

Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)//Si(B,N)C par modifications chimiques d'un polycarbosilane

I. Introduction

La revue bibliographique présentée dans le premier chapitre a identifié les problématiques de développement actuelles des absorbeurs solaires et a montré les potentialités des matériaux à base de carbure métallique (groupe IV). Dans ce contexte, ce troisième chapitre vise à étudier l'incorporation de titane (éventuellement complétée d'une addition de bore) dans un polycarbosilane à l'échelle moléculaire et à caractériser les intermédiaires réactionnels et les céramiques dérivées de ce polymère. Cette étude est divisée en deux parties : la première partie concerne la préparation et la caractérisation de nanocomposites TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)//Si(N)C et la seconde partie s'intéresse à l'ajout de bore à l'échelle moléculaire à ce système (nano)composite pour former des composés TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$)//Si(B,N)C. L'ensemble du travail présenté dans ce chapitre est réalisé sur poudres. Les résultats de mise en forme de tous ces systèmes sont présentés dans le chapitre 5.

II. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C

II.1. Synthèse et caractérisation de polycarbosilanes modifiés par du titane

Le polymère précéramique utilisé comme précurseur de la phase SiC est un polycarbosilane commerciale (AHPCS, ou *SMP-10*, Starfire® Systems). Le réactif en présence, précurseur de la phase TiC_xN_{1-x} ($0 \leq x \leq 1$), est un complexe métallique (TDMATi) formé d'un cation Ti^{4+} complexé par quatre ligands diméthylamino. Ils sont décrits dans le chapitre 2.

Deux études antérieures sur les nanocomposites HfC/SiC [1] et TiN/Si₃N₄ [2] permettent de proposer une représentation simple de cette réaction entre ces deux réactifs (Figure III-1) dont le protocole expérimental complet est décrit dans le chapitre 2.

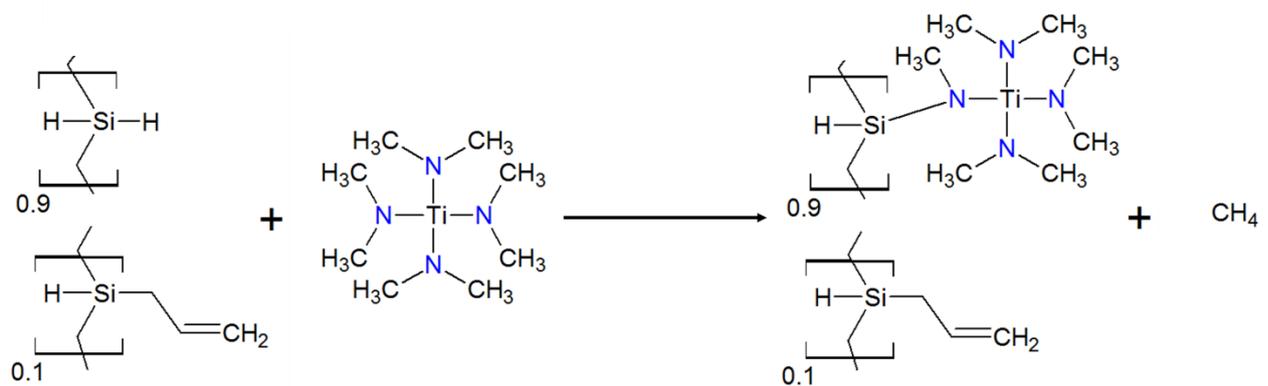


Figure III-1 : Représentation schématique de la réaction envisagée entre AHPCS et TDMATi

Afin de valider le mécanisme qui gouverne cette réaction et d'étudier précisément cette réaction, des analyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) et par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été réalisés sur les réactifs et leurs produits de synthèse. Trois échantillons, pour lesquels le rapport moléculaire AHPCS/TDMATi (et donc le rapport atomique Si/Ti) varie entre 10 et 2,5, ont été synthétisés : **AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5**. Il faut préciser que la réaction entre AHPCS et TDMATi conduit à des produits dont la viscosité (visuelle) a sensiblement augmenté par rapport à l'AHPCS. L'**AHPCSTi10** et **AHPCSTi5** sont des gels très visqueux. L'**AHPCSTi2.5** est un liquide visqueux, et il semble qu'une partie du TDMATi n'ait pas réagi puisqu'il se retrouve dans le Schlenk de récupération du solvant lors de l'extraction de celui-ci (voir chapitre 2 pour la partie expérimentale).

