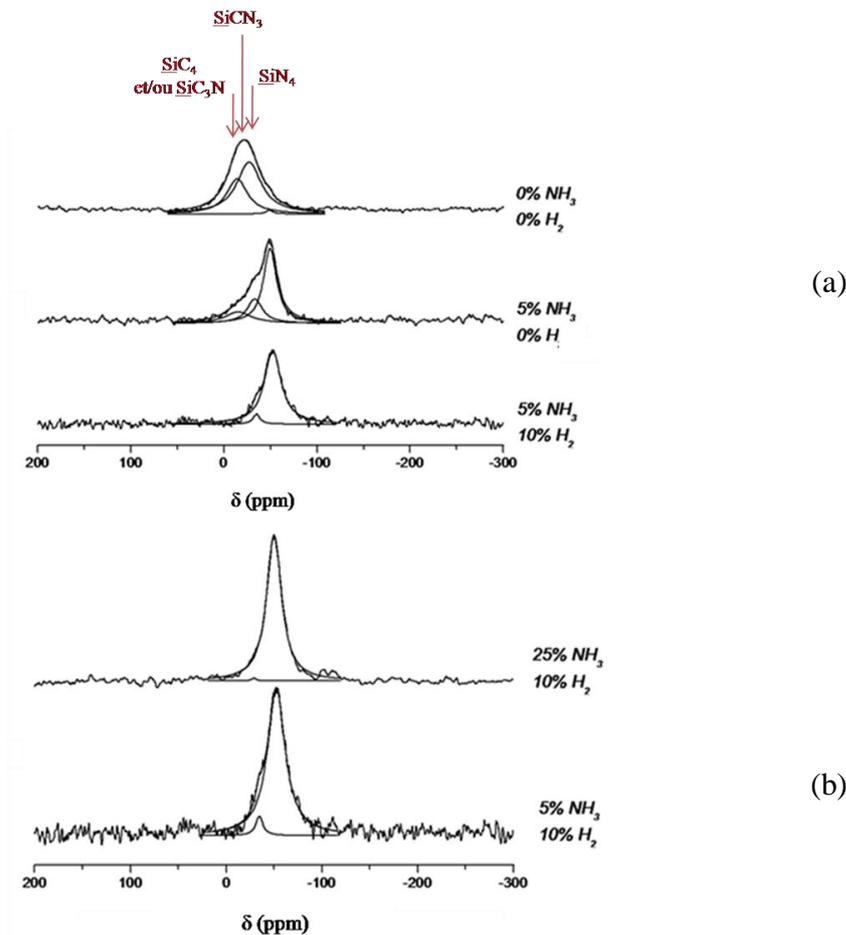


Figure III- 13 : Evolution des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  des poudres SiCNAl en fonction de l'atmosphère de pyrolyse.

Par ailleurs, on remarque que la largeur du pic centré à -50 ppm diminue lorsque 10 % de dihydrogène sont introduits dans l'atmosphère de pyrolyse avec 5 % ammoniac. La **figure III-13(b)** représente les spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN des lots de poudres obtenues avec 10 %  $\text{H}_2$  dans l'atmosphère de pyrolyse et pour un taux en ammoniac variable : 5 et 25 %. Lorsque le pourcentage d'ammoniac augmente, le pic est de plus en plus symétrique et centré autour de -50 ppm (sites  $\underline{\text{SiN}}_4$ ) [MUS95, LEG03]. De plus, le site de type  $\underline{\text{SiC}}_4$  (-20 ppm) a pratiquement disparu. Cette disparition est cohérente avec l'analyse élémentaire et le calcul théorique sur les composés équivalents qui montrent que pour 10 % de  $\text{H}_2$  et 25 % de  $\text{NH}_3$  la phase majoritaire est le nitrure de silicium. On peut constater également que l'épaulement observé vers -35/- 40 ppm, caractéristique d'un site de

type  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ , diminue lorsque le taux en ammoniac augmente. A partir de ces observations, nous pouvons mettre en évidence, pour les poudres élaborées avec 10 % de  $\text{H}_2$  et 25 % de  $\text{NH}_3$ , un environnement autour du silicium riche en azote coexistant avec une phase minoritaire de type  $\text{SiCN}_3$ .

## VI. Discussion générale

### VI.A. Evolution de la morphologie des poudres

Les poudres brutes de synthèse sont sphériques, denses et amorphes quelle que soit la nature du précurseur et de l'atmosphère de pyrolyse. Toutefois, la distribution granulométrique varie en fonction du précurseur et du gaz choisi pour la pyrolyse. Dans le cas du précurseur liquide « aluminosilazane », le diamètre moyen des particules varie de 70 à 80 nm, tandis qu'avec les précurseurs à base d'yttrium, le diamètre moyen est compris entre 20 et 100 nm.

Le précurseur « aluminosilazane » est obtenu par réaction directe entre l'hexaméthylsilazane (HMDS) et le triméthylaluminium (TMA). La réaction permet la fixation de l'aluminium sur le silazane par formation d'une liaison Al-N. L'aluminosilazane obtenu se présente sous une forme monophasée et liquide dont la pyrolyse à partir de l'aérosol conduit à une seule population de grains. Dans les conditions opératoires utilisées, les deux précurseurs à base d'yttrium (*voies (1) et (2)*), résultent d'une dissolution partielle, pour les conditions opératoires utilisées, de particules solides (réactifs yttriés) dans un solvant organosilicié (HMDS ou TMDSO). Ces mélanges sont troubles, traduisant la finesse des particules au sein du liquide. Dans ces deux cas, les précurseurs donnent après pyrolyse des poudres fines, caractérisées par une répartition bimodale de la taille des grains.

Cette différence de distribution granulométrique entre les deux types de précurseurs peut trouver son origine dans la génération des gouttelettes au sein de l'aérosol. La *figure III-14* schématise le brouillard après nébulisation pour les différents précurseurs. Dans le cas de l'aluminosilazane, le brouillard est formé de fines gouttelettes homogènes, tandis que pour les précurseurs à base d'yttrium, le brouillard est constitué de fines gouttelettes avec des particules solides enrobées de liquide. Ainsi, la constitution du brouillard varie en fonction de la nature du précurseur utilisé. Les gouttelettes et les particules enrobées de liquide se décomposent au sein de la zone de pyrolyse pour donner des espèces qui réagissent entre elles et avec le gaz porteur ( $\text{Ar}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ). Nous allons tenter d'expliquer les phénomènes de germination-croissance des particules lors de la pyrolyse.

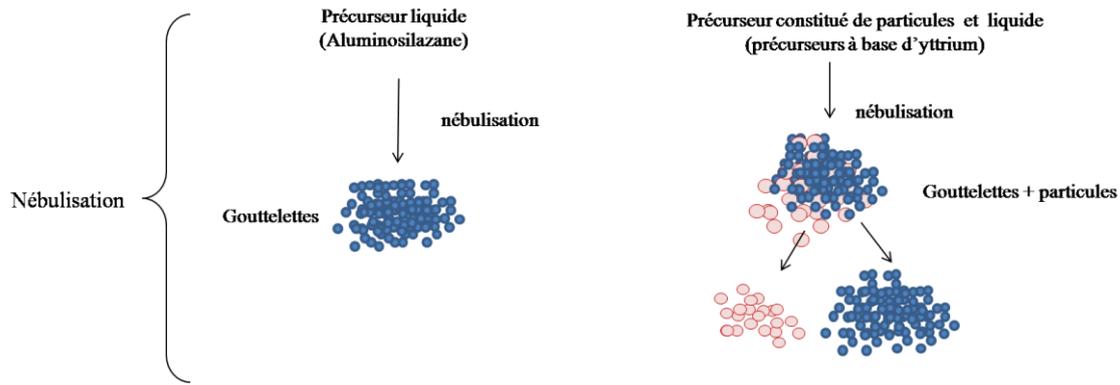


Figure III- 14 : Schéma présentant le brouillard après la nébulisation.

En général, le processus de croissance des particules peut être contrôlé par le temps de résidence des espèces gazeuses qui est lui même dépendant du débit gazeux. Dans le procédé spray-pyrolyse, le temps de résidence des espèces est le même pour les différents échantillons car l'expérience est réalisée à débit constant, seule la nature du gaz porteur change. De plus, la distribution granulométrique des poudres obtenues varie en fonction de la nature de l'atmosphère de pyrolyse (Ar/NH<sub>3</sub> ou Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>). La seule différence provenant de l'introduction ou non de dihydrogène au cours de la pyrolyse.

Deux étapes sont nécessaires à la production de nouvelles particules par conversion gaz-particule. Premièrement, un embryon critique, ou groupement thermodynamiquement stable de l'ordre du nanomètre, doit être formé par coalescence des espèces gazeuses (nucléation homogène). Ensuite, ces groupements stables croissent assez rapidement, par coagulation et/ou condensation [SOU06]. La taille moyenne des particules finales dépend alors du nombre de germes et de la quantité de matière disponible au cours de la synthèse, mais la largeur de la distribution en taille des particules est liée au mécanisme de croissance des germes. La *figure III-15* schématise la progression des espèces (gouttelettes et particules) dans la zone réactionnelle. Selon Hausone *et al* [HAU05], la formation de particules repose sur un processus similaire à la précipitation en phase liquide mais dans ce cas les pressions partielles des vapeurs des réactifs ou des gaz porteurs déterminent les mécanismes de germination et de croissance plutôt que la concentration des solutions. Le modèle cinétique envisagé pour représenter la vitesse de croissance granulaire est donnée par l'équation (III-3) :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r} (C_t - C_0) \quad (\text{III-3})$$

D est la diffusivité, C<sub>t</sub> la concentration des espèces réactives à l'instant (t), C<sub>0</sub> la concentration des espèces réactive à l'instant (t<sub>0</sub>) et r le rayon

Les différents mécanismes ont lieu en phase gazeuse. Ainsi, dans notre cas, l'apport des espèces réactives est géré par le gaz porteur et dépend donc de la diffusivité des différents gaz constituant ce gaz porteur.

Dans le cas de l'aluminosilazane, les entités moléculaires conduisant à la formation du solide sont toutes confinées dans des gouttelettes. Celles-ci après transformation en espèces gazeuses et recombinaison, conduisent à des particules ayant une répartition en taille relativement étroite. En revanche, lorsque l'aérosol est constitué de gouttelettes et de fines particules (cas des précurseurs d'yttrium), la cinétique de transformation en phase solide pour les particules étant plus faible par rapport à celle des gouttelettes entraine un mécanisme de croissance différentiel et donc des poudres de distribution bimodale.

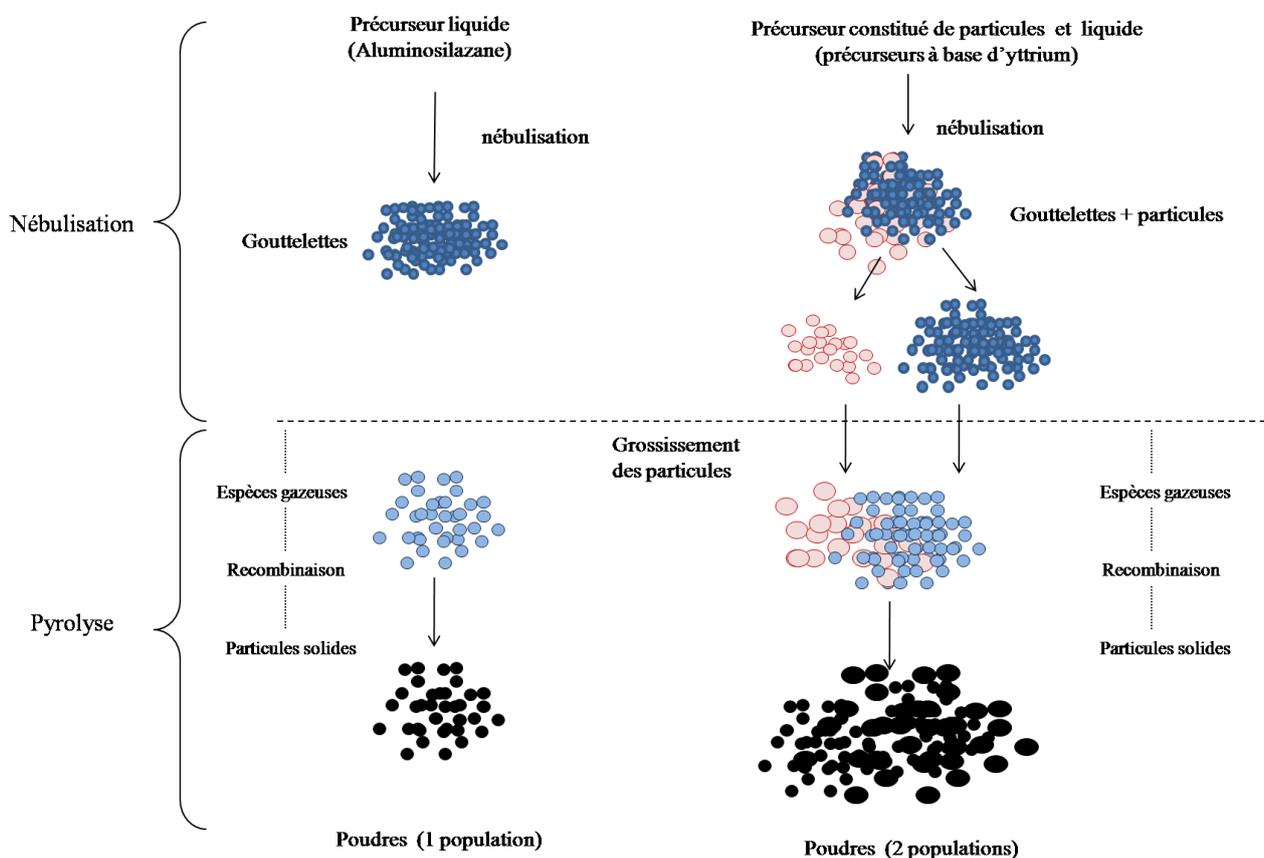


Figure III- 15 : Mécanismes envisagés de conversion des précurseurs en poudres.

Une fois l'étape de germination initiée, les phénomènes de croissance peuvent provenir de deux mécanismes principaux, soit par diffusion des espèces réactives (ici gazeuses) vers les germes soit par la réaction d'incorporation de ces espèces à la surface des germes. Selon les cinétiques liées à la diffusion et à la réaction de surface, la distribution granulométrique des poudres obtenues peut être différente. Si l'étape de diffusion en phase gazeuse est limitante, la distribution en taille des

particules élémentaires des poudres finales sera relativement étroite. Dans le cas où la réaction de surface est l'étape limitante, la distribution granulaire s'élargit.

Les mécanismes de croissance sont gérés par l'apport de matière vers les germes formés et la nature des espèces réactives. Pour une meilleure compréhension, nous avons choisi de raisonner dans un premier temps sur les cinétiques de transport des espèces et dans un second temps sur la nature des espèces réactives.

La croissance des particules solides semble être influencée par le gaz porteur notamment par le rôle de l'hydrogène sur la décomposition de l'ammoniac selon l'équilibre **(III-4)** :



En l'absence de dihydrogène, l'ammoniac se décompose au-delà de 700 °C pour donner du dihydrogène et du diazote avec l'argon (sens 1, sens direct de l'équation **(III-4)**). Dans ce cas, les gaz porteurs sont essentiellement constitués d'argon, du dihydrogène et d'azote où H<sub>2</sub> a une diffusivité plus élevée que NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub> et Ar. Le coefficient de diffusion du dihydrogène est 7,78.10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> alors que ceux de l'ammoniac, de l'argon et du diazote sont 2,16.10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> ; 2,2810<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> et 1,8.10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, respectivement. On peut alors supposer que la diffusion des espèces réactives vers les germes sera plus rapide que la réaction d'incorporation des espèces en surface des germes. L'étape limitante serait donc la réaction de surface. Ainsi, lorsque l'atmosphère ne contient pas de dihydrogène initialement, la distribution granulométrique s'élargit comme le montrent les micrographies (**Fig. (III-6(b)) et Fig. (III-9(b))**) avec des tailles de grains comprises entre 20 et 100 nm pour les poudres issues de la pyrolyse de deux précurseurs à base d'yttrium.

Dans le cas où du dihydrogène est introduit dans l'atmosphère de pyrolyse, l'équilibre **(III-4)** est déplacé vers la gauche (sens 2) selon le principe de modération de Le Châtelier. L'ammoniac moléculaire devient alors l'espèce gazeuse majoritaire. Dans ce cas de figure, la diffusion en phase gazeuse des espèces réactives deviendrait l'étape limitante de la croissance car les coefficients de diffusion de NH<sub>3</sub> et Ar sont plus faibles que celui de H<sub>2</sub>. Les poudres finales sont alors caractérisées par une répartition granulométrique plus étroite comme le montrent les micrographies (**Fig. III-6(a) et Fig. III-9(a)**) où la taille des grains varie entre 40 et 70 nm quelle que soit la nature du précurseur.

## VI.B. Evolution de la composition chimique des poudres

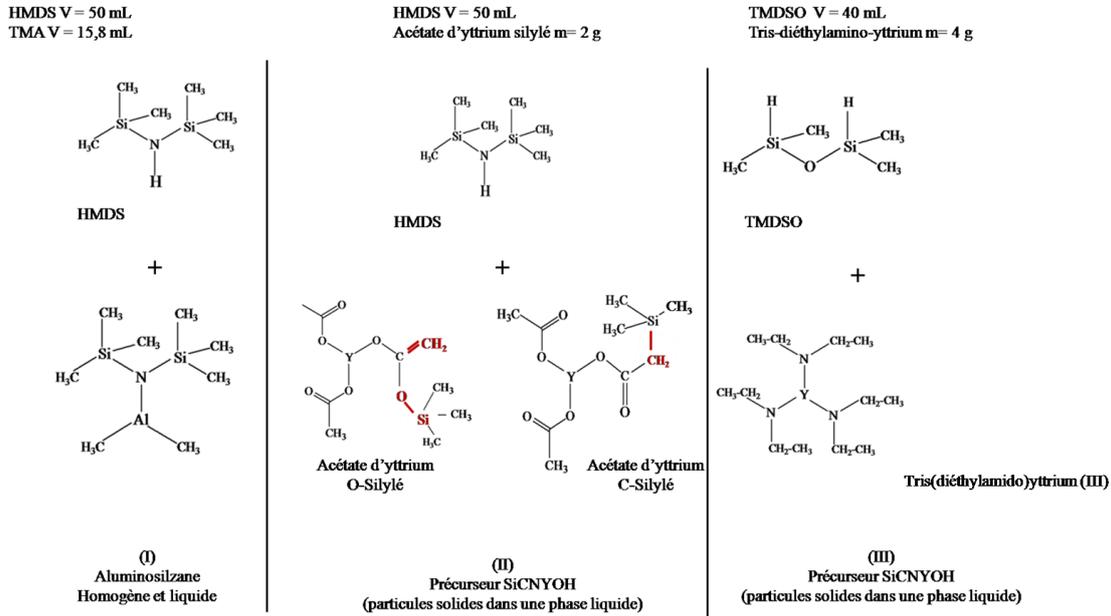
L'influence de la nature de l'atmosphère de pyrolyse a été étudiée d'une manière expérimentale en remplaçant l'argon (Ar 75 %) par de l'argon hydrogéné (Ar/H<sub>2</sub> 65/10 %) avec un taux d'ammoniac de 25 % dans les différents mélanges. Quel que soit le précurseur utilisé, l'introduction de l'hydrogène permet de faire évoluer de façon significative la composition chimique des poudres, notamment le rapport atomique C/N. Ce rapport C/N peut varier entre 0,1 et 0,8 selon la structure du précurseur organométallique pyrolysé.

Dans le cas du couplage aérosol-laser, différents mécanismes ont été établis lors du passage des gouttelettes dans le faisceau laser [MUS95]. Ces réactions peuvent être les mêmes pour le procédé spray-pyrolyse où la principale différence entre les deux procédés réside au niveau de la zone chaude. Les phénomènes impliquent la dissociation des précurseurs, la génération d'espèces réactives (radicaux, ions, etc.) et leur recombinaison. Dans le cas de la pyrolyse laser, le temps de la recombinaison est relativement court (inférieur à quelques millisecondes) par rapport au procédé spray-pyrolyse où la zone chaude est relativement plus grande. Le temps de résidence plus long (0,5 s) dans le cas du spray-pyrolyse permet aux espèces de se recombinaison et ainsi de former des particules plus stables. Selon certains auteurs [DOU99], les espèces siliciées (SiH<sub>4</sub>, et Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ont peu de chance de se former durant la pyrolyse. Les radicaux libres obtenus dans les premiers instants de la réaction se recombinaison par collision pour former de nouvelles espèces donnant des particules solides. Ainsi, on peut résumer les réactions comme suit :

- Les radicaux libres se constituent par rupture homolytique des liaisons au niveau des sites moléculaires les plus actifs. La nature des radicaux intervenant dans ces mécanismes est fonction en particulier de la température et de la composition de l'atmosphère qui fixent les cinétiques de dissociation et recombinaison-croissance.
- Les radicaux libres interagissent pour former des structures intermédiaires stables SiN<sub>4-x</sub>C<sub>x</sub>. Certaines molécules légères, qui en résultent, s'éliminent alors sous forme d'espèces volatiles (HCN, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, etc.).
- A la sortie de la zone chaude, les particules subissent une trempe (de l'ordre de 100 °C/s). Au moment de la trempe, un complexe métastable contenant les liaisons Si-C, Si-N, Si-H, Si-O et C-N se forme.

**Relation entre la composition des poudres et la structure moléculaire des trois précurseurs**

Pour mieux comprendre les mécanismes possibles durant la pyrolyse, il est intéressant d'analyser l'influence de la structure des différents réactifs sur la composition finale des poudres. La **figure III-16** rappelle la structure des différents précurseurs.



**Figure III- 16 : Structure des différents précurseurs.**

A partir des trois systèmes étudiés, plusieurs phases solides peuvent se former. Nous avons, dans une première approche, négligé les teneurs en aluminates, silicates ou en composés yttriés qui se forment compte tenu des faibles teneurs en hétéroéléments (Y et Al). Les résultats de l'analyse élémentaire permettent de déterminer approximativement la composition théorique en composés stœchiométriques des différents échantillons en fonction de la nature du précurseur et de l'atmosphère de pyrolyse (**Tableau III-15**).

		Composition (% massique)				Composition théorique équivalente (% massique)				
		Si	N	O	C	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	N <sub>résiduel</sub>	C <sub>résiduel</sub>
Aluminosilazane	Ar/NH <sub>3</sub> 75/25	44,6	46,6	5,1	3,4	9,6	69,8	-	3,9	3,4
	Ar/H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 65/10/25	49,1	33,1	1,5	8,6	2,8	79,4	-	1,4	8,6
Précurseur SiCNYOH (voie 1)	YO-AN	53,3	31	4,8	8,8	9	77,6	3,5	-	7,7
	YO-AHN	51,8	28,8	4	9,9	7,5	71,1	7,1	-	7,7
Précurseur SiCNYOH (voie 2)	YN-AN	49,6	13,4	14,1	13,1	26,4	33,5	24,4	-	5,8
	YN-AHN	48,4	13,5	14,8	14,9	27,8	33,8	22	-	8,3

**Tableau III- 15 : Composition théorique en phases (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, CN et C) à partir de la composition élémentaire des poudres synthétisées.**

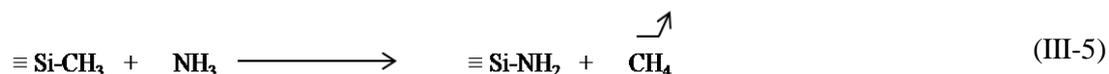
En tenant compte de la réactivité des éléments, le silicium se lie à l'oxygène et à l'azote dans un premier temps, puis au carbone. Nous remarquons que pour l'aluminosilazane, quelle que soit la nature de l'atmosphère de pyrolyse, aucune phase SiC n'est formée. Une quantité importante de carbone et d'azote se retrouve alors en excès. Pour les précurseurs à base d'yttrium, notamment celui de la voie (1), nous avons obtenu trois phases (SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC) en proportions variables selon la nature de l'atmosphère mais aucun excès d'azote n'est observé. Néanmoins, l'étude par spectroscopie IR de la structure des poudres, montre la présence de bandes correspondant à des liaisons C-N, C=N et C≡N dont l'intensité diminue lorsqu'on introduit du dihydrogène dans le mélange binaire (Ar/NH<sub>3</sub>). Ces mêmes bandes sont observées pour les poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie (2) mais avec des intensités plus faibles. La diminution d'intensité de ces bandes peut être justifiée, dans ce cas, par le faible taux en azote dans ces poudres.

Afin d'interpréter ces résultats et pour mieux comprendre le rôle de l'ammoniac sur la composition finale des poudres, la force des liaisons mises en jeu permettrait d'expliquer l'élimination du carbone et l'incorporation de l'azote. Le **tableau III-16** montre les énergies des principales liaisons existant dans les différents lots de poudres.

liaisons	C-H	N-H	Si-N	Si-H	Si-C
Energie de liaison (eV)	-4,31	-4,05	-3,42	-3,35	-3,12

**Tableau III- 16 : Energies des principales liaisons [KIM97].**

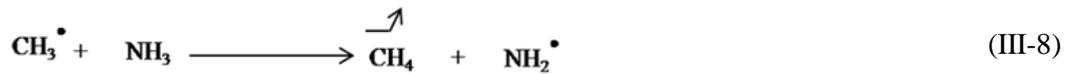
La réduction du taux de carbone en présence d'ammoniac pourrait être justifiée par des réactions de substitutions nucléophiles des groupements méthyles -CH<sub>3</sub> par -NH<sub>2</sub> selon la réaction présentée (Eq. III-5) [PEU90, BIR95]. Les liaisons Si-N étant 10 à 15 % plus fortes qu'une liaison Si-C, amèneraient à un clivage préférentiel de ces dernières lors de la pyrolyse. Ces réactions qui procèdent par une attaque nucléophile de NH<sub>3</sub> sur le silicium permettent le départ du carbone sous la forme d'hydrocarbures suivant l'équation (III-5) :



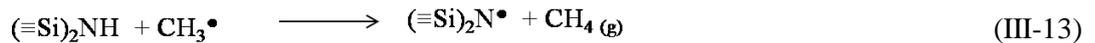
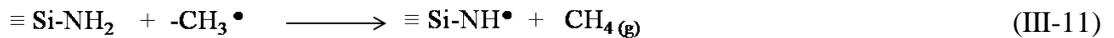
De nombreux travaux ont été menés afin de suivre la décomposition des précurseurs organométalliques sous atmosphère réactive en ammoniac (NH<sub>3</sub>) [LAV91-b, CAU94, MUS95, SOU95, SAL07]. L'étude du rôle de l'ammoniac sur la composition chimique des poudres finales exige de tenir compte de l'effet des conditions expérimentales sur l'équilibre de décomposition de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) (Eq. (III-6)) :



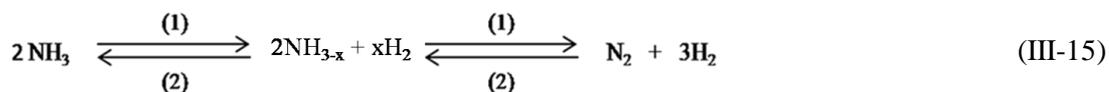
Comme déjà mentionné, l'ammoniac est introduit directement dans la zone chaude (entre 600-700 °C). Puis, il est porté progressivement à 1400 °C. Il est à noter que la température de décomposition de l'ammoniac est supérieure à 650 °C. Ainsi, à des températures inférieures à 650 °C, l'ammoniac moléculaire (NH<sub>3</sub>) réagirait directement avec les radicaux issus de la décomposition de (Si-CH<sub>3</sub>). Les réactions possibles sont reportées ci-dessous [COR92] :



Ces réactions montrent que la réduction du taux de carbone débute par le départ de méthane accompagné par la formation de radicaux NH<sub>2</sub><sup>•</sup> (Eq. (III-8)). L'augmentation du taux d'azote dans les poudres pourrait s'expliquer par la présence des radicaux azotés (NH<sub>2</sub><sup>•</sup>). Les espèces intermédiaires ainsi formées (CH<sub>3</sub><sup>•</sup>, NH<sub>2</sub><sup>•</sup>, Si<sup>•</sup>, etc.) interagiraient entre elles (Eqs. III-11, III-12, III-13 et III-14), pour conduire à des atomes trisilylés (≡Si)<sub>3</sub>N, de structure plus stable thermiquement.



En revanche, au delà de 700 °C, l'ammoniac se décompose en diazote et dihydrogène *via* la formation d'espèces azotées selon l'équation (III-15) [SOU95]:



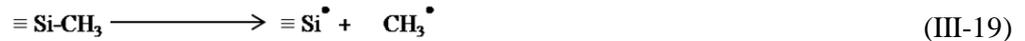
Nous avons pu montrer dans le cas de l'aluminosilazane (**Tab. III-10**), que l'introduction de NH<sub>3</sub> dans l'atmosphère de pyrolyse fait diminuer le taux de carbone libre, mais elle ne permet pas de faire évoluer la composition vers le système binaire (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC). De plus, lorsque la teneur en ammoniac augmente de 5 à 25 % nous avons constaté que la teneur finale en azote augmente avec nitruration complète du silicium ce qui rend difficile le contrôle des rapports C/N et Si/N. En revanche, l'utilisation couplée de l'ammoniac et de dihydrogène permet de mieux maîtriser le rapport C/N final et de se déplacer dans le diagramme binaire Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC. L'introduction de dihydrogène dans le gaz porteur limite la décomposition de NH<sub>3</sub> en déplaçant l'équilibre (III-15) vers le sens 2, soit dans le sens de la stabilisation des espèces nitrurantes (NH<sub>x</sub>). L'augmentation de leur concentration permet la rupture d'un plus grand nombre de liaisons Si-C et, par conséquent, la nitruration du silicium [BUR89, LAV91-a, COR92, BIR95]. L'utilisation de dihydrogène dans l'atmosphère de pyrolyse de polycarbosilazane favorise le départ d'espèces carbonées (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) [SAL93] ou des cyanides (HCN, RC≡N) [BAH93, BAH93, BAH03]. L'augmentation de la teneur en azote, la réduction du taux de carbone et la diminution de l'intensité des bandes correspondantes aux vibrations des liaisons C-N, C=N et C≡N mises en évidence en IR résultent bien de l'action combinée du mélange NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>.

Les différents mécanismes proposés pour les précurseurs à base de HMDS (*précurseurs (I) et (II)*) peuvent être transposés au *précurseur (III)* dont la phase liquide est TMDSO. Toutefois, dans ce cas, la nitruration du silicium est accompagnée d'une réaction de déshydrogénation due à la présence des liaisons Si-H (Eq. (III-16), (III-17) et (III-18)).



Le départ d'hydrogène qui résulte de la rupture de la liaison Si-H conduit à un squelette rigide de chaînes Si-N-Si dès 300 °C [LAV91-a]. De plus, la réduction du taux de carbone se traduit par le départ de méthane (-CH<sub>4</sub>) par des réactions de condensation entre les liaisons Si-H et Si-CH<sub>3</sub>

qui sont accompagnées de la formation d'une liaison  $\equiv\text{Si-Si}\equiv$  comme le montre les équations (III-19) à (III-22) :



Par ailleurs, nous pouvons constater à partir des résultats, portés dans le *tableau III-15* qu'avec le TMDSO (*précurseur (III)*) les phases cristallines ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiC}$ ) existent en proportions relativement voisines quelle que soit la nature de l'atmosphère de pyrolyse. Les taux élevés en oxygène et en carbone libre, mis en évidence dans la composition chimique de ces poudres, peuvent avoir des effets indésirables sur leur comportement à haute température. Une étude de la stabilité de ces systèmes sera présentée au *chapitre IV*.

De plus, le faible taux en yttrium détecté dans les poudres laisse à penser à une sédimentation préférentielle des particules d'yttrium dans le générateur (qui peut être due à la fréquence de nébulisation). Toutefois, le suivi de l'yttrium au cours de son parcours dans le dispositif expérimental (*voir § II*) permet d'exclure cette hypothèse. Une autre hypothèse consiste à supposer que les phases yttriées se déposeraient sur les parois du four au voisinage de la zone chaude. Une analyse chimique menée par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) de l'intérieur du tube d'alumine après pyrolyse, notamment au niveau de la zone chaude, a été réalisée. Aucune trace d'yttrium n'a pu être détectée. Ceci nous oriente vers la fiabilité des analyses chimiques. En effet, nous avons remarqué que le total des pourcentages massiques en élément est toujours inférieur à 100. La mise en solution délicate de ces matériaux, déjà évoquées par certains auteurs [*SEY84*, *DEZ03*], serait à l'origine des difficultés de dosage des hétéroéléments comme l'yttrium.

## VII. Conclusion

La pyrolyse de l'aluminosilazane et des précurseurs à base d'yttrium, synthétisés par deux voies différentes, a été menée en utilisant le procédé spray-pyrolyse. Les synthèses ont été effectuées à 1400 °C, et pour un débit total de gaz égal à 3 L.min<sup>-1</sup>. Le rôle de l'atmosphère sur la morphologie et la composition chimique des poudres a été étudié.

La pyrolyse de l'aluminosilazane liquide donne des poudres SiCNAl ayant une distribution granulométrique relativement étroite quelle que soit la composition et la nature de l'atmosphère

utilisée. Les précurseurs à base d'yttrium quant à eux, sont tous les deux constitués d'une phase liquide dans laquelle des fines particules solides sont partiellement dissoutes. Leur pyrolyse donne des poudres SiCNYO ayant une distribution granulométrique bimodale variable selon la nature de l'atmosphère de pyrolyse. Ainsi, l'introduction de l'hydrogène agit sur la cinétique de la décomposition de l'ammoniac et, par conséquent, sur la vitesse de croissance des particules présentes au sein des gouttelettes liquides.

En ce qui concerne la composition chimique, l'introduction de l'ammoniac dans l'atmosphère permet de faire varier la composition chimique des poudres par réduction de la teneur en carbone. Toutefois, l'ammoniac seul ne permet pas d'aboutir au système binaire  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ . Des essais avec de l'hydrogène, gaz réactif complémentaire dans le mélange binaire  $\text{Ar}/\text{NH}_3$ , ont été effectués. La présence de l'hydrogène qui limite la décomposition de l'ammoniac facilite la réduction du taux de carbone, une nitruration du silicium tout en limitant la formation de groupements C-N, C=N et C≡N qui sont préjudiciables à la stabilité des poudres.



CHAPITRE IV :

---

COMPORTEMENT

---

THERMIQUE DES POUDRES

---



Le chapitre quatre de ce travail est consacré à l'étude de la stabilité thermique des poudres en relation avec leur composition chimique et leur organisation structurale. L'influence de l'introduction de l'hydrogène couplé à l'ammoniac durant la synthèse, sur la stabilité thermique des poudres, est également suivie.

Les poudres doivent être stables thermiquement et structurellement pour élaborer par frittage des céramiques composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ , de densité et de microstructure contrôlée. Si la stabilité thermique est insuffisante, un traitement préalable est nécessaire afin d'assurer la minéralisation la plus complète du matériau. Ainsi, le traitement post-synthèse limite les dégagements d'espèces gazeuses lors de l'étape de la densification.

Dans ce chapitre, nous avons suivi les variations de masse, les dégagements gazeux, l'évolution de la composition chimique et de la réorganisation structurale sous l'effet d'un traitement thermique jusqu'à 1550°C dans un mélange He/N<sub>2</sub>. Quelques essais de frittage sous charge des poudres ont été réalisés pour tester leur aptitude à la densification.

## I. Paramètres de traitement thermique

La stabilité thermique a été suivie à l'aide d'une thermobalance (SETARAM, SETSYS Evolution) couplée pour quelques échantillons à la spectrométrie de masse, afin d'identifier les espèces gazeuses formées lors du traitement thermique des poudres. La caractérisation est effectuée en continu à l'aide d'un spectromètre de type quadripolaire (TA instrument SDT 2960). La nacelle en alumine utilisée peut contenir entre 5 et 15 mg de poudre. Les expérimentations se sont déroulées sous un mélange hélium/azote (80/20, % volumique) ou sous hélium pur, avec un débit total de 80 mL.min<sup>-1</sup>. Le cycle thermique comprend une montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup> et un palier de 2 h à 1550 °C. La température est régulée par un thermocouple relié à un programmeur électronique. Le four est refroidi par circulation d'eau. Avant chaque essai, un pompage secondaire de l'enceinte est réalisé avant l'introduction du mélange gazeux.

Une atmosphère inerte en hélium est utilisée lorsque l'analyse thermogravimétrique (ATG) est couplée à la spectrométrie de masse afin d'éviter une interférence entre un éventuel départ des espèces azotées et le balayage gazeux. Cependant, en l'absence d'azote, une réaction entre les espèces dégagées contenant du silicium et le thermocouple protégé par une tige en alumine, induit sa rupture et l'arrêt de l'acquisition dès 1540 °C.

Le dispositif d'analyse thermogravimétrique est piloté par un ordinateur qui assure l'acquisition et le traitement des données. Pour l'analyse des espèces gazeuses, l'ordinateur enregistre à intervalles réguliers les intensités correspondant aux différentes masses préalablement sélectionnées parmi environ 100 UMA (Unité Masse Atomique) détectables.

## II. Techniques expérimentales

### II.1. Evolution de la composition chimique

L'analyse quantitative des éléments constituant les échantillons après traitement thermique a été réalisée au laboratoire. Elle a concerné l'azote, l'oxygène et le carbone. Le taux de carbone contenu dans les poudres (exprimé en pourcentage massique) a été déterminé par analyse élémentaire à l'aide d'un appareillage EMIA 320 V, HORIBA. Les taux d'azote et d'oxygène sont obtenus à partir de l'analyseur EMGA-620W de HORIBA (*cf. chapitre III*).

### II.2. Microscopie Electronique à Balayage

L'observation de la morphologie des poudres a été suivie par microscopie électronique à balayage (MEB) L'étude a été menée sur un microscope Philips XL30, JSM-7400F. La tension d'accélération est de 2,0 kV.

### II.3. Analyse par diffraction des rayons X

Les phases formées après traitement thermique des différents échantillons ont été mises en évidence par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont acquis avec la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre sur un diffractomètre de type Siemens D 5000. La longueur d'onde du faisceau incident est  $\lambda_{CuK\alpha 1}=1,540598 \text{ \AA}$ .

### II.4. Etude par spectroscopie Infra-Rouge

Les résidus de l'analyse thermogravimétrique ont été caractérisés par spectrométrie IR. L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier de type « Spectrum-One ». Les poudres (150 mg), sont mélangées avec du bromure de potassium (KBr) anhydre et l'acquisition est effectuée en absorbance dans une gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### II.5. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire

L'étude par Résonance Magnétique Nucléaire du silicium a été réalisée au laboratoire de Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI UPR3079 CNRS) à Orléans. Les environnements du silicium ( $^{29}\text{Si}$ ) ont été observés pour des échantillons à l'état brut de synthèse et après traitement thermique.

## III. Comportement thermique des poudres

### III.A. Poudres SiCNAI

#### III.A.1. Matières premières

Un traitement thermique a été réalisé sur les poudres SiCNAI de compositions chimiques différentes selon la teneur en ammoniac introduite lors de la synthèse dans le mélange argon/hydrogène (10 %  $\text{H}_2$ ). Les deux poudres étudiées proviennent d'une part du lot élaboré avec 5 % d'ammoniac dans 85 % Ar et 10 %  $\text{H}_2$  (contenant un taux en carbone élevé (28 %)) et, d'autre

part, du lot élaboré avec 25 % NH<sub>3</sub> dans 65 % Ar et 10 % H<sub>2</sub> (contenant un taux en carbone plus faible (9 %)). La composition chimique ainsi que les proportions théoriques en composés stœchiométriques des différents lots sont regroupées dans le *tableau IV-1*.

		Composition (% massique)				Composition théorique équivalente (% massique)				
		Si	N	O	C	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	N <sub>résiduel</sub>	C <sub>résiduel</sub>
Aluminosilazane	Ar/H <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> 85/10/5	49,1	23,9	0,5	28,4	0,9	60,4	17,4	-	23,2
	Ar/H <sub>2</sub> /H <sub>3</sub> 65/10/25	49,1	33,1	1,5	8,6	2,8	79,4	-	1,3	8,6

**Tableau IV- 1 : Composition chimique des poudres SiCNAl en fonction de leurs conditions de synthèse.**

Les échantillons compactés sous forme de pastilles (62 MPa, T<sub>amb.</sub>) sont ensuite mis dans un creuset en carbone vitreux et enrobés dans un lit de poudre de même composition. Cette technique permet de limiter l'évolution de la composition chimique des échantillons, notamment le départ de silicium. Les creusets sont ensuite placés dans l'enceinte du four. Le cycle thermique comprend une rampe de montée en température à 10 °C.min<sup>-1</sup> et un palier de 2 h à 1550 °C. L'échantillon est mis sous vide primaire jusqu'à 300 °C. Puis un mélange He/N<sub>2</sub> 80/20 % (en volume) est introduit. La circulation gazeuse est maintenue durant toute l'expérience (80 mL.min<sup>-1</sup>).

### III.A.2. Evolution de la composition chimique des poudres SiCNAl

Le *tableau IV-2* regroupe la composition chimique de deux lots de poudres, brutes de synthèse et après recuit à 1550 °C. Les poudres initialement riches en carbone, élaborées avec 5 % NH<sub>3</sub> et 10 % H<sub>2</sub> dans l'argon, sont moins stables thermiquement, puisqu'après traitement thermique à 1550 °C, le taux en azote diminue de 24 à 6 % et celui du carbone augmente corrélativement de 28 à 34 %. Le rapport molaire C/N augmente de 1,4 à 7 bien que l'atmosphère de traitement soit nitrurante. En revanche, les poudres obtenues avec 25 % NH<sub>3</sub> et 10 % H<sub>2</sub> dans l'argon, sont beaucoup plus stables, avec un faible départ d'azote. Le rapport C/N est pratiquement constant et égal à 0,3 après traitement thermique.

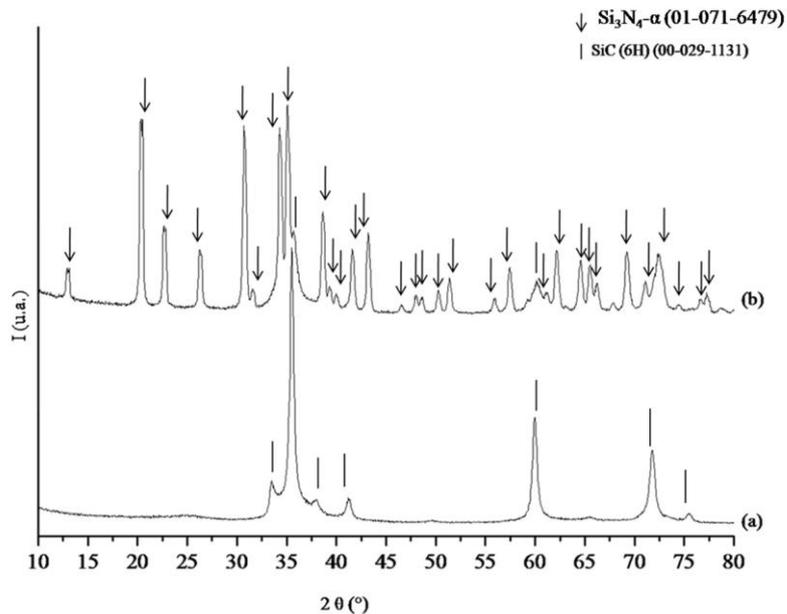
Ar/H <sub>2</sub> %	NH <sub>3</sub> %		Composition (% massique)		Rapport molaire
			C	N	C/N
85/10	5	Brutes de synthèse	28,4	23,9	1,4
		Traitées à 1550 °C	33,6	5,8	6,7
65/10	25	Brutes de synthèse	8,7	38,2	0,2
		Traitées à 1550 °C	8,6	33,1	0,3

**Tableau IV- 2 : Taux de carbone et d'azote dans les poudres brutes de synthèse (avec 5 et 25 % NH<sub>3</sub>) et les poudres traitées à 1550 °C.**

### III.A.3. Evolution structurale des poudres SiCNAl

A l'issue du traitement thermique, les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X. Les diagrammes sont présentés sur la **figure IV-1**. Les poudres amorphes cristallisent sous la forme de phases de nature différente selon la composition de l'atmosphère de synthèse.