II.1.1. Caractérisation par spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été mise en œuvre en mode transmission pour chaque réactifs (AHPCS, TDMATi) et produits (**AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5**) (Figure III-2).

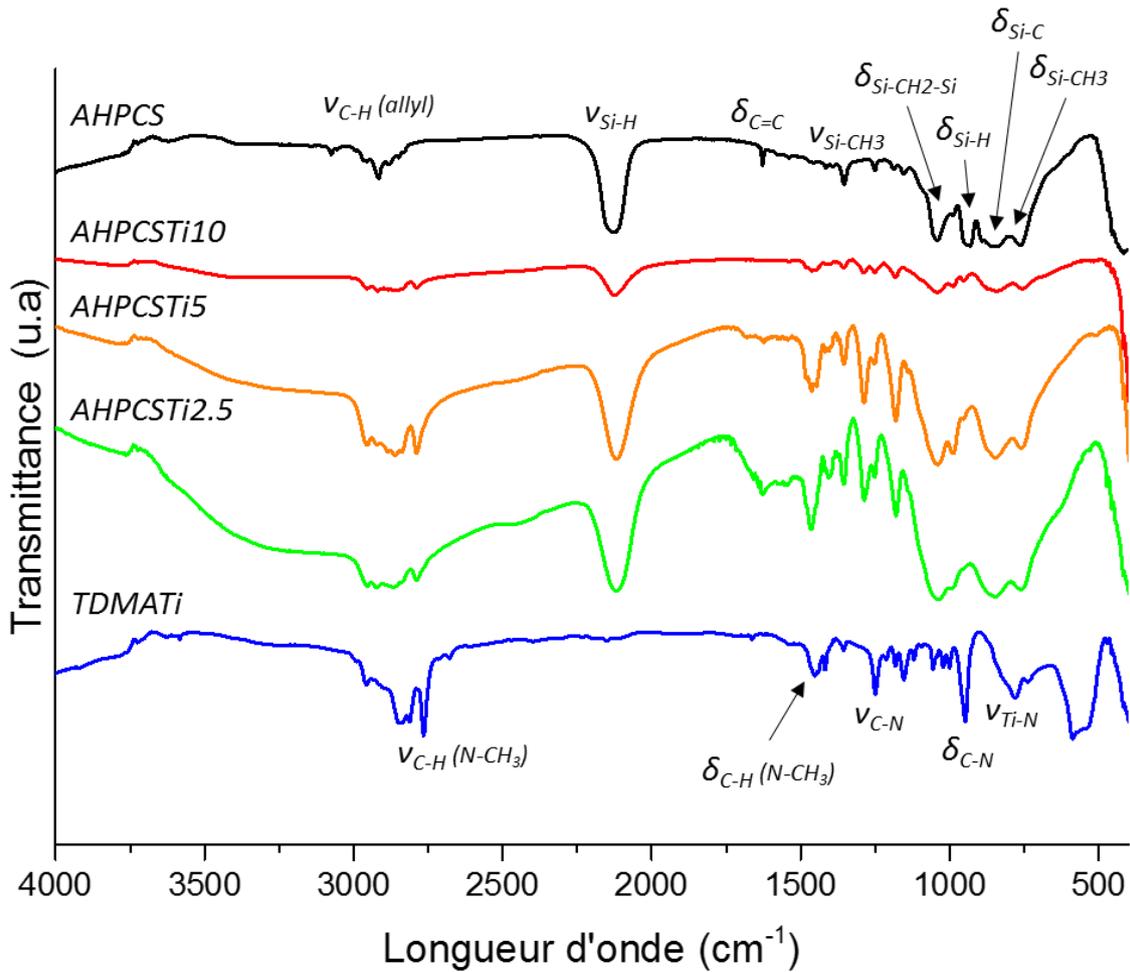


Figure III-2 : Spectres IRTF de l'AHPCS, du TDMATi et des polymères AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10)