Les poudres les moins stables, ayant un taux élevé en carbone (28 %), cristallisent essentiellement sous forme de SiC (variété  $\beta$ ). Compte tenu de la présence de 6 % en masse d'azote dans la poudre, il existerait une phase azotée amorphe ou nanocristalline qui ne serait pas détectée par diffraction des RX. En revanche, la poudre ayant un faible taux en carbone (9 %) et un rapport C/N < 1 conduit à un système composite, constitué d'une phase  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\alpha$ , majoritaire et d'une phase SiC-6H, minoritaire. Il est à noter qu'à l'état brut de synthèse, les poudres SiCNAl obtenues avec 25 %  $\text{NH}_3$  et celles obtenues avec 5 %  $\text{NH}_3$  dans  $\text{Ar}/\text{H}_2$ , ont une structure légèrement différente. Comme observé précédemment par RMN du silicium (*cf. chapitre III*), les deux lots de poudres possèdent un environnement autour du silicium riche en azote ( $\text{SiN}_4$ ) coexistant avec une phase amorphe contenant les environnements  $\text{SiC}_2\text{N}_2$ . Seule la proportion de cette phase amorphe varie sensiblement pour chaque lot de poudre.



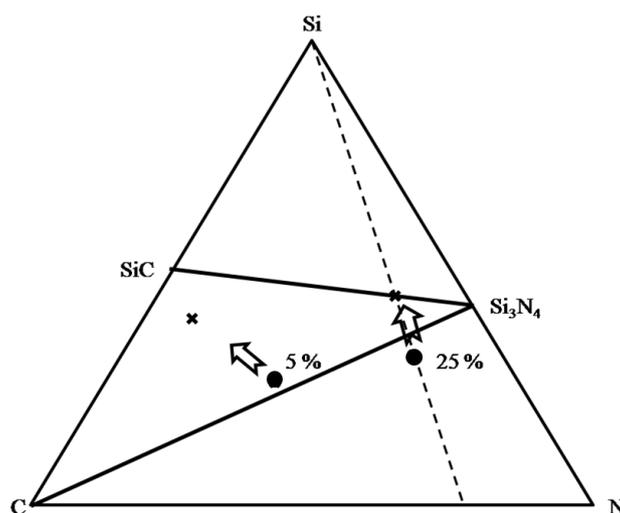
**Figure IV- 1 : Diffractogrammes des poudres synthétisées avec 10 %  $\text{H}_2$  et 5 %  $\text{NH}_3$  (a) ou 25 %  $\text{NH}_3$  (b), traitées 2h à 1550 °C sous  $\text{He}/\text{N}_2$  (80/20).**

### III.A.4. Discussion

La stabilité thermique des poudres SiCNAl synthétisées en présence de  $\text{NH}_3$  seul, a été déjà suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) au laboratoire [SAL06]. Les résultats obtenus montrent une différence de comportement selon la valeur du rapport atomique C/N. Les poudres les plus stables thermiquement sont celles possédant un rapport C/N inférieurs à 0,3. Certains auteurs

[MUS95, DEZ02, CAU03], ont déjà pu montrer l'existence d'une valeur particulière de C/N atomique (i.e. 0,75) pour laquelle on observe une brusque variation du comportement thermique des composés. En dessous de cette valeur, les matériaux cristallisent préférentiellement en nitrure de silicium, au dessus, le carbure de silicium est majoritaire. Ainsi, il a été montré qu'à l'issue de la pyrolyse d'un silazane ( $T > 1300\text{ °C}$ ) et à l'état brut de synthèse, le système Si/C/N obtenu comporte une phase métastable ( $\text{SiC}_x\text{N}_y$ ) [CAU91, BAH93, BAH93, KRO00, LEG03]. Le comportement thermique de ces systèmes et leur aptitude à former des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  dépend de leur composition chimique et des conditions de traitement thermique.

Le diagramme ternaire Si-C-N (**Fig. IV-2**) montre la composition à l'état brut de synthèse et après traitement thermique des poudres élaborées avec 10 %  $\text{H}_2$  et un taux en ammoniac de 5 et 25 %. Il est à noter qu'en traçant ce diagramme nous n'avons pas pris en compte la teneur en oxygène et en hétéroélément Al.



**Figure IV- 2 : Diagramme ternaire Si-C-N : compositions chimiques des poudres à l'état brut de synthèse (●) et après traitement thermique (x), en fonction de la teneur en ammoniac introduit dans l'argon et dans l'hydrogène (10 %) lors de la synthèse.**

Globalement, à partir d'un système comprenant du silicium, de l'azote, du carbone et de l'oxygène, plusieurs phases sont susceptibles de se former, aussi bien des phases solides ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , etc.) que des phases gazeuses ( $\text{N}_2$ , SiO, CO et  $\text{CO}_2$ ).

Les poudres SiCNAl élaborées avec 25 %  $\text{NH}_3$  et 10 %  $\text{H}_2$  dans l'atmosphère de pyrolyse conduisent après leur recuit à la formation d'un composite binaire  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  ; ce qui est cohérent avec les phases cristallines présentées sur le diffractogramme de la **figure IV-1**. A l'inverse, celles obtenues avec 5 %  $\text{NH}_3$  et 10 %  $\text{H}_2$  sont majoritairement constituées, après traitement, d'une phase

SiC coexistant avec une phase amorphe. Il est à noter que dans ce cas la teneur en azote est fortement diminuée malgré l'utilisation d'une atmosphère stabilisatrice N<sub>2</sub>. Les poudres obtenues avec 5 % NH<sub>3</sub> présentent une structure très désordonnée, riche en groupement CN qui entraîne une dérive de composition importante. Tandis que le couplage de l'hydrogène avec 25 % NH<sub>3</sub> permet d'obtenir une meilleure organisation structurale proche d'un environnement stable, conduisant, après recuit à 1550 °C, à un système binaire Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC.

### III.B. Poudres SiCNYO

#### III B.1. Matières premières

Le *tableau IV-3* récapitule les compositions chimiques ainsi que les teneurs en composés stœchiométriques des différents échantillons en fonction de la nature du précurseur et de l'atmosphère de pyrolyse.

Nous avons suivi par analyse thermogravimétrique le comportement des poudres SiCNYO synthétisées à partir des précurseurs des voies (1) et (2). Cette analyse ATG a été choisie car, étant réalisée sur des échantillons pulvérulents, elle permet d'augmenter la surface d'échange avec le gaz et donc d'amplifier les phénomènes qui interviennent au cours de la décomposition et détecter aussi des différences de comportement.

		Composition (% massique)				Composition théorique équivalente (% massique)			
		Si	N	O	C	SiO <sub>2</sub>	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SiC	C résiduel
<b>Précurseur SiCNYOH (voie 1)</b>	YO-AN	53,3	31	4,8	8,8	9	77,6	3,5	7,7
	YO-AHN	51,8	28,8	4	9,9	7,5	71,1	7,1	7,7
<b>Précurseur SiCNYOH (voie 2)</b>	YN-AN	49,6	13,4	14,1	13,1	26,4	33,5	24,4	5,8
	YN-AHN	48,4	13,5	14,8	14,9	27,8	33,8	22	8,3

**Tableau IV- 3 : Composition des poudres en fonction des conditions de pyrolyse et de la nature du précurseur.**

#### III B.2. Analyse thermogravimétrique des poudres SiCNYO

Le cycle établi comprend une montée en température linéaire à 10°C.min<sup>-1</sup> et un palier de 2 h à 1550°C. Le débit total de gaz (He/N<sub>2</sub>) est fixé à 80 mL.min<sup>-1</sup>. L'évolution de la variation de masse des poudres lors de leur décomposition est représentée sur la *figure IV-3*.

➤ De la température ambiante à 1300°C, les courbes ATG montrent pour les différents lots, une allure similaire. Dans ce domaine de température, les éventuelles pertes de masse sont faibles et difficilement quantifiables.

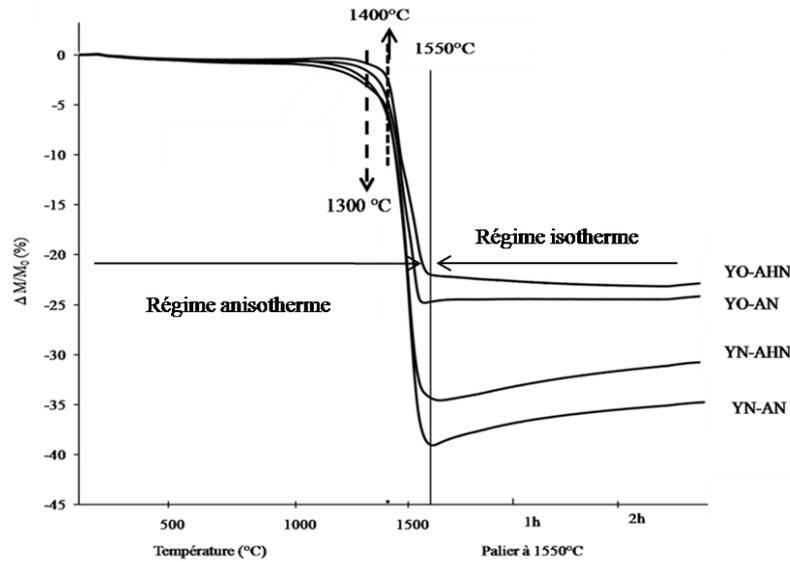


Figure IV- 3 : Thermogrammes ATG (He-N<sub>2</sub> 80-20 %) des poudres brutes de synthèse.

➤ De 1300°C à 1550°C, les pertes de masse pour les différents lots de poudres sont reportées dans le *tableau IV-4*.

Lots	Perte en masse (%)
YO-AN	25
YO-AHN	22
YN-AN	39
YN-AHN	33

Tableau IV- 4 : Perte de masse des échantillons après traitement thermique.

La poudre YN-AHN, issue de la pyrolyse du précurseur de la voie (2) sous une atmosphère Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>, présente une perte en masse de 33 % soit légèrement inférieure à celle de la poudre YN-AN obtenue par décomposition du même précurseur mais sous Ar/NH<sub>3</sub> (39 %). La composition chimique des deux lots (YN-AN et YN-AHN), notamment les taux d'oxygène et de carbone résiduel s'avèrent élevés (*Tab. IV-3*), ce qui pourrait favoriser le départ de matière lors du traitement thermique [*PER94, SOR02, LAT02*]. Ainsi, un traitement à T > 1300°C induit la dégradation de certaines phases et conduit à un fort dégagement d'espèces gazeuses (N<sub>2</sub>, CO, NO et SiO). L'instabilité du système est due à une réaction de carboréduction mettant en jeu les liaisons Si-O et le carbone [*BAH93, PER94*].

Le même phénomène de perte en masse intervient pour les poudres issues de la décomposition du précurseur de la voie (1) mais avec une importance moindre pour les deux lots. La perte de masse est de 22 % pour la poudre YO-AHN, obtenue par la pyrolyse sous Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> comparée à 25 % pour le lot YO-AN synthétisé avec une atmosphère Ar/NH<sub>3</sub>.

➤ **Après deux heures de palier à 1550 °C**, les courbes montrent un gain de masse qui varie selon les différents lots. Ce gain est de 3,5 % pour les poudres YN-AHN et de 4,5 % pour les poudres YN-AN. Alors que pour les poudres YO-AN et YO-AHN, il n'est que de 0,4 %. L'augmentation de masse peut être due à l'incorporation d'azote provenant de l'atmosphère de traitement. Selon la littérature [LI96, MAY98], cette incorporation se produit par la nitruration du carbure de silicium pour des températures supérieures à 1450 °C. Il est à noter que la nitruration est plus importante pour les poudres (YN-AHN et YN-AN) que pour les poudres (YO-AN et YO-AHN). Les poudres YN, issues du précurseur de la voie 2 contiennent plus de SiC (de 22 à 24 %) que les poudres YO (issues du précurseur de la voie 1) et sont donc plus sensibles à la nitruration.

La suite de cette étude va porter sur les poudres les plus stables, c'est-à-dire celles synthétisées par pyrolyse du précurseur de la voie (1), en particulier le lot YO-AHN élaboré dans un mélange argon hydrogéné/ammoniac.

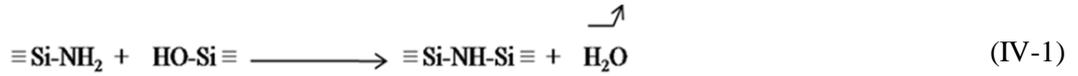
### III B.3. Analyse des gaz de décomposition par spectrométrie de masse (SM)

Pour tenter de déterminer la nature des processus chimiques qui se produisent au cours du traitement thermique, une analyse par spectrométrie de masse a été réalisée. Ces analyses ont été faites sous hélium afin d'observer les éventuels dégagements d'azote ou d'autres espèces azotées. Les spectres étant similaires pour les poudres YO-AHN et YO-AN, seul celui relatif à la poudre YO-AHN est représenté sur la *figure IV-4*.

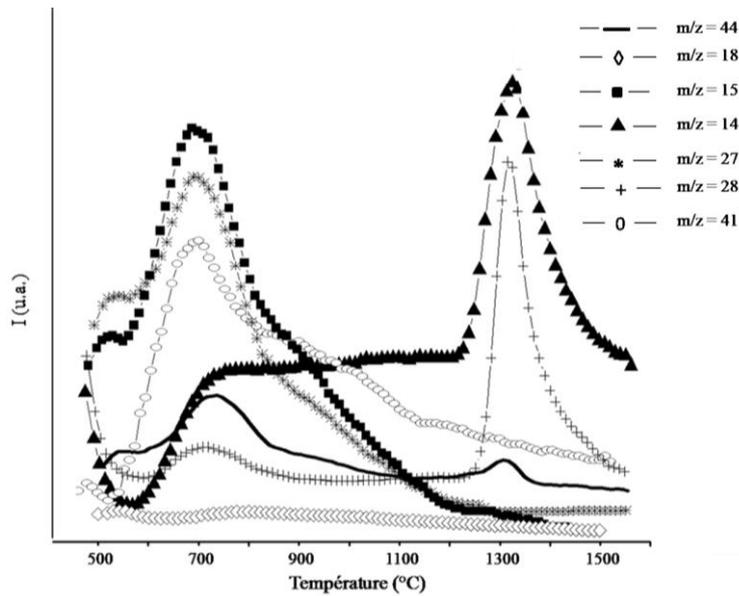
L'exploitation des résultats en spectrométrie de masse ne permet pas de faire une analyse quantitative des dégagements gazeux mais seulement qualitative.

En fonction de la température, différents domaines de départ d'espèces gazeuses apparaissent :

➤ De la température ambiante à environ 500 °C, aucun dégagement correspondant au départ de la molécule d'eau ( $m/z = 18$ ) n'est enregistré. L'élimination de cette espèce se fait généralement à basse température (< 300 °C). L'élimination de l'eau à basse température résulte de la présence des liaisons Si-OH et Si-NH<sub>2</sub>.



Nous pouvons en déduire que l'oxygène dosé dans les poudres brutes de synthèse ne provient pas de molécules d'eau adsorbées à la surface des poudres mais de l'oxygène contenu dans la structure.



**Figure IV- 4 : Spectres des principales UMA lors du traitement thermique sous hélium de la poudre YO-AHN.**

➤ Entre 500 et 900 °C, les courbes montrent un faible départ d'espèces gazeuses pour un rapport  $m/z = 44$ , qui pourrait correspondre à un dégagement de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ . Ce dégagement pourrait résulter de la combustion du carbone, due probablement à des traces d'oxygène dans la thermobalance ou dans le gaz porteur. Selon le thermogramme de la **figure IV-3** la perte de masse observée entre l'ambiante et 1300°C est très faible. Notons également que dans ce domaine de température, les principales espèces éliminées sont le méthane ( $m/z = 15$ ), des espèces contenant les groupements cyanures ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) tels que  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$  ( $m/z=41$ ) et  $\text{HC}\equiv\text{N}$  ( $m/z = 27$ ). La formation de ces espèces gazeuses résulte principalement de la rupture de liaisons chimiques sous l'effet du traitement thermique. Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer la formation des différentes espèces gazeuses et la recombinaison des radicaux issus de scissions homolytiques de différentes liaisons [LEG03, BAH03, CAU03], comme l'illustrent les équations ((IV-2) à (IV-6)).





Le départ de méthane CH<sub>4</sub> (m/z = 15) peut provenir de la recombinaison des radicaux H<sup>•</sup> et CH<sub>3</sub><sup>•</sup>. De même, la formation de CH<sub>3</sub>-CN (m/z = 41) peut résulter de la recombinaison de radicaux H<sup>•</sup> et <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>-C≡N, issues de la rupture homolytique des liaisons Si-CH<sub>2</sub>-C≡N. Notons que les groupes C≡N ne figurent pas dans la structure initiale du précurseur et se sont donc formés lors de la synthèse.

➤ Enfin, au-delà de 1300 °C, correspond le domaine de perte de masse le plus important. On note un dégagement de SiO et/ou CO<sub>2</sub> (m/z = 44), de CO (m/z = 28) et de N<sub>2</sub> (m/z = 28, 14). La décomposition de la phase amorphe d'oxycarbonitride de silicium SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> au cours de la réorganisation structurale, peut être à l'origine de la formation de ces espèces, dans ce domaine de température.

### III B.4. Evolution de la composition chimique des poudres

Le *tableau IV-5* présente la composition chimique en carbone, en azote et en oxygène des poudres YO-AN et YO-AHN à l'état brut de synthèse et après traitement thermique (1550 °C, 2h sous un débit de 80 mL.min<sup>-1</sup> d'un mélange He/N<sub>2</sub> (80/20 %)).

		Composition (% massique)			Rapport molaire	Perte de masse (%)
		C	N	O	C/N	
YO-AN	Brutes de synthèse	8,8	31	4,8	0,3	25%
Ar/NH <sub>3</sub> 75/25	Traitées à 1550 °C	7,7	26,3	3,1	0,3	
YO-AHN	Brutes de synthèse	9,9	28,8	4	0,4	22%
Ar/H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub> 65/10/25	Traitées à 1550 °C	8,7	22,8	2,1	0,4	

**Tableau IV- 5 : Composition chimique des poudres avant et après traitement thermique.**

Après traitement thermique, les poudres sont caractérisées par une faible diminution du taux massique de carbone, d'azote et d'oxygène, dans leur ensemble. Le taux d'oxygène baisse de 5 à 3 % pour les poudres YO-AN et de 4 à 2 % pour les poudres YO-AHN. Le taux de carbone quant à

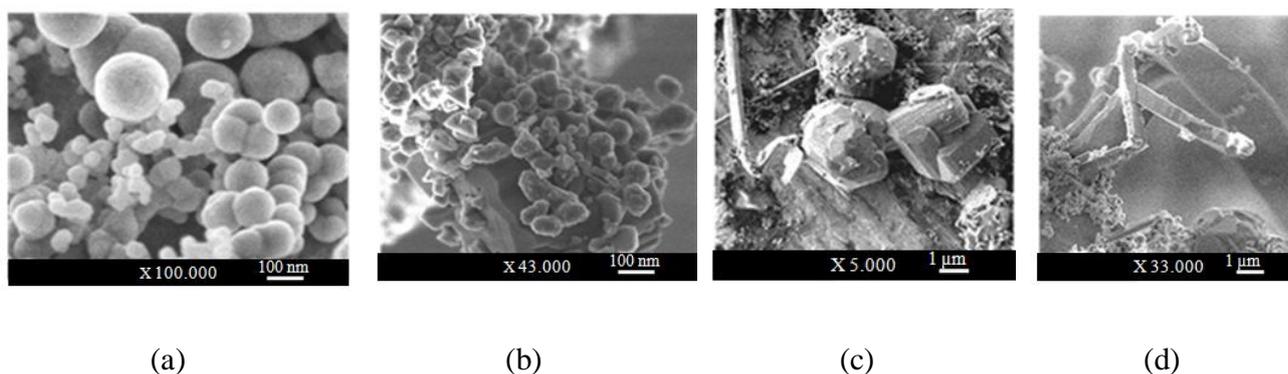
lui diminue légèrement pour les différents lots. Toutefois, le rapport C/N stagne autour de 0,3 pour la poudre YO-AN et 0,4 pour YO-AHN.

### III B.5. Evolutions morphologique et structurale

Les évolutions morphologique (MEB) et structurale (IR, RMN, DRX..) à l'issue du traitement thermique post-synthèse (1550°C, 2 h), ont été suivies pour les poudres les plus stables (YO-AHN). Selon la courbe ATG de la poudre YO-AHN, la perte en masse débute à 1300 °C. Nous avons alors réalisé un recuit de la poudre YO-AHN dans le même four jusqu'à 1400 °C avec un palier de 10 min (He/N<sub>2</sub> 80/20 %). Cette température est légèrement supérieure à la température de début de décomposition thermique des poudres SiCNYO (voir thermogramme TG de la *figure IV-3*)

#### a. Evolution morphologique

Afin de suivre l'effet du traitement thermique sur la morphologie des poudres, la *figure IV-5* présente les micrographies des résidus de traitements thermiques réalisés à 1400 °C et à 1550 °C. Après traitement thermique à 1400 °C, la *figure IV-5(a)* montre des grains de forme sphérique ayant une distribution granulométrique bimodale. Ainsi, cette micrographie révèle une nette évolution de la taille des grains par rapport aux poudres brutes de synthèse (*Chapitre III*). Le diamètre des grosses particules varie de 100 à 200 nm après 10 min à 1400°C, alors que pour les plus petits grains, le diamètre est compris entre 80 et 100 nm. Cette évolution morphologique résulte de la coalescence naturelle des grains au cours du traitement thermique.