Le spectre IRTF de l'AHPCS présente une importante bande à 2100 cm^{-1} attribuée à l'élongation des liaisons Si-H ($\nu_{\text{Si-H}}$) [3]. Une seconde bande caractéristique se situe vers 1630 cm^{-1} , il s'agit de l'élongation de la double liaison C=C ($\nu_{\text{C=C}}$) du groupement allyl ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). La présence de ce groupement est d'ailleurs confirmée par la bande d'intensité faible à 3080 cm^{-1} liée à l'élongation de la liaison C-H ($\nu_{\text{C-H}}$) dans ces groupements. Les autres bandes du spectre dans le domaine des nombres d'onde $770\text{-}1049 \text{ cm}^{-1}$, sont attribuées aux déformations des groupements SiCH_3 (770 cm^{-1}), des liaisons Si-C ($854,3 \text{ cm}^{-1}$), Si-H ($941,1 \text{ cm}^{-1}$) et unités $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ (1049 cm^{-1}). Les vibrations Si-O-Si sont possibles dans cette plage de nombres d'onde. Les deux bandes à 1358 cm^{-1} et 2919 cm^{-1} correspondent à l'étirement des liaisons C-H dans Si-CH_2 . A noter également, la présence à 1250 cm^{-1} de la bande caractéristique des groupements Si-CH_3 . Ces derniers, potentiellement terminaux, sont pourtant supposés être absents de la formule théorique de l'AHPCS (Figure III-1).

Le spectre IRTF du TDMATi est lui quasiment identique à celui de la diméthylamine [4], c'est à dire principalement composé de bandes caractéristiques d'amines secondaires à 2950 cm^{-1}

et 2750 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , et 780 cm^{-1} . La bande caractéristique d'une liaison Ti-N (entre 750 cm^{-1} et 850 cm^{-1}) [5] n'est pas clairement identifiable sur le spectre.

Deux informations majeures sont issues des spectres IRTF des polymères modifiés (**AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5**). Premièrement, la présence des bandes caractéristiques des amines, en particulier celles à 2950 cm^{-1} , 2750 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} , indique l'incorporation de groupements à base d'amine dans la structure du polymère et donc potentiellement celle du titane. Par contre, la bande caractéristique de la liaison Si-N attendue (environ 800 cm^{-1}) puisqu'elle se forme si on se réfère au schéma réactionnel de la Figure III-1 [6] n'est pas discriminable des contribution des bandes associées aux liaisons dans l'unité SiH_2-CH_2 .

La seconde information manifeste est l'amenuisement des bandes associées à la double liaison du groupement allyle de l'AHPCS (1630 cm^{-1} et 3080 cm^{-1}) alors qu'elle n'est pas censée intervenir dans la réaction. Cela pourrait indiquer que le TDMATi catalyse la réaction d'hydrosilylation ($-Si-CH_2-CH=CH_2 + -Si-H \rightarrow -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$) comme déjà rapporté dans la littérature pour les catalyseurs à base de titane [7]. Il s'agit d'un phénomène qui a également été observé avec le TDMAHf [1,8]. Bien qu'étant un gel visqueux, des analyses par RMN à l'état solide ont été mise en œuvre sur l'échantillon **AHPCSTi5** pour sonder l'environnement local autour des éléments C et Si et compléter ainsi notre discussion sur les mécanismes qui gouvernent la synthèse de ces produits.

II.1.2. RMN solide

Des analyses par RMN solide du ^{13}C et ^{29}Si ont pu être réalisées sur le polymère **AHPCSTi5** qui présente un rapport atomique Si/Ti intermédiaire (Figure III-3).