**Figure IV- 5 : Micrographies MEB des poudres YO-AHN traitées 10 min à 1400 °C, (a) et 2 h à 1550 °C sous He/N<sub>2</sub> ((b), (c), (d))**

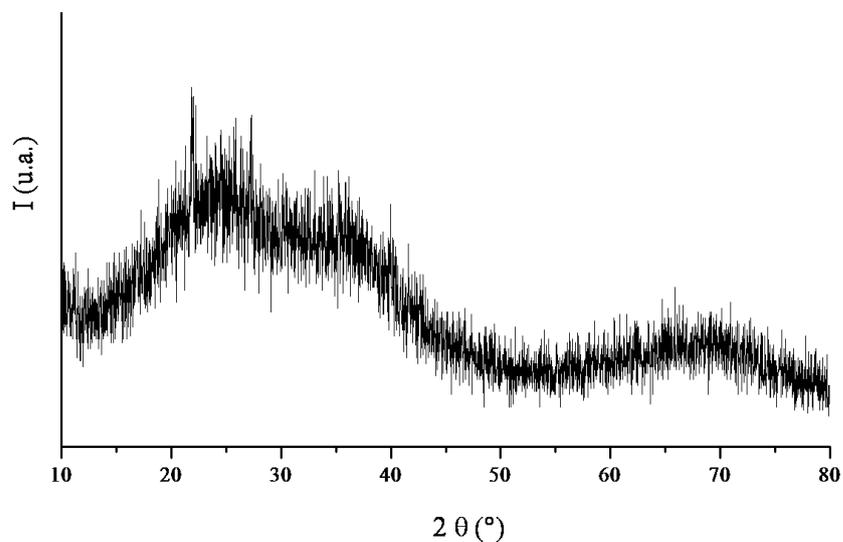
La morphologie des poudres évolue de manière plus sensible lorsque celles-ci sont traitées à 1550 °C (*Fig IV-5 (b), (c) et (d)*). L'observation au MEB-FEG des résidus montre que la granulométrie est relativement hétérogène et constituée de deux types de particules :

- Des amas de petits cristaux irréguliers, de dimension comprise entre 20 et 100 nm.
- Des grains de section hexagonale de forme allongée atteignant quelques microns. Les cristaux aciculaires observés sur la *figure IV-5(b)*, résultent d'un mécanisme évaporation/condensation existant au cours du traitement thermique. La croissance aciculaire s'effectue principalement en phase gazeuse au cours de la nitruration. Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée pour identifier la nature des phases cristallines formées.

### b. Evolution structurale

#### a. Analyse par diffraction des rayons X

La *figure IV-6* présente les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre YO-AHN traitée 10 min à 1400 °C sous un débit de 80 mL.min<sup>-1</sup> de He/N<sub>2</sub> (80/20). Nous constatons d'après ce diagramme que la poudre est toujours amorphe même après ce traitement thermique. Le diagramme de la poudre traitée (1400 °C), a la même allure que celui de la poudre à l'état brut de synthèse. Deux amorces de pics très larges apparaissent pour des angles de diffraction (2θ) compris respectivement entre 20 et 35° et entre 60 et 80 °.



**Figure IV- 6 : Diagrammes DRX de la poudre YO-AHN traitée à 1400 °C, 10 minutes sous He/N<sub>2</sub> (80/20).**

A 1550 °C (*Fig. IV-7*), le diagramme présente des raies fines et intenses correspondant à un mélange de nitrure de silicium et de carbure de silicium comme indiqué sur les figures.

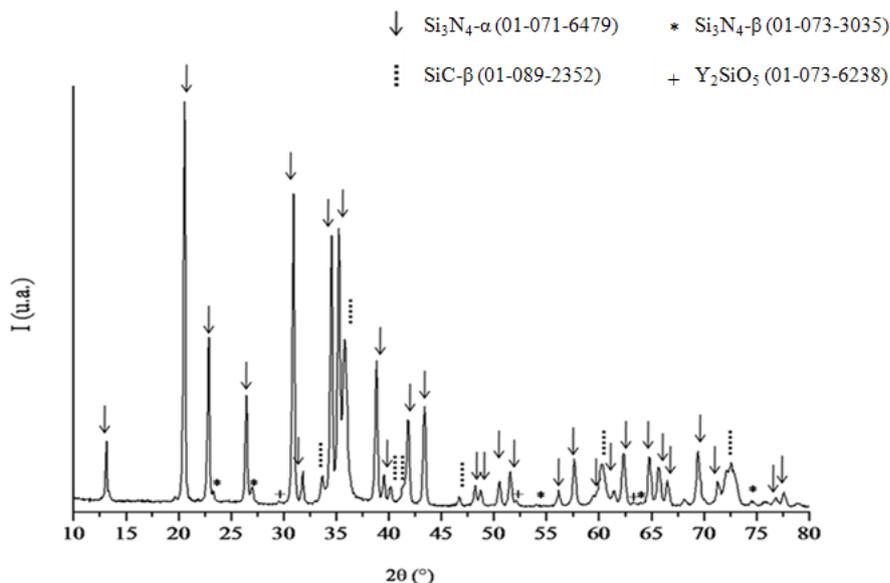


Figure IV- 7 : Diagramme DRX de la poudre YO-AHN traitée à 1550 °C 2h sous He/N<sub>2</sub> (80/20).

Notons que le nitrure de silicium se présente sous les deux variétés cristallines haute ( $\beta$ ) et basse ( $\alpha$ ) température. La phase alpha du nitrure de silicium est nettement majoritaire. Nous avons également détecté des traces d'une phase yttriosilicatée ( $Y_2SiO_5$ ). Cette phase confirme la présence de l'yttrium en faible quantité dans les poudres.

#### b. Analyse par spectrométrie IR

La *figure IV-8* présente les spectres IR de la poudre YO-AHN à l'état brut de synthèse, recuite à 1400 °C et à 1550 °C.

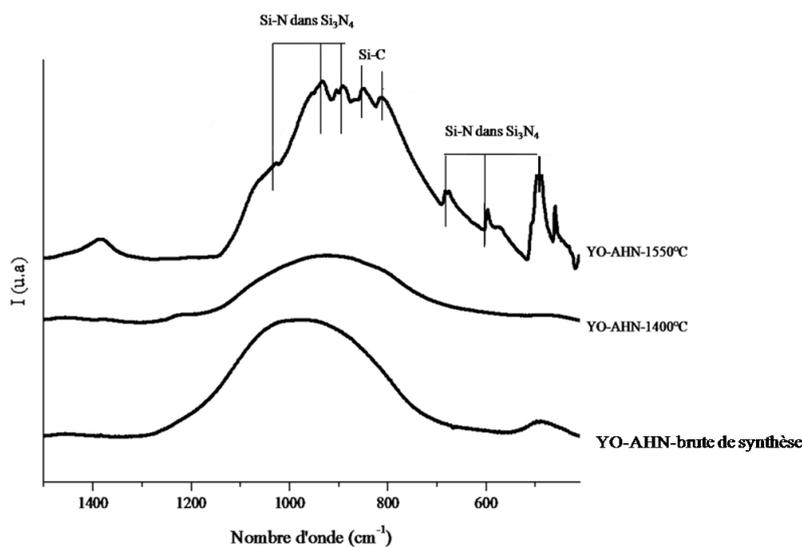


Figure IV- 8 : Spectres IR des poudres SiCNYO du précurseur de la voie (1), à l'état brut de synthèse, traitées à 1400 °C et à 1550 °C.

Nous remarquons qu'après traitement thermique à 1400 °C, le spectre est presque identique à celui de cette même poudre à l'état brut de synthèse. Il est principalement composé d'une large bande dans la région spectrale 800-1100 cm<sup>-1</sup>. Après recuit à 1550 °C, le spectre Infra-Rouge de la poudre YO-AHN est constitué de fines bandes. Le spectre des poudres traitées à 1550 °C, a été comparé aux spectres IR de poudres cristallines commerciales Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et SiC. La phase principale est le nitrure de silicium avec les bandes caractéristiques des liaisons Si-N mises en évidence à 950 cm<sup>-1</sup>. La bande à 830 cm<sup>-1</sup> indique la présence de la liaison Si-C. Le spectre IR de la poudre YO-AHN traitées à 1550 °C semble être le résultat des spectres IR de deux phases SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**c. Analyse par RMN du silicium**

Dans un système ternaire Si/C/N, les différents sites possibles pour le silicium correspondent à des tétraèdres mixtes de type SiC<sub>4-x</sub>N<sub>x</sub> [LEG03]. Toutefois, la présence de l'oxygène dans les poudres nous laisse suggérer aussi la présence d'un système mixte SiC<sub>x</sub>O<sub>4-x</sub>. Les déplacements chimiques de chacun des environnements du silicium dans les réseaux SiC<sub>4-x</sub>N<sub>x</sub>, SiN<sub>4-x</sub>O<sub>x</sub> et SiC<sub>x</sub>O<sub>4-x</sub> sont présentés dans le *tableau IV-6*.

<u>SiC<sub>4-x</sub>N<sub>x</sub></u>		<u>SiC<sub>x</sub>O<sub>4-x</sub></u>	
<u>SiC<sub>3</sub>N</u>	-13 et -14 ppm	<u>SiO<sub>4</sub></u>	- 110 ppm
<u>SiC<sub>4</sub></u>	-20 ppm	<u>SiO<sub>3</sub>C</u>	-72 ppm
<u>SiC<sub>2</sub>N<sub>2</sub></u>	-20 et -22 ppm	<u>SiN<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	-63 ppm
<u>SiCN<sub>3</sub></u>	-35 et -37 ppm	<u>SiC<sub>2</sub>O<sub>2</sub></u>	-32 ppm
<u>SiN<sub>4</sub> (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-α)</u>	-49 et -47,1 ppm	<u>SiOC<sub>3</sub></u>	-6 ppm
<u>SiN<sub>4</sub></u>	-50 ppm		

**Tableau IV- 6 : Environnements et déplacements chimique du silicium [GER91, ELK97, SMI98, LAT02].**

Les spectres <sup>29</sup>Si-MAS de la poudre YO-AHN à l'état brut de synthèse et celle traitée à 1550 °C sont reportés sur les *figures IV-9* et *IV-10*. Le spectre de la poudre YO-AHN à l'état amorphe présente un large massif dont le sommet se situe à -50 ppm indiquant un environnement majoritaire de type SiN<sub>4</sub>. Au sein de ce massif, des pics situés à des environnements de -14, -20 et -37 ppm, attribués respectivement aux sites de type SiC<sub>3</sub>N, SiC<sub>4</sub> et SiCN<sub>3</sub>, peuvent être mis en évidence [LEG03]. On remarque également un large pic d'intensité plus faible, centré à -110 ppm et attribué à un environnement SiO<sub>4</sub>, qui pourrait correspondre à de la silice ou à un dérivé silicaté.

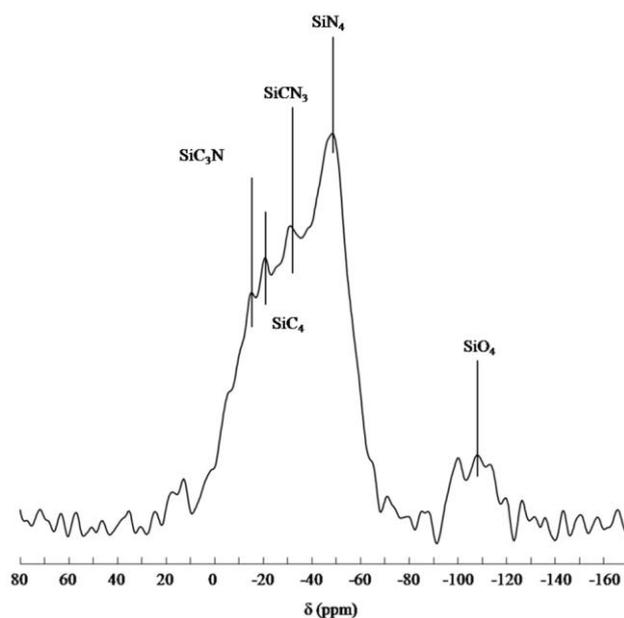


Figure IV- 9 : RMN  $^{29}\text{Si}$ -MAS de la poudre YO-AHN à l'état brut de synthèse.

Après un traitement thermique à 1550 °C, le spectre  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS comporte un massif important situé entre 0 et -30 ppm, ainsi qu'un pic fin et dédoublé dont le sommet est situé à -47 ppm provenant du nitrure de silicium. (*Fig. IV-10*). L'affinement des pics traduit un degré de cristallinité plus important. De plus, après recuit à 1550 °C, on s'aperçoit que l'environnement  $\text{SiO}_4$  a disparu.

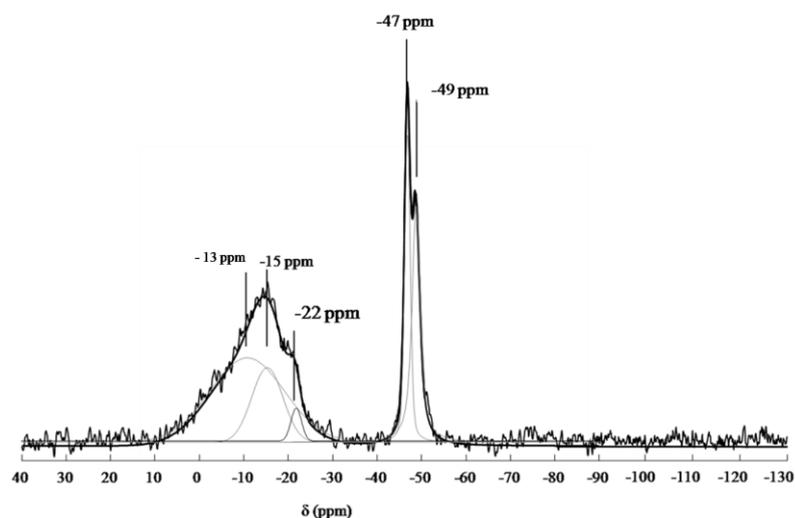


Figure IV- 10 : RMN  $^{29}\text{Si}$ -MAS de la poudre YO-AHN traitée à 1550 °C 2 h sous  $\text{He}/\text{N}_2$ .

En ce qui concerne le large massif, centré à -15 ppm (*Fig. IV-10*), l'allure de ce pic suggère la présence dans le matériau de phases peu organisées et comportant des sites mixtes. La

déconvolution de ce pic montre que le silicium possède des environnements situés à -13, -15 et -22 ppm qui peuvent être attribués respectivement aux environnements  $\underline{\text{SiC}}_3\text{N}$ ,  $\underline{\text{SiC}}_4$  et  $\underline{\text{SiC}}_2\text{N}_2$ .

La présence des liaisons Si-C a été confirmée par RMN du  $^{13}\text{C}$ . Cependant, après deux jours d'acquisition l'enregistrement n'a pas permis d'obtenir un spectre avec un bon rapport signal sur bruit. Toutefois, aucune bande caractéristique du carbone libre n'a été détectée.

### III B.6. Discussion

Les poudres YO-AN et YO-AHN, ayant un taux d'oxygène faible, présentent une meilleure stabilité thermique que les poudres issues de la pyrolyse du précurseur de la voie 2 (YN-AN et YN-AHN). Les différentes techniques utilisées (ATG, SM, analyse élémentaire, IR, et RMN) permettent de distinguer plusieurs étapes dans l'évolution thermique et structurale des poudres YO-AN et YO-AHN. La **figure IV-11** rassemble les dégagements gazeux détectés en spectrométrie de masse et les phases formées lors du traitement thermique de la poudre YO-AHN.

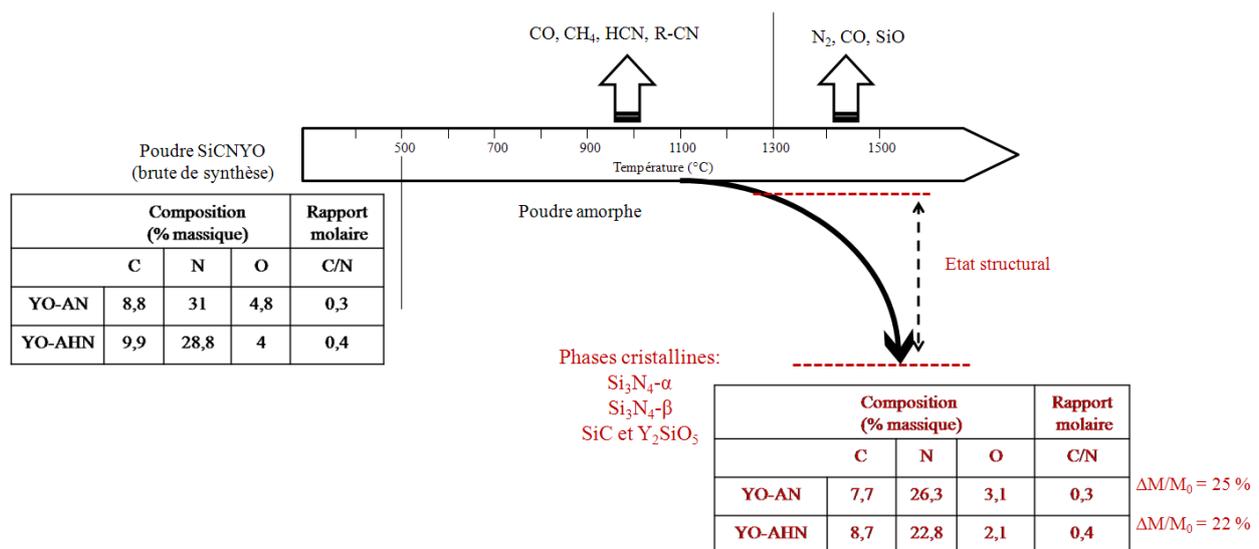


Figure IV- 11 : Evolution des poudres SiCNYO de l'état brut de synthèse et jusqu'à 1550°C.

➤ La première étape se situe à des températures inférieures à 900 °C, au cours de laquelle une légère perte en masse est observée. Elle se traduit par le départ d'espèces hydrogénées ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{R-CN}$ , etc.) mis en évidence par spectrométrie de masse. Les espèces gazeuses de type cyanure d'hydrogène ( $\text{HCN}$ ) peuvent se former par réaction entre  $\text{H}_2$  et les fragments aminés, ( $\text{C-N}$ ,  $\text{C=N}$  et  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) présents dans le système [LAV91-a, DOU99]. Il n'est donc pas surprenant qu'après traitement thermique (1550 °C, 2h), une diminution des teneurs en azote et carbone soit observée sans modification du rapport molaire C/N. Au cours de cette étape, toutes les réactions mises en jeu conduisent à la formation soit de liaisons Si-N (réactions de transamination-condensation qui

forment des réseaux d'azote trisilylés) soit de liaisons Si-C, ce qui se traduit par un départ de méthane.

➤ La seconde étape conduit à la cristallisation des phases présentes. Elle se situe entre 900 et 1550 °C. Dans ce domaine de température, la poudre YO-AHN présente une plus faible perte de masse que la poudre YO-AN. Cette différence peut s'expliquer en partie par une teneur en oxygène légèrement plus élevée dans la poudre YO-AN (9 %) que dans la poudre YO-AHN (7 %).

Dans ce domaine de température ont lieu des réactions de redistribution des liaisons atomiques au sein du matériau. Au cours de cette étape, des dégagements de CO, SiO et N<sub>2</sub> gazeux ont été mis en évidence par spectrométrie de masse. Il est à noter, toutefois, que jusqu'à 1400 °C la réorganisation structurale est lente. L'analyse par DRX montre que la poudre traitée à 1400 °C est amorphe. De même, les observations en MEB révèlent une morphologie similaire à celle de l'état brut de synthèse. Les grains sont toujours sphériques et denses, mais on note un grossissement des particules éventuellement par coalescence granulaire. Les modifications structurales les plus importantes s'opèrent au-dessus de 1400 °C. La comparaison des spectres RMN (<sup>29</sup>Si) des poudres traitées à 1550 °C nous permet de suivre ces modifications. On relève clairement la présence d'environnements attribués aux sites SiC<sub>4</sub>, SiC<sub>3</sub>N et SiC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, qui coexistent avec la phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [BAH93, BAH93, MUS95, DOU99]. Trois domaines d'évolution d'un système SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> en fonction du rapport atomique C/N sont détectés :

- pour C/N > 1,3 : le matériau est composé essentiellement de carbure de silicium.
- Pour 0,7 < C/N < 1,3 : le traitement thermique conduit à un matériau composite constitué de deux phases (SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), avec une phase carbure de silicium majoritaire.
- Pour C/N < 0,7 : le traitement thermique conduit également à un composite binaire (SiC et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) mais composé majoritairement de nitrure de silicium.

Nous avons pu également mettre en évidence que la poudre synthétisée sous un mélange Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (65/10/25 %) était plus stable que celle obtenue sans présence de l'hydrogène. La meilleure organisation structurale ainsi que la faible quantité de groupements résiduels (C≡N, C=N) sont les raisons de la stabilité thermique de ces poudres.

#### IV. Frittage

En règle générale, le frittage permet la consolidation sous l'effet de la température de matériaux granulaires non cohésifs. Au cours de ce traitement thermique, il y a formation de liaisons entre les grains sans fusion totale de ceux-ci, et réduction de la porosité du compact

granulaire. La formation de ces joints de grains peut être suivie pour des traitements thermiques prolongés de l'élimination de la porosité ouverte et l'apparition d'une phase de densification [TER75, BRO85, RIE92, ROS95].

Concernant le nitrure et le carbure de silicium, leur densification naturelle est difficile. Cette difficulté est liée à la forte covalence des liaisons Si-N et Si-C. De plus, le nitrure de silicium possède une structure tridimensionnelle qui limite les coefficients d'autodiffusion du silicium et de l'azote, et les traitements thermiques à haute température favorisent sa décomposition [ROS95, SAL06]. Pour résoudre ces problèmes, des ajouts de frittage sont utilisés pour faciliter la densification du nitrure de silicium. Ces additifs sont généralement des oxydes (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.), permettant la formation d'une phase liquide de faible viscosité et de point de fusion suffisamment élevé pour ne pas dégrader les propriétés mécaniques du matériau à haute température. Une phase vitreuse oxyazotée se forme aux joints grains permettant un frittage en phase liquide. Au refroidissement, ce liquide se solidifie en une phase amorphe ou partiellement cristallisée.