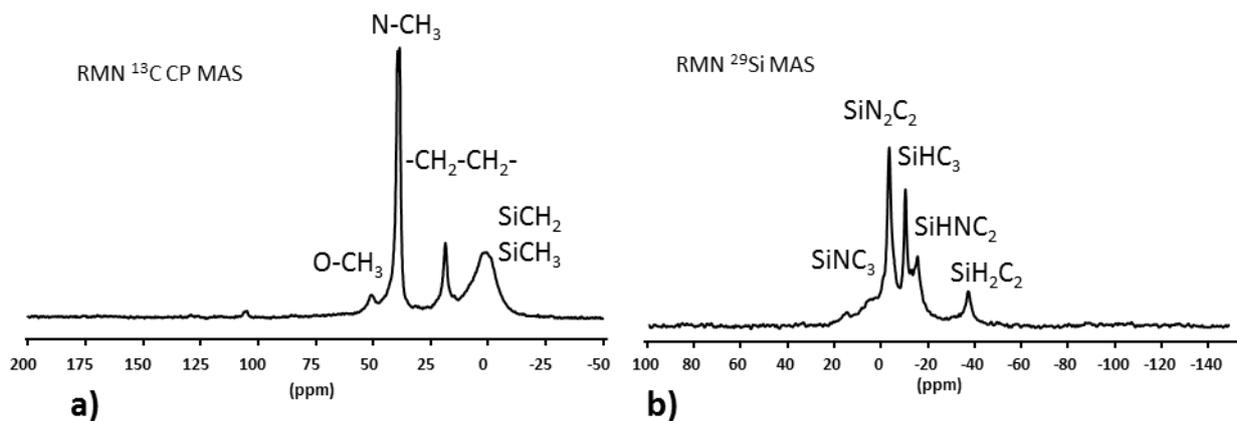


Figure III-3 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone (a) et silicium (b) (^{13}C et ^{29}Si) du polymère **AHPCSTi5**

Cette analyse permet de confirmer nos deux précédentes observations. Tout d'abord, les atomes de carbone dans un environnement allyle qui apparaissent à travers une série de

signaux entre 115 et 135 ppm dans l'AHPCS ne sont plus présents dans le spectre ^{13}C (Figure III-3a) ce qui tend à confirmer le rôle de catalyseur du TDMATi pour les réactions d'hydrosilylation. C'est d'autant plus vrai que l'on voit apparaître dans ce même spectre les signaux relatifs des atomes de carbones dans des environnements $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ entre 15 ppm et 25 ppm composants les produits issus de cette hydrosilylation [9–10]. Le signal large entre -10 ppm et 10 ppm rend compte de la présence d'environnements SiCH_2 et SiCH_3 [11] alors que le signal peu intense à 50 ppm indique la présence d'environnement OCH_3 déjà présents dans l'AHPCS [3, 12]. Enfin, on constate la présence d'environnement NCH_3 à travers le signal intense à 45 ppm [13] comme déjà observé par spectroscopie IRTF et aussi dans les polysilazanes modifiés par TDMATi . Ce signal était attribué aux unités $\text{N}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-TiN}_3$ résultant de la réaction entre les unités SiH (du polymère) et les groupes $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ du TDMATi avec élimination du méthane comme le propose la Figure III-1. On peut donc confirmer la réaction entre ces groupements dans notre cas pour former des unités $\text{SiR}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-TiN}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si-}$ et/ou $\text{-Si-CH}_2\text{-CH}(\text{Si-})\text{-CH}_3$).

Le spectre RMN ^{29}Si (Figure III-3b) est assez différent de celui enregistré pour l'AHPCS (Figure III-4).

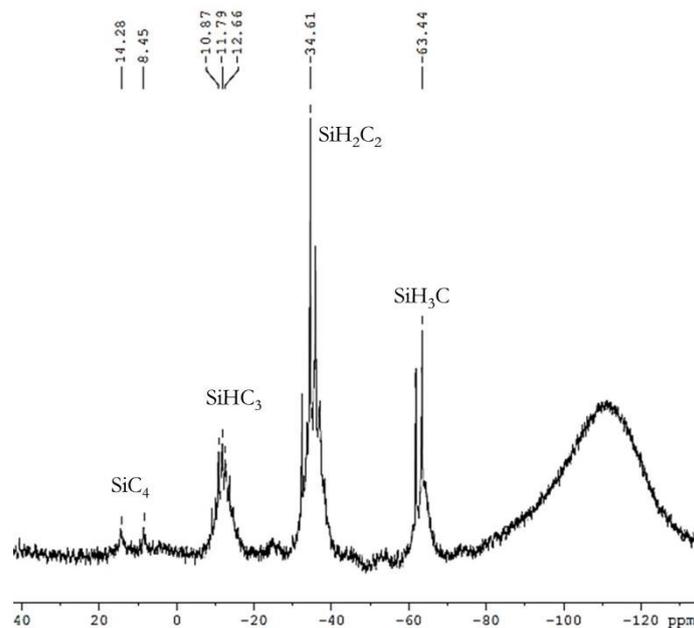


Figure III-4 : Spectres RMN autour du noyau silicium (^{29}Si) de l'AHPCS

Dans ce dernier, les environnements SiH_3C , SiH_2C_2 , SiHC_3 et SiC_4 apparaissent à -62, à -34, à -10 et à + 2-18 ppm, respectivement. Dans le spectre de l'échantillon **AHPCSTi5** (Figure III-3b), seuls les environnements SiHC_3 et SiH_2C_2 sont conservés. On voit par contre apparaître des environnements azotés autour du silicium que nous avons tenté d'attribuer à SiNC_3 (5 ppm), SiN_2C_2 (-5 ppm) et SiHNC_2 (15 ppm) en se basant sur nos études réalisées