Une autre approche qui a été développée lors de la présente étude, consiste à synthétiser des poudres préallliées contenant *in situ* les éléments métalliques Al, Y et O. Après avoir analysé le comportement thermique des poudres obtenues par la pyrolyse d'un précurseur pré-céramique, nous avons suivi le comportement au frittage de la poudre préallliée la plus stable thermiquement (YO-AHN). L'objectif est donc d'établir des relations entre la stabilité de la poudre et son aptitude à la densification.

#### IV.1. Protocole de frittage sous charge uniaxiale

Les essais de densification par frittage sous charge ont été effectués sur un équipement de type LPA 200LC, constitué d'un four vertical à résistor en graphite et d'un système hydraulique d'application de la charge. La nature graphitique des éléments chauffants, pistons et écrans thermiques, nécessite l'utilisation d'une atmosphère contrôlée. L'enceinte du four est purgée, sous vide primaire, avant chaque cycle. On enregistre le déplacement du piston supérieur en fonction de la température de traitement et du temps.

La poudre est introduite dans un moule en graphite de 16 mm de diamètre. Le moule et les pistons en graphite sont tout d'abord recouverts d'un dépôt de nitrure de bore avant d'introduire la poudre dans la matrice. Toute réaction entre le graphite et le produit est ainsi limitée. Le moule est ensuite placé dans l'enceinte du four dans lequel un vide primaire est maintenu jusqu'à 600 °C environ. Puis, l'enceinte est soumise à une circulation d'azote de débit constant (60 mL.min<sup>-1</sup>). Le cycle thermique correspondant est présenté sur la *figure IV-12*.

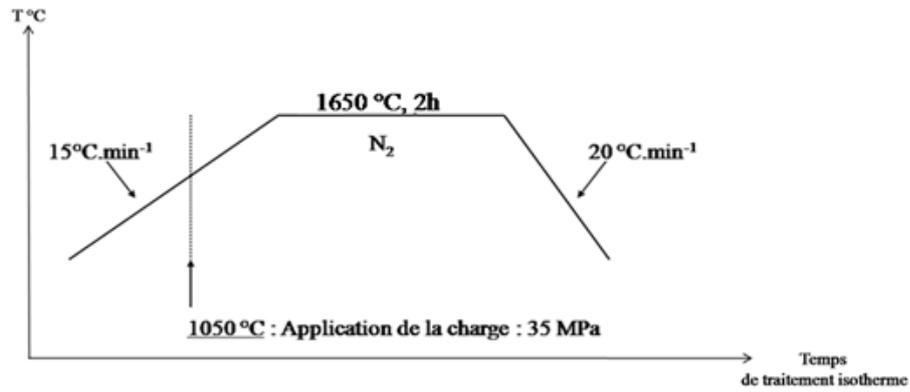


Figure IV- 12 Cycle thermomécanique de frittage.

Une étude cinétique antérieure du frittage de nanocomposites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  a permis de fixer la température du palier à  $1650\text{ °C}$  [MAY97, DOU99]. A cette température, les mécanismes de frittage en phase liquide entrent en jeu. La totalité du traitement à haute température est effectuée sous atmosphère d'azote de manière à stabiliser thermiquement les poudres et à limiter la décomposition de la phase nitrurée. L'application de la charge de 35 MPa est réalisée dès  $1050\text{ °C}$ , puis elle est relâchée progressivement pendant l'étape de refroidissement afin d'éviter l'apparition des fissures.

#### IV.2. Résultats

La *figure IV-13* montre le retrait de la poudre YO-AHN, en fonction de la température et du temps, lors du frittage sous charge. La première phase correspondante à la dilatation du graphite est mise en évidence entre l'ambiante et  $1450\text{ °C}$ . L'exploitation des résultats expérimentaux prend en compte ce phénomène.

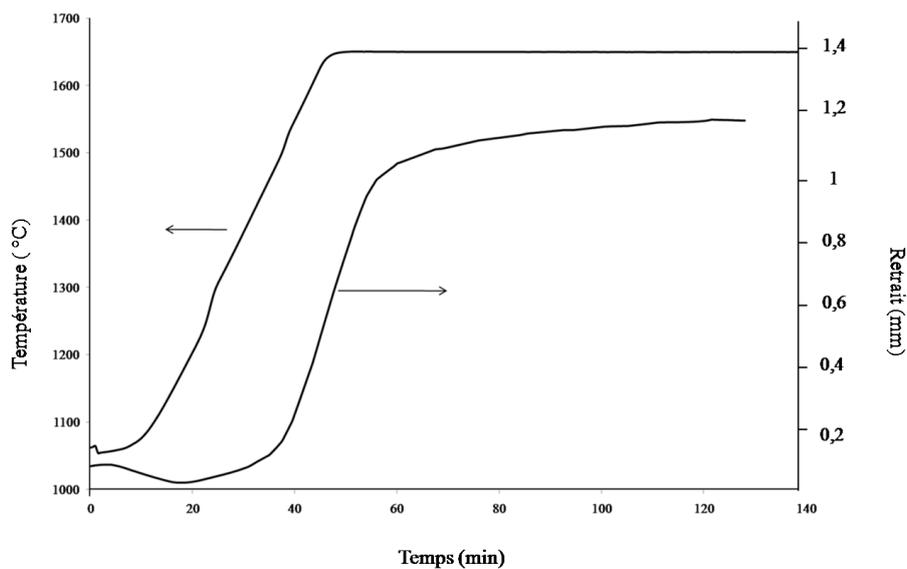


Figure IV- 13 : Température et déplacement du piston lors du frittage sous charge de la poudre YO-AHN.

L'étude cinétique est réalisée afin d'étudier l'aptitude à la densification des poudres nanométriques de type SiCNYO. Plusieurs essais de densification ont été réalisés selon le même protocole et les résultats sont reproductibles d'un essai à l'autre.

L'évolution du taux de densification est déterminée à partir de la mesure en continu du retrait et de la densité finale du matériau (**Fig. IV-14(a)**). Au cours du frittage, la température et le retrait ( $\Delta h(t)$ ) enregistrés nous permettent de déterminer la densité ( $d(t)$ ) du matériau à chaque instant du cycle de frittage. Il est possible ensuite de déterminer l'évolution du taux de densification du matériau en fonction de la température. En effet, connaissant la densité ( $d(f)$ ) et la hauteur ( $h(f)$ ) finales de l'échantillon à l'issue du traitement thermique, la densité à l'instant  $t$  ( $d(t)$ ) est calculée comme suit :

- $d(t) = (hf/h(t))*df$ , le taux densification est alors donné par  $\tau(t) = (d(t)/d \text{ théorique})*100$ .
- $h(t) = h(f) + \Delta h(t)$  où  $\Delta h(t)$  est le retrait de la pastille enregistré à l'instant  $t$ .

La densité du matériau ( $df$ ) obtenue à l'issue du frittage à 1650 °C est déterminée de manière géométrique ( $d_{Géo}$ ) en mesurant la masse et le volume de la pastille frittée. Le taux de densification a été calculé en négligeant l'évolution de la densité des poudres résultant de la réorganisation structurale sous l'effet du traitement thermique.

La courbe (**Fig. IV-14(a)**), confirme que la densification débute vers 1450 °C. La vitesse de densification augmente très rapidement à partir de cette température pour atteindre une vitesse maximale entre 1600 et 1650 °C (**Fig. IV-14(b)**). Ce retrait pourrait s'expliquer par la formation d'une phase visqueuse, favorisant le réarrangement des particules au cours de frittage. Une deuxième phase observée sur la courbe correspond à un faible déplacement du piston qui semble se stabiliser au bout des deux heures de palier. Toutefois, la pastille obtenue à 1650 °C ne s'est densifiée qu'à 70 % de la densité théorique. La densité théorique utilisée ( $d = 2,8$ ) est la densité de la poudre YO-AHN mesurée par pycnométrie à hélium à l'état brut de synthèse.

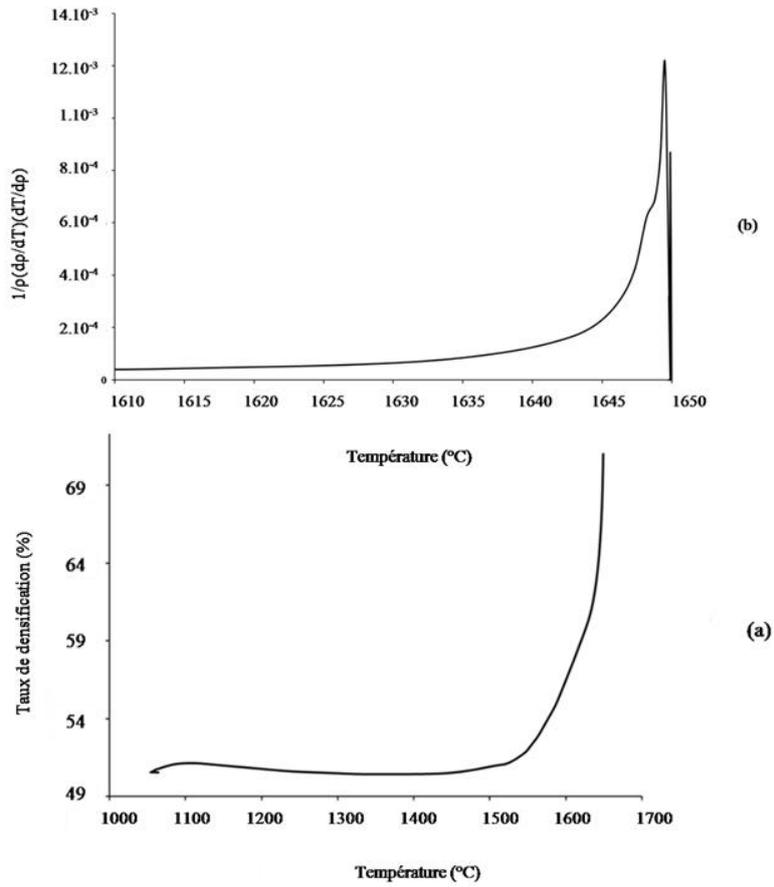


Figure IV- 14 : Courbe de dérivée du déplacement en fonction de la température (a) et cinétique de densification (b), de la poudre YO-AHN en fonction de la température.

### V.A.1. Nature des phases cristallines

La *figure IV-15* présente le diagramme de diffraction des rayons X de la pastille obtenue après frittage à 1650 °C.

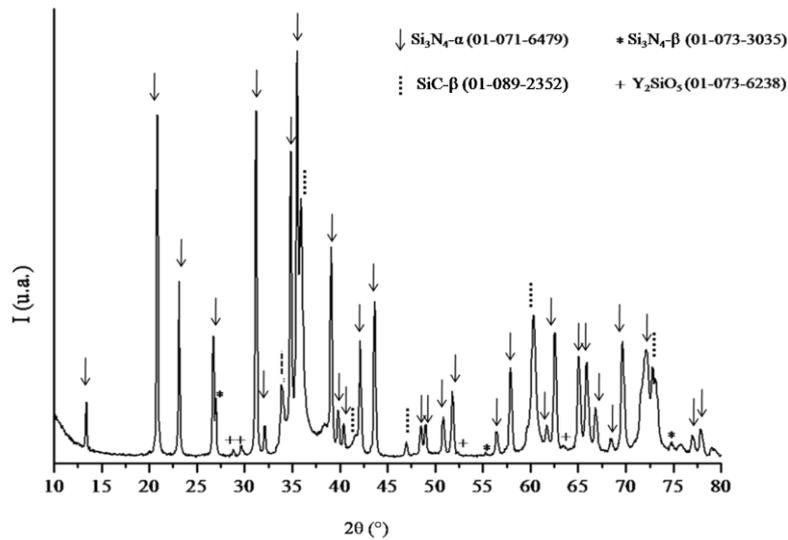
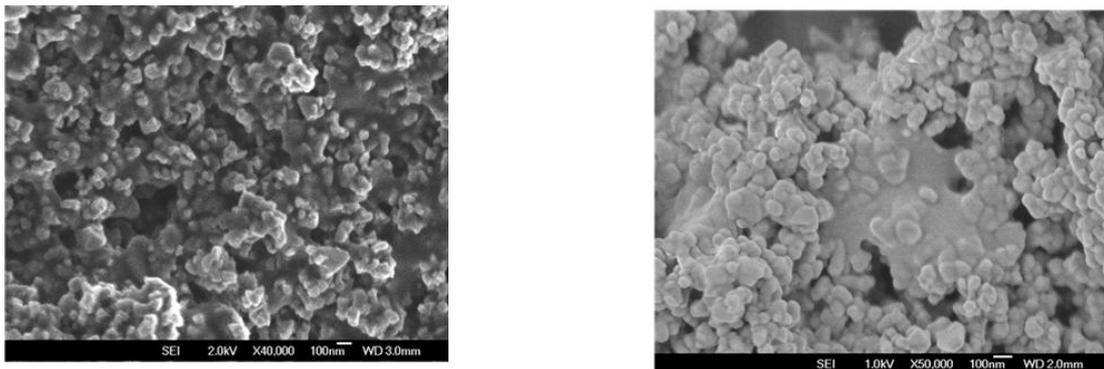


Figure IV- 15 : Diagramme DRX de la poudre YO-AHN frittée pendant 2 h à 1650 °C (35 MPa,  $\text{N}_2$ ).

Les raies intenses et fines montrent que le matériau est bien cristallisé. Il est composé des phases cristallines  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $\alpha$  et  $\beta$ , et  $\text{SiC}$ - $\beta$ . La présence d'amorces de cristallisation d'une phase yttriosilicatée  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  pour  $2\theta = 29$  et  $30^\circ$  a été mise en évidence. Cette phase a déjà été observée mais avec une faible intensité lors de l'analyse structurale de la poudre YO-AHN traitée à  $1550^\circ\text{C}$  (*Fig. IV-7*).

### V.A.2. Microstructure

La *figure IV-16* présente la micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage du matériau fritté à  $1650^\circ\text{C}$ . La microstructure du matériau se révèle composée de grains fins enrobés d'une phase vitreuse. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 100 à 150 nm. En revanche, le matériau possède de nombreuses zones de porosités. La quantité insuffisante de phase vitreuse, ne permet pas de combler la porosité lorsque la décomposition du nitrure commence vers  $1420$ - $1450^\circ\text{C}$  [*DOU99, SAL06*]. Une compétition entre la décomposition du nitrure de silicium et la densification du matériau dans ce domaine de température, permet d'expliquer la densification incomplète du matériau.



**Figure IV- 16 : Micrographies MEB-FEG de la poudre YO-AHN après frittage à  $1650^\circ\text{C}$ , 2h.**

Le frittage sous charge, sous une atmosphère stabilisatrice d'azote à pression atmosphérique, conduit à un matériau riche en nitrure de silicium ( $\alpha$  et  $\beta$ ) dont la phase alpha est majoritaire, du carbure de silicium en beaucoup plus faible proportion, et des traces d'une phase yttriosilicatée. Il est à noter que le confinement de la matière et la densification de la poudre dans le moule limite la dérive de la composition. Ceci justifie le fait que la teneur en  $\text{SiC}$  soit plus élevée que lors du traitement thermique des poudres dans la thermobalance.

## V. Conclusion

L'ensemble des résultats sur les systèmes SiCAl(O) et SiCNYO montre que les poudres obtenues par spray-pyrolyse dans une atmosphère mixte NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> sont plus stables que celles obtenues sous ammoniac seul.

La présence de l'hydrogène dans l'atmosphère de pyrolyse limite la décomposition de l'ammoniac et favorise le départ d'espèces carbonées. Ainsi, les poudres obtenues sous atmosphère NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> (25/10 %) sont caractérisées par une certaine organisation structurale. Après traitement thermique à 1550 °C sous He/N<sub>2</sub>, ces poudres évoluent vers un composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC avec de faibles teneurs en carbone libre.

Les premiers essais de frittage sous charge des poudres SiCNYO obtenues avec 25 % NH<sub>3</sub> et 10 % H<sub>2</sub> montrent un début de densification à partir de 1450 °C. Toutefois, le volume de la phase visqueuse formée est insuffisant étant donnée la faible teneur en ajout et en conséquence la densification du matériau demeure incomplète.

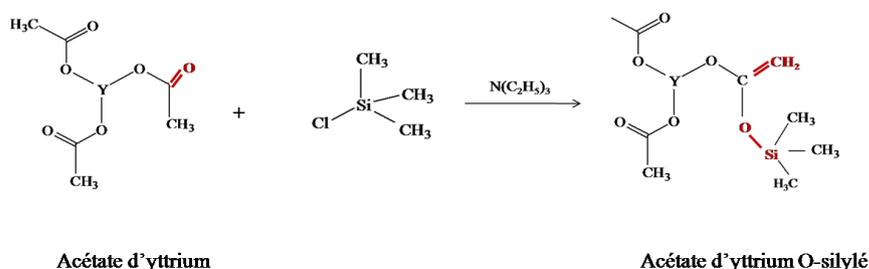


CONCLUSION GÉNÉRALE  
ET PERSPECTIVES

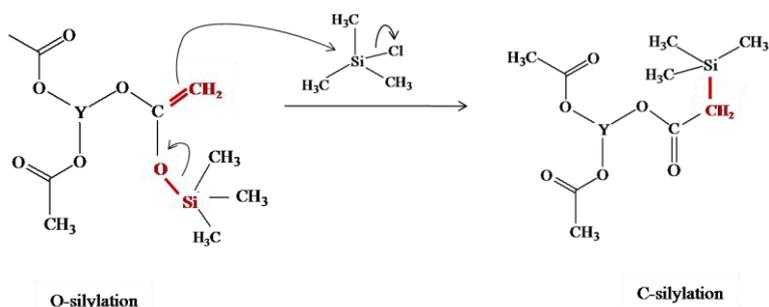


## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser des précurseurs précéramiques pour élaborer, par spray-pyrolyse des nanopoudres multiéléments SiCNAIO et SiCNYO. La première partie de ce travail a porté sur la mise au point de méthodes de synthèse de précurseurs organométalliques, contenant les ajouts Y et Al, adaptés à la nébulisation. Trois précurseurs ont été synthétisés. L'aluminosilazane, précurseur contenant l'aluminium, a fait l'objet d'une étude antérieure où la fixation de l'hétéroélément sur l'hexaméthylidisilazane a été mise en évidence par formation de la liaison Al-N [SAL06, SAL07]. Les essais effectués sur la fixation de l'yttrium à partir de l'isopropoxyde, n'ont pas permis de mettre en évidence de liaison chimique entre l'yttrium et le silazane. Ceci nous a amené à utiliser d'autres réactifs à base d'yttrium. Dans la première approche, la fixation de l'yttrium sur un silazane *via* une liaison Y-O a été envisagée. Peu de réactifs à base d'yttrium sont disponibles dans le commerce. Les essais de synthèse du triméthoxyde d'yttrium, souvent utilisé dans les travaux d'Iwamoto [IWA98] n'ont pas abouti au produit désiré. L'acétate d'yttrium a alors été choisi. La réactivité de l'azote dans l'hexaméthylidisilazane (HMDS), vis-à-vis du groupement carbonyle de l'acétate d'yttrium est à l'origine de l'hydrolyse de HMDS et de la formation d'un gel. Pour limiter cette réactivité, la structuration de l'environnement de l'yttrium par silylation de l'acétate d'yttrium a été réalisée. L'acétate d'yttrium silylé est obtenu par réaction à température ambiante, entre l'acétate d'yttrium et le triméthylchlorosilane (TMCS) en présence de la triéthylamine. Le tétrahydrofur est le solvant utilisé lors de la silylation.

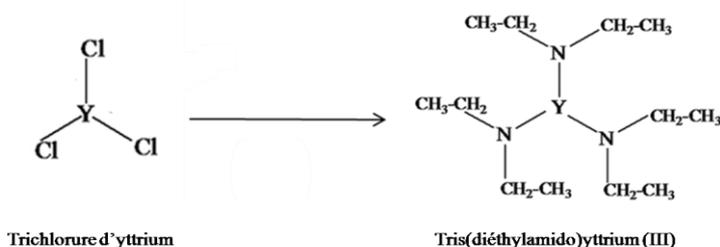


Deux acétates O-silylés et C-silylés ont été mis en évidence par différentes techniques de caractérisation IR, RMN ( $^1\text{H}$ ;  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ ). La formation des deux produits diffère par la fixation du groupement triméthylsilyl ( $\text{Me}_3\text{Si}$ -) sur l'oxygène (O-silylation) ou sur le carbone (C-silylation).