CH(Si-)-CH₃) et/ou sous forme de groupement de fin de chaîne (-Ti(N(CH₃)₂)₃). Dans la suite de l'étude, nous allons étudier l'effet de l'incorporation du titane dans l'AHPCS sur son comportement en température en vue de sa transformation en céramique.

II.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$)

Comme précédemment mentionné, les polymères synthétisés dans la première partie de ce chapitre sont sensibles à l'air et à l'humidité. Cette sensibilité est même accentuée avec l'incorporation de titane. Il faut donc veiller à les manipuler en atmosphère inerte afin d'éviter d'incorporer de l'oxygène qui se retrouvera logiquement dans la céramique finale après traitement thermique des polymères sous argon et altérera par conséquent ses propriétés.

Le traitement thermique des polymères précéramiques induit leur conversion en céramiques à travers un processus complexe fait de réactions multiples qui induisent un départ de produits gazeux entraînant une perte de masse du polymère au cours de sa transformation. Le rendement céramique, représenté par $(m_{céramique}/m_{précurseur}) \times 100\%$, est un sujet d'importance majeure car il détermine l'« applicabilité » générale des polymères précéramiques en tant que précurseurs de céramique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode courante pour suivre l'évolution de la perte de masse des polymères précéramiques au cours de leur pyrolyse et pour déterminer le rendement en céramique. Ici, nous discutons tout d'abord des études ATG menées entre la température ambiante (T_{amb}) et $1000^\circ C$ sous flux d'argon. Une température de $1000^\circ C$ est en général la température minimale d'obtention des céramiques à partir de polymères précéramiques. Ces ATG sont couplées à une analyse de gaz par spectrométrie de masse. Pour obtenir une meilleure vision des variations de masses en fonction de la température, les vitesses de décomposition (données thermogravimétriques différentielles ou TGD) des mêmes échantillons enregistrés au cours des expériences ATG ont été rapportées. Les résultats sont comparés aux données ATG/TGD similaires enregistrées à partir de l'AHPCS. Ensuite, nous caractériserons des intermédiaires réactionnels isolés au cours de la transformation des polymères en céramiques par spectroscopie IRTF et RMN solide. Les matériaux obtenus à $1000^\circ C$ seront ensuite caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et analyse élémentaire. L'objectif est d'appréhender le comportement thermique des polymères et d'identifier les mécanismes qui conduisent à l'obtention d'une céramique à $1000^\circ C$.

II.2.1. Analyses thermogravimétriques (ATG couplées à une analyse des gaz par spectrométrie de masse)

La Figure III-6 reporte les courbes d'ATG enregistrées lors des décompositions des polymères sous argon jusqu'à $1000^\circ C$ avec une rampe de $5^\circ C/min$.

Tout d'abord, l'AHPCS présente deux pertes de masse successives au cours de la pyrolyse pour aboutir à une perte de masse totale de 29% enregistrée à 1000°C. Cela conduit à un rendement en céramique de 71,0% en accord avec les données rapportées dans la littérature [3,15–17].