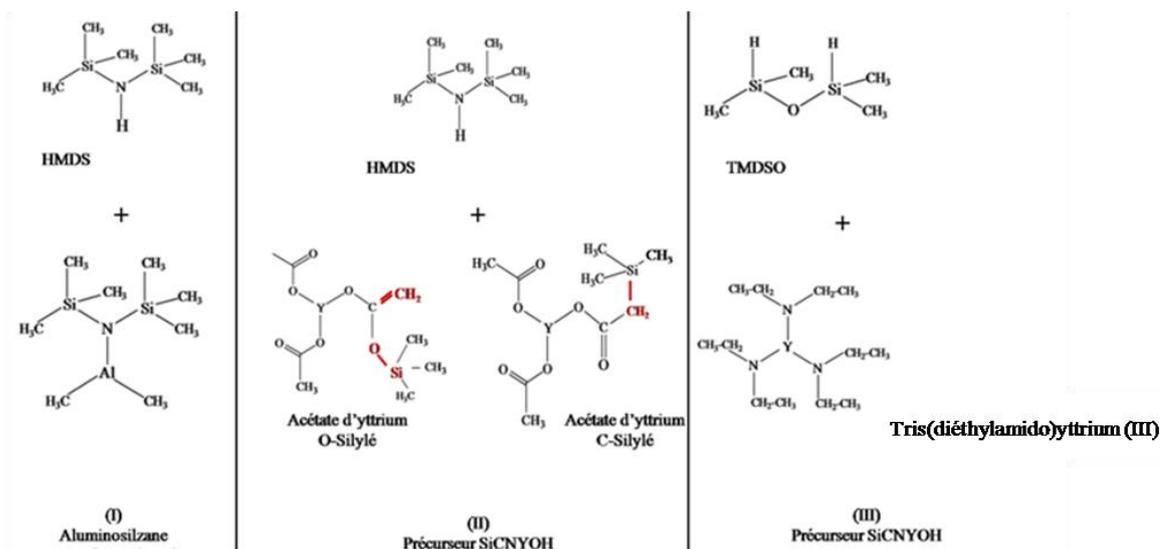


Le produit silylé solide ainsi obtenu, a été ensuite mélangé à l'hexaméthylidisilazane. Aucune liaison chimique entre le produit silylé et l'hexaméthylidisilazane n'a pu être identifiée par spectroscopie Infra-Rouge. La dissolution de 2 g d'acétate d'yttrium silylé dans 50 mL d'hexaméthylidisilazane est incomplète. Toutefois le produit obtenu est adapté à la nébulisation. Ce précurseur est intitulé dans la suite du travail «précurseur de la voie 1».

La seconde voie, consiste en une aminolysé du trichlorure d'yttrium par la triméthylamine. La réaction est menée dans le méthanol à 0 °C. Le dégagement du chloréthane mis en évidence par spectrométrie de masse ainsi que les caractérisations du produit par spectroscopie Infra-Rouge (IR) et Résonance Magnétique Nucléaire ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ), nous ont permis de proposer le mécanisme d'amminolysation. L'addition de la triméthylamine se traduit par la formation d'une liaison Y-N, le produit obtenu est le tris(diéthylamido)yttrium(III).



Le « précurseur de la voie 2 » est obtenu par la dissolution de 4 g de tris(diéthylamido)yttrium(III) dans 40 mL tétraméthylidisiloxane (TMDSO). La dissolution est incomplète, néanmoins le mélange obtenu est adapté à la nébulisation. La caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge montre qu'aucune réaction chimique entre les réactifs n'a eu lieu dans les conditions de synthèse. Les différents précurseurs utilisés pour la nébulisation sont présentés ci-dessous :



Le troisième chapitre de cette étude a porté sur la pyrolyse des aérosols des précurseurs dans un four conventionnel. Le montage, conçu au laboratoire, permet de contrôler la température de pyrolyse, la nature et le débit du gaz porteur. La température a été fixée à 1400 °C. Le débit total des gaz, quant à lui, a été ajusté à 3 L.min<sup>-1</sup>. Les essais de pyrolyse ont été réalisés avec des mélanges gazeux de natures différentes : Ar/NH<sub>3</sub> et Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>.

Quelles que soient la nature du précurseur et l'atmosphère de pyrolyse, les poudres brutes de synthèse sont sphériques, denses et amorphes. Dans le cas des poudres obtenues par pyrolyse de l'aluminosilazane, le diamètre des particules varie de 70 à 80 nm. Tandis que, pour les précurseurs à base d'yttrium, le diamètre moyen des particules est compris entre 20 et 150 nm.

Une différence au niveau de la distribution granulométrique des poudres est mise en évidence en fonction de la nature de l'atmosphère de pyrolyse (Ar/NH<sub>3</sub> ou Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>). Dans le cas de l'aluminosilazane, la synthèse sous Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> du brouillard, constitué des gouttelettes liquides, donne des poudres de distribution granulométrique très étroite. Cette distribution tend à s'élargir légèrement en absence d'hydrogène dans le gaz de synthèse. La nébulisation des précurseurs à base d'yttrium quant à eux, forment un brouillard composé de particules solides enrobées de liquide et de gouttelettes dont la pyrolyse de l'ensemble donne des poudres SiCNYO ayant une distribution granulométrique bimodale sous Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>. Cette distribution tend également à s'élargir en absence d'hydrogène.

Concernant la composition chimique, une forte nitruration des poudres a été observée, lorsque 25 % (en volume) d'ammoniac, ont été introduits dans les gaz de pyrolyse. Parallèlement, sous atmosphère d'hydrogène, le taux de carbone peut être réduit sans qu'aucun contrôle du rapport C/N ne soit possible. Dans ce travail, des essais avec des mélanges gazeux de type Ar/H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> ont été réalisés afin d'éliminer le carbone libre, tout en conservant un rapport C/N ajusté pour obtenir un mélange binaire Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC. En effet, l'hydrogène limite la décomposition de l'ammoniac, ce qui facilite la réduction du taux de carbone et limite la formation de groupements C≡N, C-N et C=N. La présence de ces groupements au sein de la structure des nanopoudres est à l'origine de la dégradation des poudres élaborées à partir d'une teneur élevée en NH<sub>3</sub>. Elles induisent une dérive importante de la composition chimique.

À l'état brut de synthèse, les poudres SiCNAI élaborées dans un mélange de 10 % H<sub>2</sub> avec 25 % NH<sub>3</sub> contiennent des environnements SiN<sub>4</sub> et un environnement minoritaire de type SiC<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. La caractérisation par RMN des poudres SiCNYO obtenues dans les mêmes conditions a mis en évidence une structure composée de tétraèdres mixtes SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, et d'environnements SiO<sub>4</sub> pouvant provenir de silice ou d'autres composés silicatés.

Le comportement thermique des poudres issues de la pyrolyse sous  $H_2/NH_3$  du précurseur de la voie 1 a été suivi par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse. Une très faible perte en masse ( $< 2\%$ ) a été mise en évidence dans le domaine allant de la température ambiante jusqu'à  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Les principaux composés volatils sont le méthane ( $m/z = 15$ ) et des espèces contenant les groupements cyanures ( $C\equiv N$ ) tels que  $CH_3-C\equiv N$  ( $m/z=41$ ) et  $HC\equiv N$  ( $m/z = 27$ ). C'est au-delà de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  que la perte en masse la plus importante a été enregistrée. Des dégagements de  $SiO$  et/ou  $CO_2$  ( $m/z = 44$ ),  $CO$  ( $m/z = 28$ ) et  $N_2$  ( $m/z = 28, 14$ ) ont été détectés. La perte en masse de ces poudres est de l'ordre de  $22\%$  à la fin du traitement thermique de 2h à  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . La phase majoritaire identifiée par diffraction des rayons X est la phase  $Si_3N_4-\alpha$ . Cette phase coexiste avec les phases  $SiC-\beta$ ,  $Si_3N_4-\beta$ , et des traces d'une phase yttriosilicatée.

Une étude exploratoire sur le comportement au frittage sous charge des poudres préallées  $SiCNYO$  ( $35\text{ MPa}$ ) à  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote a été menée. Les courbes de densification montrent un début de retrait vers  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . Une augmentation rapide de la vitesse du retrait, caractéristique du frittage en présence d'une phase vitreuse, a été mise en évidence à partir de  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . Ces essais préliminaires de densification du composite  $Si_3N_4/SiC$  illustrent l'intérêt des poudres préallées. La répartition à l'échelle atomique de l'yttrium, incorporé *in-situ* lors de la synthèse s'avère bénéfique à la densification des poudres. Néanmoins, la teneur en yttrium et le volume de la phase vitreuse oxyazotée insuffisants sont à l'origine de la densification incomplète des poudres ( $70\%$  de densité théorique) préallées  $SiCNYO$ . Dans ce domaine de température, la compétition entre la décomposition du nitrure de silicium, qui ne peut pas être entravée par le faible volume de phase vitreuse, et le frittage du matériau ne permet pas d'accéder à un matériau dense.

## Perspectives

Des essais préliminaires sur la synthèse de poudres  $SiCNAIYO$  à partir d'un précurseur contenant les deux hétéroéléments ont été réalisés. Les résultats à partir du mélange des deux précurseurs à base d'hexaméthylsilazane sont encourageants et le produit ainsi obtenu satisfait aux conditions du procédé spray-pyrolyse. La poursuite de ce travail nécessite d'augmenter la teneur en hétéroéléments pour obtenir un volume de phase vitreuse suffisant généré lors du frittage.

Deux voies d'amélioration du procédé spray-pyrolyse peuvent être exploitées afin de permettre l'élimination des groupements CN et RCN et d'avoir ainsi une meilleure stabilité thermique des poudres. La première alternative est d'augmenter la température de synthèse des nanopoudres à  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ . La seconde serait d'ajuster la teneur en  $H_2$  dans l'atmosphère de spray-pyrolyse pour un meilleur contrôle du rapport C/N et donc limiter les dérives de composition.



RÉFÉRENCES  
BIBLIOGRAPHIQUES



## Références bibliographiques

- [ALD98]. F. Aldinger, M. Weinmann and J. Bill, Precursor-derived Si-B-C-N ceramics, Pure and Applied Chemistry, 1998, **70**, 439-448.
- [AMB71]. E. Amberger, M. Druminski and K. Ploog, Das B-C-system im kinetischen bildungsbereich: Pyrolytische bildung kohlenstoffreicher B-C-Phasen, Journal of the Less Common Metals, 1971, **23**, 43-52.
- [AND74]. D. R. Anderson Infrared, Raman and Ultraviolet Spectroscopy, Analysis of Silicones, 1974, **41**, 264-286.
- [AND99]. J.L. Andujar, G. Viera and M.C. Polo, Synthesis of nanosize Si-C-N powder in low pressure plasmas, Vacuum, 1999, **52**, 153-156.
- [ARQ07]. D. Arquier, G. Calleja, G. Cerveau and R. J. P. Corriu, A new solution route for the synthesis of silicon nanoparticles presenting different surface substituents, Comptes Rendus Chimie, 2007, **10**, 795-802.
- [BAB87]. G. Babini, A. Bellosi and C. Galassi, Characterization of Hot-Pressed Silicon Nitride-based materials by Microhardness Measurements, Journal of Materials Science, 1987, **22**, 1687-1693.
- [BAC06]. R. Bachelet, Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt, Thèse : Université de Limoges, 2006.
- [BAH03]. D. Bahloul, B. Doucey, J.L. Besson and P. Goursat, Thermal reactivity of silicon-based nanopowders, A.P. Legrand and C. Sénémaud, 41-53, London, 2003.
- [BAH93]. D. Bahloul, M. Pereira; and P. Goursat, Preparation of silicon carbonitrides from an organosilicon polymer: II, thermal behavior at high temperatures under Argon, Journal of American Ceramics Societies, 1993, **76**, 1163-1168.
- [BAH93]. D. Bahloul, M. Pereira, P. Goursat, N.S.C.K. Yive and R.J.P Corriu, Preparation of Silicon Carbonitrides from an Organosilicon Polymer: I, Thermal Decomposition of the Cross-linked Polysilazane, Journal of American Ceramic Society, 1993, **76**, 1156-1162.
- [BAH01]. D. Bahloul-Hourlier, B. Doucey, E. Laborde and P. Goursat, Investigations on thermal reactivity of Si/C/N nanopowders produced by laser aerosol or gas interactions, Journal of Materials Chemistry, 2001, **11**, 2028-2034.
- [BAO99]. X. Bao and J. M. Edirisinghe, different strategies for the synthesis of silicon carbide-silicon nitride composites from preceramic polymers, Composites part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, **30**, 601-610.
- [BER09]. E. Bernardo, E. Tomasella and P. Colombo, Development of multiphase bioceramics from a filler-containing preceramic polymer, Ceramics International, 2009, **35**, 1415-1421.
- [BER09]. E. Bernardo, P. Colombo and S. Hampshire, Advanced ceramics from a preceramic polymer and nano-fillers, Journal of the European Ceramic Society, 2009, **29**, 843-849.
- [BIL07]. J. Bill and F. Aldinger, Precursor-Derived Ceramics, P. D. F. W. Editor(s): Dr. Joachim Bill, Prof. Dr. Fritz Aldinger, 27 Dec 2007.
- [BIL59]. M. Billy, Préparation et Définition du Nitrure de Silicium, Annales de chimie 4, 1959.
- [BIL61]. M. Billy, Nitrides of silicon. I. Preparation and pyrolysis of trimidodisilane, Bulletin de la Société Chimique de France, 1961, 1257 et 1550.
- [BIL95]. J. Bill, A. Kienzle, M. Sasaki, R. Riedel and F. Aldinger, Novel routes for the synthesis of materials in the quaternary system Si-B-C-N and their characterisation, P. Vincenzini, 1995.

- [BIR95]. M. Birot, J.P. Pillot and J. Dunogues, Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics, Chemical Review., 1995, **95**, 1443-1477.
- [BLU89]. Y.D. Blum, K.B.Schwartz and R.M.Laine, Preceramic Polymer Pyrolysis - Part 1 Pyrolytic properties of polysilazanes, Journal of Materials Science, 1989, **24**, 1707-1718.
- [BOC01]. P. Boch, Matériaux et processus céramiques, H. S. Publications, France, 2000.
- [BOU99]. B. Boury and D. Seyferth, Preparation of Si/C/Al/N Ceramics by Pyrolysis of Polyaluminasilazanes, Applied Organometallic Chemistry, 1999, **13**, 431-440.
- [BOW78-b]. L.J. Bowen, T.G. Carruthers and J.R. Brook, Hot-pressing of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>O additives, Journal of American Ceramic Society, 1978, **61**, 335-339.
- [BRA05]. G. Brankovic, Z. Brankovic, M.S. Goes, C. O. Paiva-Santos, M. Cilense, J. A Varela and E. Longo, Barium strontium titanate powders prepared by spray pyrolysis, Materials Science and Engineering B, 2005, **122**, 140-144.
- [BRI08]. D. de Britto, L. A. Forato and B. G. Odílio Assis, Determination of the average degree of quaternization of N,N,N-trimethylchitosan by solid state <sup>13</sup>C NMR, Carbohydrate Polymers, 2008, **74**, 86-91.
- [BRO85]. R.J. Brook, E. Gilbert, N.J. Shaw and U. Eisele, Solid solution additives and the sintering of ceramics, Powder Metallurgy, 1985, **28(2)**, 105-107.
- [BUL87]. S.T. Buljan, J.G. Bladoni and M.L Huckabee Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Composites, American Ceramic Society Bulletin, 1987, **66**, 347-352.
- [BUR89]. G.T. Burns and G. Chandra, Pyrolysis of Preceramic Polymers in Ammonia : Preparation of Silicon Nitride Powders, Journal of the American Ceramic Society, 1989, **72**, 333-337.
- [CAL09]. N. R. Calderon, M. Martínez-Escandell, J. Narciso and F. Rodríguez-Reinoso, The combined effect of porosity and reactivity of the carbon preforms on the properties of SiC produced by reactive infiltration with liquid Si, Carbon, 2009, **In Press, Corrected Proof**,
- [CAN81]. W.R. Cannon, S.C. DANFORTH, J.S. HAGGERTY and A.R. MARRA, Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions : II, Powder Characteristics and Process Variables, Journal of American Ceramics Societies, 1981 **65**, 330-329.
- [CAU03]. M. Cauchetier, E. Musset, M. Luce, N. Herlin, X. Armand and M. Mayne Laser synthesis of nanosized powders, Legrand A.P. and Sénémaud C., London, 2003.
- [CAU91]. M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M.I. Baraton, T. Merle and P. Quintard Nanometric Si/C/N Powders : Laser Synthesis and IR Characterization, Journal of the European Ceramic Society, 1991, **8**, 215-219.
- [CAU94]. M.Cauchetier, O.Croix, N.Herlin and M.Luce, Nanocomposite Si/C/N Powder Production by Laser-Aerosol Interaction, Journal of the American Ceramic Society, 1994, **77**, 993-998.
- [CAU99]. M. Cauchetier, X. Armand, N. Herlin, M. Mayne and S. Fusil, Si/C/N nanocomposite powders with Al (and Y) additives obtained by laser spray pyrolysis of organometallic compounds, Journal of Materials Science, 1999, **34**, 5257-5264.
- [CHA64]. P. Chantrell and P. Popper, inorganic polymers and ceramics, edited by: P. Popper, New York, 1964.
- [CHA92-b]. E. Champion, P. Goursat, J.L. Besson, V. Madigou, M. Monthieux and P. Lespade, Microstructure, strength, and toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC whisker composites, 16th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, 1992.
- [CHA94]. W. Chang, G. Skandan , H. Hahn , S.C. Danforth and B.H. Kear Chemical vapor condensation of nanostructured ceramic powders, Nanostructured Materials, 1994, **4**, 345-351.
- [CHE06]. F. Cheng, S.M. Kelly, F. Lefebvre, B. Toury and J.S. Bradley, Mesoporous Si-B-N ceramics from a single source precursor via an imide gel, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, **114**, 545-548.

- [CHE08]. C.Y. Chen, T.K.Tseng, S. C. Tsai, C. K.Lin and H. M. Lin, Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis, Ceramics International, 2008, **34**, 409-416.
- [CHE99]. D.S. Cheong, K.T. Hwang and C. S. Kim, High-temperature strength and microstructural analysis in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/20-vol%-SiC nanocomposites, Journal of American Ceramic Society, 1999, **82**, 981-986.
- [CHO08]. J.S. Cho, D. S. Jung, S.K. Hong and Y.C. Kang, characteristics of nano-sized pb-based glass powders by high temperature spray pyrolysis method, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, **116**, 600-604.
- [CHO90]. N.S. Choong Kwet Yive Polysilazanes fonctionnels - Précurseurs de carbonitride de silicium, Thèse: Université de Montpellier, 1990.
- [CHO91]. N.S. Choong Kwet Yive, R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin and A. Vioux, Polyvinylsilazane: a novel precursor to silicon carbonitride, New Journal of Chemistry, 1991, **15**, 85-92.
- [COR04]. R. Corriu, P. Nozières and C. Weisbuch, Nanosciences, Nanotechnologies, Académie des technologies (France), Londres, Paris, New York, 2004.
- [COR05]. D. Cornu, S. Bernard, S. Duperrier, B. Toury and P. Miele, Alkylaminoborazine-based precursors for the preparation of boron nitride fibers by the polymer-derived ceramics (PDCs) route, Journal of the European Ceramic Society, 2005, **25**, 111-121.
- [COR92]. R. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin and A. Vioux, Thermogravimetric Mass Spectrometric Investigation of the Thermal Conversion of Organosilicon Precursors into Ceramics under Argon and Ammonia. 1. Poly(carbosilane), Chemistry of Materials, 1992, **4**, 711-716.
- [CRO06]. T.J. Cross, R. Raj, S.V. Prasad and D.R. Tallant, Synthesis and tribological behavior of silicon oxycarbonitride thin films derived from poly(urea)methyl vinyl silazane, Applied Ceramic Technology, 2006, **3**, 113-126.
- [CUS04]. B. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'connor, Recent advances in the liquid phase syntheses of inorganic nanoparticles, Chemical Reviews, 2004, **104**, 3893-3946.
- [DAD09]. M. Dada, O.B. Awojoyogbe and K. Boubaker, heat transfer spray model: an improved theoretical thermal time response to uniform layers deposit using bessel and boubaker polynomials, Current Applied physics 2009, **9**,
- [DEZ02]. R. Dez, F. Ténégal, C. Reynaud, M. Mayne, X. Armand and N. Herlin-Boime Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders, structure and thermal stability, Journal of the European Ceramic Society, 2002, **22**, 2969-2979.
- [DEZ03]. R. Dez, Du précurseur liquide au matériau massif - Synthèse de nanopoudres SiCN et SiCNyAlO - Elaboration de nanocomposites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC - Ductilité à haute température, Thèse : Université de Limoges, 2003.
- [DOL07]. M. Dollé, D. Gosset, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Simeone and G. Baldinozzi, Synthesis of nanosized zirconium carbide by a sol-gel route, Journal of the European Ceramic Society, 2007, **27**, 2061-2067.
- [DON97]. S. Dong, D. Jiang, S. Tan and J. Guo Preparation and characterization of nano-structured monolithic SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / SiC composite by hot isostatic pressing, Journal of Materials Science Letters, 1997, **16**, 1080-1083.
- [DOU99]. B. Doucey, Nanocomposites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC : Stabilité thermique et densification de poudres SiCN(Al,O) synthétisées par pyrolyse laser ; Comportement au fluage des frittés, Thèse : Université de Limoges, 1999.
- [DRE74]. P. Drew and M.H. Lewis, The microstructures of silicon nitride ceramics during hot-pressing transformations, Journal of Materials Science, 1974, **9**, 261-269.
- [DUN75]. J. Dunogues, A. Ekouya, R. Calas and N. Duffaut, Nouvelle methode de C-silylation directe de cetones saturees ou [alpha]-ethyleniques, Journal of Organometallic Chemistry, 1975, **87**, 151-167.

- [DUP08]. S. Duperrier, R. Chiriac, C. Sigala, C. Gervais, S. Bernard, D. Cornu and P. Miele Thermal behaviour of a series of poly[B-(methylamino)borazine] for the preparation of boron nitride fibers, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **29**, 851-855.
- [DUR02]. C. Duriez, E. Framery, B. Toury, P. Toutois, P. Miele, M. Vaultier and B. Bonnetot, Boron nitride thin fibres obtained from a new copolymer borazine-tri(methylamino)borazine precursor, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002, **657**, 107-114.
- [ELK97]. Y. El Kortobi, J.-B. Espinose de la Caillerie, A.-P. Legrand, Armand X., Herlin N. and Cauchetier M., Local composition of silicon oxycarbides obtained by laser spray pyrolysis, *Chemistry of Materials*, 1997, **9**, 632-639.
- [EMD77]. H. Emde and G. Simchen, silylation of carboxylic acid esters with trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate (trimethylsilyl trisulfate), *Synthesis*, 1977, **12**, 867-869.
- [EMD82]. H. Emde, D. Domsch, H. Feger, U. Frick, A. Gotz, H. Hergott, K. Hoffman, W. Kober, K. Krageloh, T. Oesterle, G. Simchen and W. Steppan, Trialkylsilyl perfluoroalkanesulfonates: highly reactive silylating agents and Lewis acids in organic synthesis., *Synthesis*, 1982, **1**, 1-26.
- [ESL06]. M. Eslamian and N. Ashgriz, Effect of precursor, ambient pressure, and temperature on the morphology, crystallinity, and decomposition of powders prepared by spray pyrolysis and drying, *Powder Technology*, 2006, **167**, 149-159.
- [FUJ07]. Y. Fujii, J. Terao, H. Kuniyasu and N. Kambe, Silylation and alkylation of allenes using chlorosilanes and alkyl halides in the presence of palladium catalyst and Grignard reagents, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, **692**, 375-381.
- [FUJ99]. T. Fujii, M. Hiramatsu and M. Nawata, Formation of Si-based organic thin films with low dielectric constant by using remote plasma enhanced chemical vapor deposition from hexamethyldisiloxane, *Thin Solid Films*, 1999, **343-344**, 457-460.
- [FUN93]. O. Funayama, T. Kato, Y. Tashiro and T. Isoda Synthesis of a Polyborosilazane and Its Conversion into Inorganic Compounds, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76**, 717-723.
- [GAU03]. Gaussian03, Pittsburg PA, 2003.
- [GAU04]. M. Gaudon, E. Djurado and N. H. Menzler, Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis, *Ceramics International*, 2004, **30**, 2295-2303.
- [GER91]. C. Gérardin, caractérisation par résonance magnétique nucléaire de matériaux céramiques à base de carbure ou carboniture de silicium obtenus par voie polymérique, Thèse: *Université P. et M. Curie*, 1991.
- [GIN02]. M. Ginzburg, M. MacLachlan, S. Yang, N. Coombs, T. Coyle, N. Raju, J. Greedan, R. Herber, G. Ozin and I. Manners, Genesis of Nanostructured, Magnetically Tunable Ceramics from the Pyrolysis of Cross-Linked Polyferrocenylsilane Networks and Formation of Shaped Macroscopic Objects and Micron Scale Patterns by Micromolding Inside Silicon Wafers, 2002,
- [GON92]. K.E. Gonsalves, P.R. Strutt, T.D. Xiao and P.G. Klemens Synthesis of silicon (carbide, nitride) nanoparticles by rapid laser polycondensation/crosslinking reactions of an organosilazane precursor, *Journal of Materials Science*, 1992, **27**, 3231-3238.
- [GRE05]. Gregori G., Kleebe H.-J., Brequel H., Enzo S. and Ziegler G., Microstructure evolution of precursors-derived SiCN ceramics upon thermal treatment between 1000 and 1400 °C, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**, 1393-1402.
- [GUB01]. S. P. Gubin, A. M. Tsirlin, N. A. Popova, E. K. Florina and E. M. Moroz, Clusters in a Polymer Matrix: IV. Zr and Ti-Containing Nanoparticles Formed during the Transformation of Oligosilacarbosilane into Poly(carbosilane): Structure and Interaction with the Matrix, *Inorganic Materials*, 2001, **37**, 1317-1326.
- [GUO97]. J.Y. Guo, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, T. Ishigaki and M. Mieno, Study of the sintering properties of plasma synthesized ultrafine SiC powders, *Journal of Materials Science*, 1997, **32**, 5257-5269.

- [HAE99]. G.H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology, Journal of American Ceramics Society, 1999, **82**, 797-818.
- [HAG81]. J.S. Haggerty and W.R Cannon, Laser-Induced Chemical Processes, Chapter 3, S. J.I., Plenum Press, 1981.
- [HAM83]. S. Hampshire and K.H. Jack Densification and transformation mechanisms in nitrogen ceramics, Progress in Nitrogen Ceramics, 1983.
- [HAP95]. J. Hapke and G. Ziegler, Synthesis and Pyrolysis of Liquid Organometallic Precursors for Advanced Si-Ti-C-N Composites, Advanced Materials, 1995, **7**, 380-384.
- [HAR04]. R. Harshe, C. Balan and R. Riedel, Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications, Journal of the European Ceramic Society, 2004, **24**, 3471-3482.
- [HAU05]. J.M. Hausone, J.L. Barton, P. Bown and C.P. Carry, Traité des matériaux-céramiques et verres, Lausanne, 2005.
- [HAU98]. R. Haug, M. Weinmann, J. Bill and F. Aldinger, plastic forming of preceramic polymers, journal of european ceramic society, 1999, **19**, 1-6.
- [HIR88]. N. Hirosaki, A. Okada and K. Matoba, Sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with the addition of rare-earth oxides, Journal of American Ceramic Society, 1988, **71**, C144-147.
- [HIR96-a]. T. Hirano and K. Niihara, Thermal shock resistance of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposites fabricated from amorphous Si-C-N precursor powders, Materials Letters, 1996, **26**, 285-289.
- [HIR96-b]. T. Hirano, T. Ohji and K. Niihara Effects of matrix grain size on the mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposites densified with  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Materials Letters, 1996, **27**, 53-58.
- [HIT93]. M. L. Hitchman and K. F. Jensen, Chemical vapor deposition: principles and applications, Academic Press, California, 1993.
- [HUS98]. G. Hussein, A. M. Gates and C. Bruce, Surface and Catalytic Properties of Yttrium Oxide: Evidence from Infrared Spectroscopy, Journal of Catalysis, 1998, **176**, 395-404.
- [HWA97]. K.T. Hwang, C.S. Kim, K.H. Auh, D.S Cheong and K. Niihara, Influence of SiC particle size and drying method on mechanical properties and microstructure of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  nanocomposite, Materials Letters, 1997, **32**, 251-257.
- [IHL05]. J. Ihle, M. Herrmann and J. Adler, Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part I: Interaction between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC, Journal of the European Ceramic Society, 2005, **25**, 987-995.
- [ITO88]. Y. Ito, S. Fujii, M. Nakatuska, F. Kawamoto and T. Saegusa, one-carbone ring expansion of cycloalkanones to conjugated cycloalkenones, Journal of Organic Syntheses, 1989, **6**, 327-333.
- [ITU89]. I. Iturriza, F. Castro and M. Fuentes, Sinter and sinter-HIP of silicon nitride ceramics with yttria and alumina additions, Journal of Materials Science and Letters, 1989, **24**, 2047-2056.
- [IWA98]. Y. Iwamoto, K.-I. Kikuta and S.-I. Hirano, Microstructural developpment of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3$  ceramics derived from polymeric precursors, Journal of Materials Research, 1998, **13**, 353-361.
- [IWA99]. Y. Iwamoto, K. Kikuta and S. Hirano,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3$  ceramics derived from yttrium-modified block copolymer of perhydropolysilazane and hydroxy-polycarbosilane, Journal of Materials Research Society, 1999, **14**, 1886-1999.
- [JAN93]. F. Janik Jerzy and T. Paine Robert, The systems  $\text{LiAlH}_4/\text{NH}_4\text{X}$  and  $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$  as precursor sources for AlN, Journal of Organometallic Chemistry, 1993, **449**, 39-44.
- [JEO04]. J. Jeon, N. Quoc Dat, K. Dong-Pyo and L. Jinyoung, Olefin hydroboration of borazine with vinylsilanes as precursors of Si-B-C-N ceramics, Journal of Organometallic Chemistry, 2004, **689**, 2311-2318.
- [JUN08]. D. S. Jung and Y. C. Kang, Droplet size control in the filter expansion aerosol generator, Journal of the European Ceramic Society, 2008, **28**, 2617-2623.

- [KAD05]. A. EL Kadib, S. Asgatay, F. Delpech, A. Castel and P. Rivière, highly selective C-silylation of fatty acid methyl ester, European Journal of Organic Chemistry, 2005-a, **21**, 4699-4704.
- [KAD07]. A. El Kadib, A. Castel, F. Delpech and P. Rivière, Silylation of triacylglycerol: an easy route to new biosiloxanes, Chemistry and Physics of Lipids, 2007, **148**, 112-120.
- [KAI97]. A. Kaiser, R. Vaben, D. Stover, H.P. Buchkmerre, J. Forster and J. Uhlenbusch, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC composites using conventional and nanosized powders, Nanostructured Materials, 1997, **8**, 489-497.
- [KAM78]. O. Kamigaito, Method for producing Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder, Japanese patent 14520/78, 1978. Japan.
- [KEN96]. T. Kennedy, Poortman, F. Cambier and S. Hampshire, Silicon nitride-silicon carbide nanocomposites prepared by water processing of commercially available powders, Journal of the European Ceramic Society, 1997, **17**, 1917-1923.
- [KIM96]. J.Y. Kim, T. Iseki and T. Yano, Pressureless Sintering of Dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Composites with Nitrate Additives, Journal of the American Ceramic Society, 1996, **79**, 2744-2746.
- [KIM97]. M.T. Kim and J. Lee, Characterization of amorphous SiC:H films deposited from hexamethyldisilazane, Thin Solid Films, 1997, **303**, 173-179.
- [KO04]. J. W. Ko, J. Yoo, Y. K. Kim, S. J. Chung and S.I. Yoo, Synthesis and characterization of spherical magnesium di-boride nano-powders obtained by spray pyrolysis, Physica C: Superconductivity, 2004, **412-414**, 1194-1197.
- [KOM75]. M. Komeya and H. Inoue, Synthesis of the  $\alpha$  form of silicon nitride from silica Journal of Materials Sciences, 1975, **10**, 1243-1246.
- [KON06]. J. Kong, X. Fan, G. Zhang, X. Xie, Q. Si and S. Wang, Synthesis and UV-curing behaviors of novel rapid UV-curable polyorganosilazanes, Polymer, 2006, **47**, 1519-1525.
- [KOR97]. Y. El Kortobi, J.B. Espinose de la Caillerie, A. P. Legrand, X. Armand, N. Herlin and M. Cauchetier, Local composition of silicon oxycarbides obtained by laser spray pyrolysis, Chemistry of Materials, 1997, **9**, 632-639.
- [KRO00]. E. Kroke, Y.-L. Li, C. Konetschny, E. Lecomte, C. Fasel and R. Riedel, Silazane derived ceramics and related materials, Materials Science and Engineering, 2000, **26**, 97-199.
- [KRU64]. C. R. Krüger and E. G. Rochow, Polyorganosilazanes, Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1964, **2**, 3179-3189.
- [KUM04]. N.V.R. Kumar, R. Mager, Y. Cai, A. Zimmermann and F. Aldinger, High temperature deformation behaviour of crystallized Si-B-C-N ceramics obtained from a boron modified poly(vinyl)silazane polymeric precursor, Scripta Materialia, 2004, **51**, 65-69.
- [LAN77]. F.F. Lange, Dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: interrelation between phase equilibria, microstructure and mechanical properties, Nitrogen Ceramics, 1977.
- [LAN90]. N. R. Lange, G. E. Le Grow and J. Lipowitz, Synthetic methods for preceramic polymers and ceramic fibers : Properties of Ceramic Fibers from Organosilicon Polymers, Editors: K. Mazdizasni, New Jersey: Noyes publications, 1990.
- [LAT02]. J. Latournerie, Céramiques nanocomposites SiCO : Synthèse, caractérisation et stabilité thermique, Université de Limoges, 2002.
- [LAV91-a]. A. Lavedrine, Etude de la décomposition de polysilazanes; Comportement à l'oxydation du carbonitride de silicium obtenu, Thèse : Université de Limoges, 1991.
- [LAV91-b]. A. Lavedrine, D. Balhoul-Hourlier, P. Goursat, N.S.C.K. Yive, R. Corriu, D. Leclercq, H. Mutin and A. Vioux Pyrolysis of Polyvinylsilazane Precursors to Silicon Carbonitride, Journal of the European Ceramic Society, 1991, **8**, 221-227.
- [LEE08]. H.J. Lee, T.H. Yoon and D.P. Kim, Nano-sized patterns derived from a SiCN preceramic polymer: Fabrication and their characterization, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, **69**, 2131-2136.

- [LEE08]. S. G. Lee, J. Fourcade, R. Latta and A. A. Solomon, Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving thermal conductivity of SiCp/SiC-PIP matrix fabrication, Fusion Engineering and Design, 2008, **83**, 713-719.
- [LEE90]. H.J. Lee, K. Eguchi and T. Yoshida, Preparation of ultrafine silicon nitride, and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma, Journal of the American Ceramic Society, 1990, **73**, 3356-3362.
- [LEF93]. P. Lefort and M. Billy, Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a flowing N<sub>2</sub> atmosphere, Journal of the American Ceramic Society 1993, **76**, 2295-2299
- [LEG03]. A.P. Legrand, J.B. d'Espinose de la Caillerie and El Kortobi Y., Chemical order studied by solid-state nuclear magnetic resonance, Legrand A.P. and Sénémaud C., London, 2003.
- [LI09]. H. Li, L. Zhang, L. Cheng and Y. Wang, Fabrication of 2D C/ZrC-SiC composite and its structural evolution under high-temperature treatment up to 1800 °C, Ceramics International, 2009, **In Press, Corrected Proof**,
- [LI95]. C.W. Li, S.C. Lui and Goldacker, Relation between strength, Microstructure, and Grain-Bridging Characteristics in *In Situ* Reinforced Silicon Nitride, Journal of American Ceramic Society, 1995, **78**, 449-459.
- [LI96]. X. Li, C. Akihiko, N. Yoshinori, N. Hideaki and S. Masaaki, Characterization of ultrafine SiCSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite powder after heat-treatment in Ar + N<sub>2</sub>, Materials Science and Engineering A, 1996, **219**, 95-101.
- [LIP91]. J. Lipowitz, Polymer-Derived Ceramic Fibers, Ceramic Bulletin, 1991, **70**, 1888-1894.
- [LUI08]. S. Luidold and H. Antrekowitsch, Direct carburation of tungsten blue oxide in a fluidized bed reactor, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, **26**, 324-328.
- [MAC95]. R. Mach, Klotz, F. Oleska, C. Olschewski, I. Dörfel and K.D. Suhrke Fourth Euro Ceramics, 1995, **1**, 89-96.
- [MAR08]. M. I. Martín, M. E. Rabanal, L. S. Gómez, J. M. Torralba and O. Milosevic, Microstructural and morphological analysis of nanostructured alumina particles synthesized at low temperature via aerosol route, Journal of the European Ceramic Society, 2008, **28**, 2487-2494.
- [Mar74]. J.P. Mary, P. Lortholary, D. Tétard, P. Goursat and M. Billy Silicon oxynitride refractories, Brevet français Fr 73 09 345, 1974. France.
- [MAS02]. P. Masri, Silicon carbide and silicon carbide-based structures - The physics of epitaxy, Surface Science Reports, 2002, **48**, 1-51.
- [MAY95]. M. Mayne, D. Balhoul-Hourlier, P. Goursat and J.L. Besson Elaboration et propriétés mécaniques de composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, C.R. Académie des Sciences de Paris, 1995, **320**, 433-439.
- [MAY97]. M. Mayne Elaboration, microstructure et comportement au fluage de nanocomposites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC, Thèse : Université de Limoges, 1997.
- [MAY98]. M. Mayne, D. Balhoul-Hourlier, B. Doucey, P. Goursat, M. Cauchetier and N. Herlin, Thermal Behaviour of SiCN Nanopowders Issued from Laser Pyrolysis, Journal of the European Ceramic Society, 1998, **18**, 1187-1194.
- [MES93]. G.L. Messing, S.C. Zhang and G.V. Jayanthi, Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, Journal of American Ceramic Society, 1993, **79**, 2707-2726.
- [MIT90]. M. Mitomo, Y. Sato and M. Tsutsumi, Plasma etching of non-Oxide Ceramics, Journal of Materials Science Letters, 1990, **10**, 83-84.
- [MON04]. A. Mondry and K. Bukietyńska, Properties of molecular lanthanide crystals spectra in the near-IR region, Journal of Alloys and Compounds, 2004, **374**, 27-31.
- [MUL04]. A. Müller, P. Gerstel, E. Butchereit, K. G. Nickel and F. Aldinger, Si/B/C/N/Al precursor-derived ceramics: Synthesis, high temperature behaviour and oxidation resistance, Journal of the European Ceramic Society, 2004, **24**, 3409-3417.

- [MUS95]. E. Musset, Synthèse de poudres nanométriques à base de silicium, carbone et azote par couplage aérosol-laser et leurs caractérisations, *Paris XI Orsay*, 1995.
- [NII91]. K. Niihara, New design concept of structural ceramics - ceramic nanocomposites, *The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan*, 1991, **99**, 974-982.
- [OKU03]. K. Okuyama and I. Wuled Lenggoro, Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 2003, **58**, 537-547.
- [PAI94]. R. T. Paine, J. F. Janik and M. Fan, Some Recent Development in Precursor routes to Ceramic Nanocomposites, *Polyhedron*, 1994, **13**, 1225-1232.
- [PAL06]. A. Palanisamy and B. S. Rao, Tetrafunctional acrylates based on [beta]-hydroxy alkyl amides as crosslinkers for UV curable coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2006, **56**, 297-303.
- [PAR07]. J.H. Park, K. H. Park and D. P. Kim, Superparamagnetic Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fe-Containing Ceramics Prepared from a Polymer-metal Complex, *Journal of Indian Engineering Chemistry*, 2007, **13**, 27-32.
- [PAR98]. H. Park, H.E. Kim and K. Niihara, Microstructure and High-Temperature Strength of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC Nanocomposite, *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, **18**, 907-914.
- [PAU90]. M. Pauthe, J. Phalippou, V. Belot, R. Corriu, D. Leclercq and A. Vioux Preparation of oxynitride silicon glass - I. Nitridation of hydrogenosylsesquioxane xerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, **125**, 187-194.
- [PER94]. M. Pereira, Stabilité thermique et comportement à l'oxydation des céramiques à base de carbonitride de silicium issues de la pyrolyse de précurseurs polyvinyldisilanes, Thèse : *Université de Limoges*, 1994.
- [PEU90]. M. Peuckert, T. Vaahs and M. Bruck Ceramics from Organometallic Polymers, *Advanced Materials*, 1990, **2**, 398-404.
- [PEZ94]. G. Pezzotti and M. Sakai, Effect of a Silicon Carbide "Nano-Dispersion" on the Mechanical Properties of Silicon Nitride, *Journal of American Ceramic Society*, 1994, **77**, 3039-3041.
- [PEZ96]. G. Pezzotti, E. Mangialardi, T. Nishida and M. Sakai, Phenomenological Relation between Final-Stage Densification and creep Rate in Hot-Isostatically Pressed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Ceramics, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 1996, **104**, 226-228.
- [PRA06]. N. Pradeilles, M. C. Record and R. M. Marin-Ayral, A derivate SHS method for Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O elaboration, *Journal of the European Ceramics Society*, 2006, **26**, 2489-2495.
- [RAH04]. R.H. Rahul, synthesis and processing of amorphous Si(Al)OC bulk ceramics: high temperature properties and applications, *Darmstadt University of Technology*, 2004.
- [RAM05]. C. R. Rambo, J. Cao, O. Rusina and H. Sieber, Manufacturing of biomorphic (Si, Ti, Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing, *Carbon*, 2005, **43**, 1174-1183.
- [RAO95]. G.V. Rama Rao, D.S. Surya Narayana, U.V. Varadaraju, G.V.N. Rao and S. Venkadesan, Synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> through different gel routes, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, **217**, 200-208.
- [REN00]. R. Ren, Z. Yang and L. Shaw, Nanostructured TiN powder prepared via an integrated mechanical and thermal activation, *Materials Science and Engineering A*, 2000, **286**, 65-71.
- [REU07]. N. Reuge and B. Caussat, A dimensionless study of the evaporation and drying stages in spray pyrolysis, *Computers & Chemical Engineering*, 2007, **31**, 1088-1099.
- [RIB91]. F. Ribot, P. Toledano and C. Sanchez, X-ray and spectroscopic investigations of the structure of yttrium acetate tetrahydrate, *Inorganica Chimica Acta*, 1991, **185**, 239-245.
- [RIC86]. G.W. Rice Laser synthesis of silicon/carbon/nitrogen powders from 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane, *Journal of American Ceramic Society*, 1986, **69**, C183-185.
- [RIE92]. R. Riedel, G. Passing, H. Schonfelder and R.J. Brook Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures, *Nature*, 1992, **355**, 714-717.
- [Ril77]. F.L. Riley, Nitrogen Ceramics (NATO Science Series E: (closed)), Publisher: Springer, 1 edition, 1977.

- [**ROD06**]. M. C. Rodriguez, A. Munoz and A. D. Rodriguez, effect of atmosphere and sintering time on the microstructure and mechanical properties at high temperatures of  $\alpha$ -SiC sintered with liquid phase  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  Journal of the European Ceramic Society, 2006, **26**, 2397-2405.
- [**ROS07**]. D. Rosu, L. Rosu and C. N. Cascaval, Effect of ultraviolet radiation on vinyl ester network based on bisphenol A, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008, **194**, 275-282.
- [**ROS95**]. F. Rossignol, Nitrure de silicium monolithique et composite à fibres courtes  $Si_3N_{4m}/SiC_f$  : Relations microstructure-renforcement-déformation plastique à haute température, Thèse : Université de Limoges, 1995.
- [**ROU90**]. T. Rouxel Céramiques de type nitrure de silicium et verres azotés, Thèse: Université de Limoges, 1990.
- [**RUW00**]. M. Lutz Ruwisch, P. Dürichen and R. Riedel, Synthesis of silyl substituted organoboranes by hydroboration of vinylsilanes, Polyhedron, 2000, **19**, 323-330.
- [**SAJ00**]. P. Sajgalik, M. Hnatko, F. Lofaj, P. Hvizdos, J. Dusza, P. Warbichler, F. Hofer, R. Riedel, E. Lecomte and M.J. Hoffmann, SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano/micro-composite - processing, RT and HT mechanical properties, Journal of the European Ceramic Society, 2000, **20**, 453-462.
- [**SAL06**]. V. Salles, Nanopoudres multiéléments SiCNAIO à partir d'un aérosol d'aluminosilazane : synthèse et comportement thermique.-Thèse N°66-2006 : Université de Limoges, 2006.
- [**SAL07**]. V. Salles, S. Foucaud, E. Laborde, E. Champion and P. Goursat, Synthesis of SiCNAI(O), pre-alloyed nanopowders by pyrolysis of an aluminosilazane aerosol, Journal of the European Ceramic Society, 2006, **27**, 357-366.
- [**SAL08**]. V. Salles, S. Foucaud, P. Goursat and E.Champion, Synthesis under NH<sub>3</sub> and thermal behaviour of SiCNAIO polymer-derived nanopowders, Journal of the European Ceramic Society, 2008, **28**, 1259-1266.
- [**SAL93**]. M.G. Salvetti, M. Pijolat, M. Soustelle and E. Chassagneux Pyrolysis of a polysilazane precursor to SiCN ceramics, Solid State Ionics, 1993, **63-65**, 332-339.
- [**SAN04**]. M. C. Capel-Sanchez, L. Barrio, J. M. Campos-Martin and J. L. G. Fierro, Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **277**, 146-153.
- [**SAN08**]. M. F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz, G. Santana, J. Fandiño, M. Bizarro, F. Cruz-Gandarilla and J. C. Alonso, Nanostructured YSZ thin films for solid oxide fuel cells deposited by ultrasonic spray pyrolysis, Solid State Ionics, 2008, **179**, 243-249.
- [**SAS93**]. G. Sasaki, K. Suganuma, T. Fujita, K. Hiraga and K. Niihara, Interface structure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix composite with nano-meter scale SiC particles, Material Research Symposium, 1993.
- [**SAU05**]. K. Saulig-Wenger, M. Bechelany, D. Cornu, S. Bernard, F. Chassagneux, P. Miele and P. Epicier Synthesis and characterization of cubic silicon carbide (beta-SiC) and trigonal silicon nitride (alpha-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) nanowires, Developments in Advanced Ceramics and Composites: A Collection of Papers Presented at the 29th International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2005.
- [**SCH02**]. M. A. Schiavon, G. D. soraru and I. V. P. Yoshida, Synthesis of a polycyclic silazane network and its evolution to silicon carbonitride glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, **304**, 76-83.
- [**SCH03**]. K. Schierwater, H. Hanika-Heidl, M. Bollmann, R. Dieter Fischer, K. Robin Harris and C. David Apperley, Unusually structured organolanthanoid(III) dimers with two chiral, but not strictly equivalent, nitrogen-functionalized alkoxide bridges, Coordination Chemistry Reviews, 2003, **242**, 15-31.
- [**SCH05**]. M. Scheffler, R. Bordia, N. Travitzky and P. Greil, Development of a rapid crosslinking preceramic polymer system, Journal of the European Ceramic Society, 2005, **25**, 175-180.

- [SCH05]. H. Schmidt and G. Borchardt, SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nano-Composites : Crystallization Kinetics of Precursor-derived Amorphous Ceramic Solids of Type Si-C-N, Advanced Engineering Materials, 2005, **7**, 221-225.
- [SEY83]. D. Seyferth, G. H. Wiseman and C. Prud'Homme, A Liquid Silazane Precursor To Silicon Nitride, Journal of the American Ceramic Society, 1983, **66**, C-13-14.
- [SEY84]. D. Seyferth and G. H. Wiseman High-Yield Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC Ceramic Materials by Pyrolysis of a Novel Polyorganosilazane, Journal of the American Ceramic Society, 1984, **67**, C-132-133.
- [SHA08]. M. Shatnawi, W. Al-Mansi and I. Arafa, Formation of Si-C-N ceramics from melamine-carbosilazane single source precursors, Journal of Solid State Chemistry, 2008, **181**, 150-157.
- [SHA98]. P. K. Sharma, R. Nass and H. Schmidt, Effect of solvent, host precursor, dopant concentration and crystallite size on the fluorescence properties of Eu(III) doped yttria, Optical Materials, 1998, **10**, 161-169.
- [SHT08]. Al.V. Shtelman and J.Y. Becker, A convenient method for the synthesis of [alpha]-silylacetic acids, Tetrahedron Letters, 2008, **49**, 3101-3103.
- [SMI98]. M.E. Smith, Solid-State NMR of nitride and oxynitrides, department of physics, University of Kent, Canterbury, United Kingdom, 1998.
- [SOR02]. G.D. Soraru, L. Pederiva, J. Latournerie and R. Raj, Pyrolysis Kinetics for the Conversion of a Polymer into an Amorphous Silicon Oxycarbide Ceramic, Journal of the American Ceramic Society, 2002, **85**, 2181-2187.
- [SOU06]. M. Soustelles, Cinétique hétérogène, Editeurs: Hermès-lavoisier, Paris-1<sup>ère</sup> édition, 2006.
- [SOU95]. G. Soucy, J.W. Jurewicz and M.I. Boulou Parametric study of the plasma synthesis of ultrafine silicon nitride powders, Journal of Materials Science, 1995, **30**, 2008-2018.
- [SUZ91]. M. Suzuki, Y. Nakata and T. Okutani Preparation of silicon carbide-silicon nitride composite fine powders by R.F. plasma, Ceramics Transactions, 1991, **22**, 127-132.
- [SZU95]. F. Szulzewsky, C. Olschewski, I. Kosch, H.-D. Klotz and R. Mach, Nanocrystalline Si-C-N composites, NanoStructured Materials, 1995, **6**, 325-328.
- [TAK90]. I. Takao, preparation of pure  $\alpha$ -silicon nitride from silicon powder, Journal of Materials Sciences Letters, 1990, **9**, 19-20.
- [TAZ94]. A. H. Tazi, J.P. Pillot, M. Birot, J. Dunogues and R. Pailler, An Original Route to Precursors of Silicon Carbide-based Ceramics Processing Low Free Carbon Content, Journal of the Chemical Society - Chemical Communications, 1994, 2337-2338.
- [TAZ97]. A. H. Tazi, R. Pailler and R. Naslain, Continuous SiC-based model monofilaments with a low free carbon content part I: from the pyrolysis of a polycarbosilane precursor under an atmosphere of hydrogen, Journal of Materials Science, 1997, **32**, 2359-2366.
- [TEG98]. E. Tegou, E. Gogolides, P. Argitis, A. Boudouvis and M. Hatzakis, Silylation of epoxy functionalised photoresists for optical, e-beam lithography and micromachining applications, Microelectronic Engineering, 1998, **41-42**, 335-338.
- [TER07]. H. Termoss, B. Toury, A. Brioude, J. Dazord, J. Le Brusq and P. Miele, High purity boron nitride thin films prepared by the PDCs route, Surface and Coatings Technology, 2007, **201**, 7822-7828.
- [TER74]. G.R. Terwilliger and F.F. Lange Hot pressing behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Journal of the American Ceramic Society, 1974, **57**, 25-29.
- [TER75]. G.F. Terwilliger and F.F. Lange, pressureless sintering of silicon nitride, Journal of Materials Science, 1975, **10**, 1169-1174.
- [TJO04]. S.C. Tjong and H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, Materials Science and Engineering, 2004, **45**, 1-88.
- [TSC97]. E. Tschernikova, A. Neumann and G. Boden, Structural development and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC composites from amorphous Si-C-N powder precursors, Key Engineering Materials, 1997, **132-136**, 1993-1996.

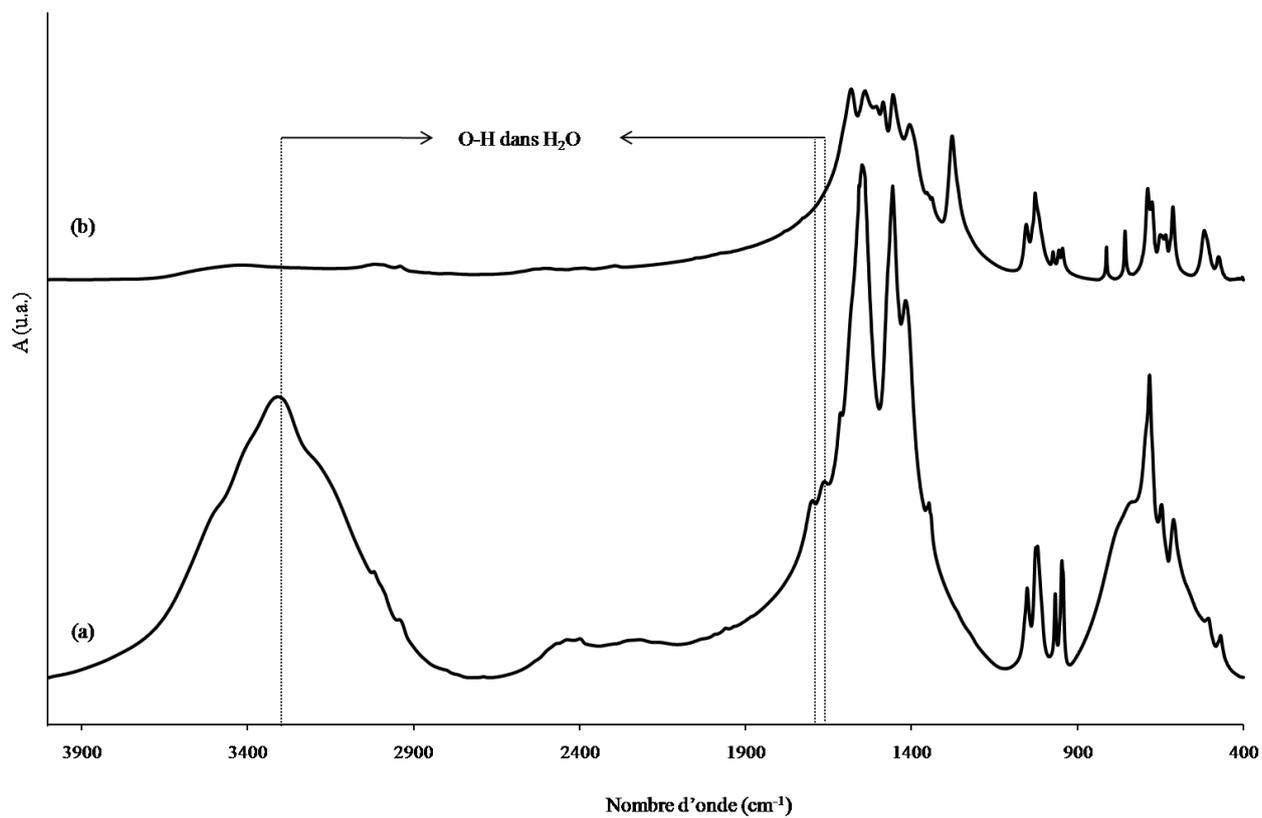
- [UCH06]. T. Uchida, Y. Kita, H. Maekawa and I. Nishiguchi, Mg-promoted reductive coupling of aromatic carbonyl compounds with trimethylsilyl chloride and bis(chlorodimethylsilyl) compounds, Tetrahedron, 2006, **62**, 3103-3111.
- [VER73]. W. Verbeek, German patent 2218960, 1973.
- [VIJ02]. P.S. Vijayanand, S. Radhakrishnan, R. Arun Prasath and S. Nanjundan, Synthesis and characterization of homopolymer of 3,5-dimethylphenyl methacrylate and its copolymers with glycidyl methacrylate, European Polymer Journal, 2002, **38**, 1319-1326.
- [VIJ07]. P. S. Vijayanand, S. Kato, S. Satokawa and T. Kojima, Homopolymer and copolymers of 4-nitro-3-methylphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, monomer reactivity ratios and thermal properties, European Polymer Journal, 2007, **43**, 2046-2056.
- [VOG98]. P. Vogel, Chimie organique : méthodes et modèles, Editeurs : De Boeck Université, Paris-1<sup>ère</sup> édition, 1998.
- [VOL04]. K. P. Vollhardt and N.E. Schore, Traité de chimie organique, Editeurs : De Boeck Université, Paris-édition 4, 2004
- [VOL90]. K. P. Vollhardt, Traité de chimie Organique, Editeurs : De Boeck Université, Paris, 1990.
- [WAK90]. F. Wakai, A superplastic covalent crystal composite, Nature, 1990, **344**, 421-423.
- [WAN06]. Y. Wang, Y. Fan, L. Zhang, W. Zhang and L. An, Polymer-derived SiAlCN ceramics resist oxidation at 1400 °C, Scripta Materialia, 2006, **55**, 295-297.
- [WEI02]. B.Q. Wei, J.W. Ward, R. Vajtai, P.M. Ajayan, R. Ma and G. Ramanath Simultaneous growth of silicon carbide nanorods and carbon nanotubes by chemical vapor deposition, Chemical Physics Letters, 2002, **354**, 264-268.
- [WYN84]. K.J. Wynne and R.W. Rice Ceramics via polymer pyrolysis, Annual Review of Materials Research, 1984, **14**, 297-334.
- [XIE06]. Z. Xie, S. Wang and Z. Chen Active filler (aluminum-aluminum nitride) controlled polycarbosilane pyrolysis, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2006, **16**, 69-81.
- [XU94]. Y. Xu, G. Hu and Z. Ding Synthesis and characterization of ultrafine powders of SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Materials Science and Engineering, 1994, **B23**, 10-14.
- [YAJ76]. S. Yajima, K. Okamura, J. Hayashi and M. Omori Synthesis of Continuous SiC Fibres with High Tensile Strength, Journal of the American Ceramic Society, 1976, **59**, 324-327.
- [YAJ77]. S. Yajima and M. Omori, State of iron in glass-like carbon prepared by heat treatment of ferrocene resin, Nature, 1977, **267**, 823-825.
- [YAJ78]. S. Yajima, Y. Hasegawa, K. Okamura and T. Matsuzawa, Development of high tensile strength silicon carbide fibre using an organosilicon polymer precursor, Nature, 1978, **273**, 525-527.
- [YAM06]. T. Yamakawa, J. Tatami, K. Komeya and T. Meguro, Synthesis of AlN powder from Al(OH)<sub>3</sub> by reduction-nitridation in a mixture of NH<sub>3</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> gas, Journal of the European Ceramic Society, 2006, **26**, 2413-2418.
- [YAN06]. X.B. Yan, B.K. Tay, G. Chen and S.R. Yang, Synthesis of silicon carbide nitride nanocomposite films by a simple electrochemical method, Electrochemistry Communications, 2006, **8**, 737-740.
- [YIN09]. F. S. Yin, L. Zhou, Z.F. Xu, B. Xue and X. Jiang, Synthesis of nanocrystalline titanium carbonitride during milling of titanium and carbon in nitrogen atmosphere, Journal of Alloys and Compounds, 2009, **470**, 369-374.
- [YON08]. L. Yongming, Z. Zhimin, M. Xuening and X. Caihong, Synthesis and phases evolution of Si-C-Ti from polycarbosilane (PCS) and metal Ti, Materials Chemistry and Physics, 2008, **113**, 26-30.
- [ZHA09]. H. Zhang, F. Li and Q. Jia, Preparation of titanium nitride ultrafine powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction nitridation methods, Ceramics International, 2009, **35**, 1071-1075.

- [ZHU02]. L. Zhu, M. Ohashi and S. Yamanaka, Novel synthesis of TiN fine powders by nitridation with ammonium chloride, Materials Research Bulletin, 2002, **37**, 475-483.
- [ZHU08]. Y. Zhu, Z. Huang, S. Dong, M. Yuan and D. Jiang, Manufacturing 2D carbon-fiber-reinforced SiC matrix composites by slurry infiltration and PIP process, Ceramics International, 2008, **34**, 1201-1205.
- [ZIE87]. G. Ziegeler, J. Heinrich and G. Wötting, Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride Journal of Materials Sciences, 1987, **22**, 3041-3086.
- [ZIM02]. A. Zimmermann, A. Bauer, M. Christ, Y. Cai and F. Aldinger, High-temperature deformation of amorphous Si-C-N and Si-B-C-N ceramics derived from polymers, Acta Materialia, 2002, **50**, 1187-1196.



# ANNEXES

***Annexe I : Caractérisation du résidu de l'analyse  
thermogravimétrie sous vide à 120 °C de l'acétate  
d'yttrium commercial***

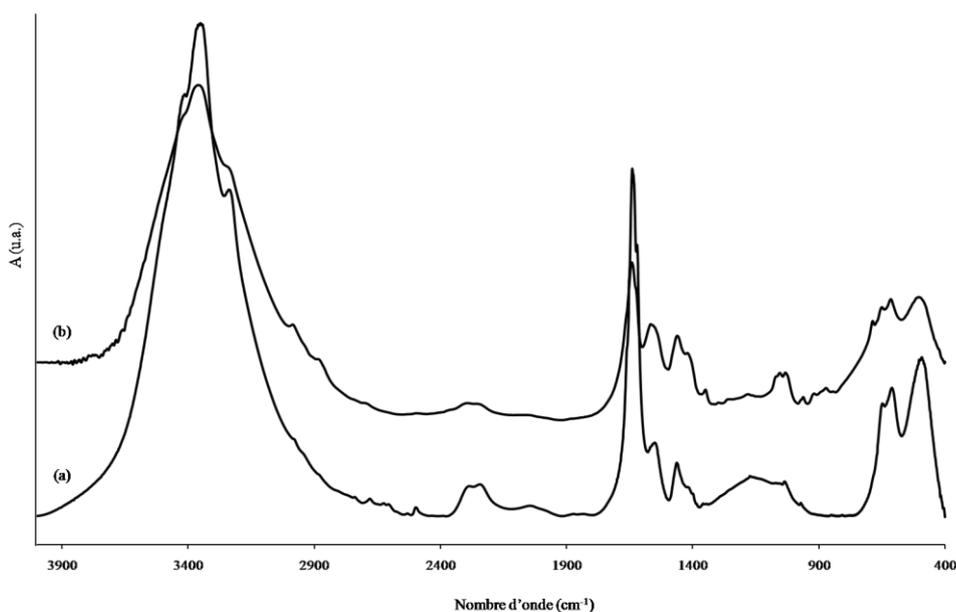


**Annexe I** : Spectres IR de (a) acétate d'yttrium hydraté commercial et (b) acétate d'yttrium déshydraté (résidu ATG).

***Annexe II : Caractérisation du précipité blanc récupéré  
après filtration du mélange réactionnel (voie 1).***

En s'appuyant sur le mécanisme de la silylation de l'acétate d'yttrium (cf Chap. II), nous avons constaté que la réaction conduit à la formation d'acide chlorhydrique qui, en réagissant avec la triéthylamine, forme de l'hydrochlorure de triméthylamine ( $\text{ET}_3\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Cette réaction favoriserait l'élimination de l'acide chlorhydrique du mélange.

L'annexe II présente le spectre IR du précipité récupéré sur le fritté (*Annexe II(b)*) et le spectre IR d'une triméthylamine hydrochlorée synthétisée par mélange de 1 ml HCl avec 1 ml de la triéthylamine (*Annexe II(a)*). La réaction de synthèse de la triéthylamine hydrochlorée est exothermique et instantanée. Après une heure d'agitation à température ambiante, le précipité formé est filtré, séché à l'air puis caractérisé par spectroscopie IR. Nous remarquons une grande similitude entre les deux spectres.

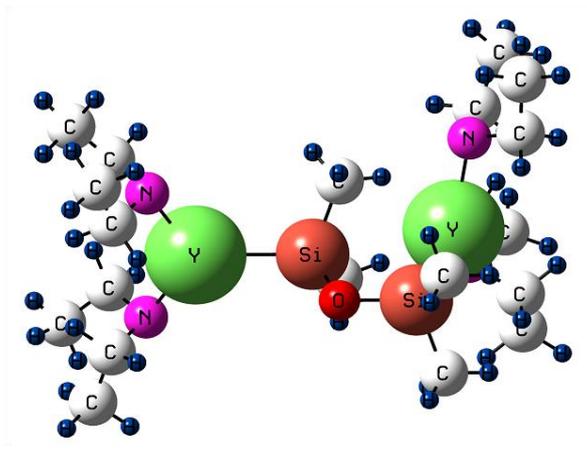


**Annexe II : Spectres IR de (a) triéthylamine hydrochlorée synthétisée et (b) précipité de la silylation**

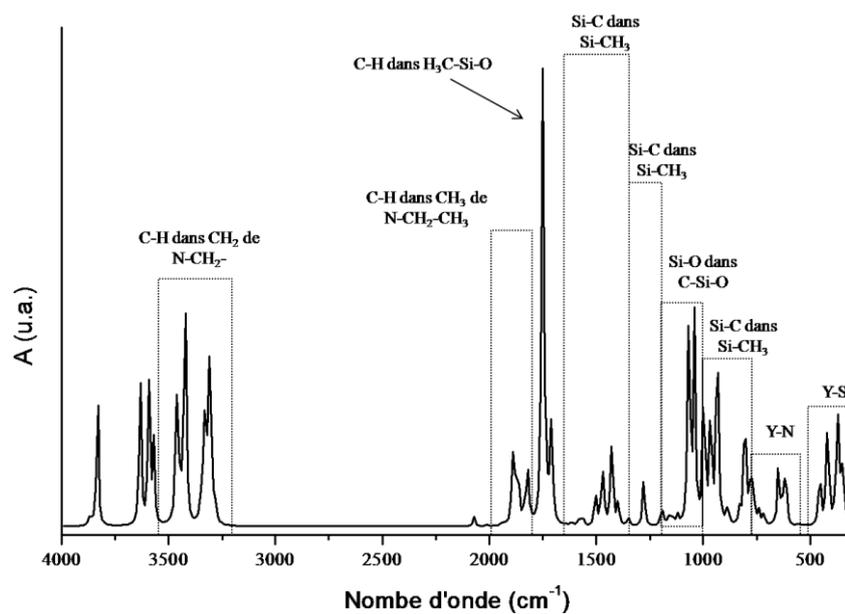
***Annexe III : Modèle théorique et spectre IR modélisé de la  
molécule supposée obtenue par la réaction du  
tris(diéthylamido)yttrium (III) avec le TMDSO***

**Annexe III a** Modèle théorique d'une molécule du tris(diéthylamido)yttrium(III).

**Annexe III b** Spectre IR modélisé.



**Annexe III-a** : Modèle théorique d'une molécule de tris(diéthylamido)yttrium(III) greffée sur le TMDSO.



**Annexe III-b** : Spectre IR modélisé du mélange de tris(diéthylamido)yttrium(III) et TMDSO.