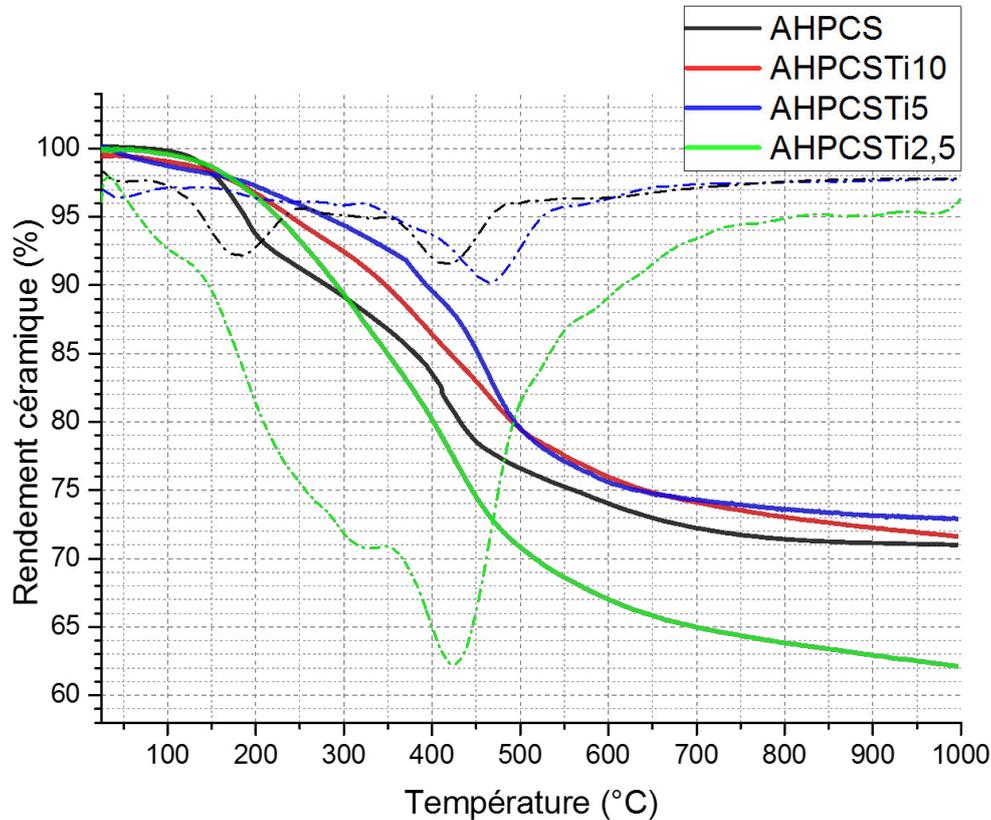


Figure III-6 : Courbes ATG (et TGD en pointillés) de l'AHPCS et des polymères $AHPCSTiX$ ($X = 2,5, 5, 10$)

Une faible incorporation de titane dans l'AHPCS, $Si/Ti = 10$ et 5 , conduit à une légère diminution de la perte de masse finale de l'AHPCS (de 29% (AHPCS) à 28% (**AHPCSTi10**) et 27% (**AHPCSTi5**)) et à la quasi-disparition de la première perte de masse, visible quand on analyse les courbes TGD de l'AHPCS (maximum à 180°C). Par exemple, la perte de masse mesurée à 200°C diminue de 7% pour l'AHPCS à 2.5% pour les polymères **AHPCSTi10** et **AHPCSTi5**. La première perte de masse de l'AHPCS est souvent associée à une perte d'oligomère du polymère en raison d'un degré de réticulation limité. On identifie particulièrement ce phénomène lorsque l'on traite thermiquement l'AHPCS sous argon et que l'on observe des dépôts jaunâtres se former dans les parties froides du four de traitement thermique. On peut donc suggérer que le degré de réticulation des polymères **AHPCSTi10** et **AHPCSTi5** est plus important et qu'il limite la perte d'oligomère à basse température. Ce degré de réticulation plus important est à relier à la formation de liaisons pontées entre Si et Ti dans les polymères $(SiR_2-N(CH_3)-TiN_3)$ ($R = H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$) comme suggéré en RMN solide mais également aux réactions d'hydrosilylation ($-Si-CH_2-$

$CH=CH_2 + -Si-H \rightarrow -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$ catalysées par le TDMATi. Il est cependant difficile de dire quelle réaction a le plus d'influence sur le degré de réticulation. Cependant, cette augmentation (supposée) du degré de réticulation des polymères modifiés par Ti n'augmente que très peu les rendements céramiques mesurés à $1000^\circ C$ alors qu'il est rapporté que l'augmentation du degré de réticulation des polymères précéramiques induit en générale une augmentation assez forte des rendements céramiques [14]. On peut plutôt suggérer que c'est la présence de groupements de fin de chaîne ($N-Ti(N(CH_3)_2)_3$) identifiés par RMN solide, qui limite l'augmentation du rendement céramique. C'est confirmé lorsque l'incorporation de titane devient (théoriquement) plus importante ($Si/Ti = 2,5$). En effet, la perte de masse du polymère **AHPCSTi2.5** augmente et son rendement céramique devient nettement inférieur (63%) à celui de l'AHPCS. Par ailleurs, il semble que la perte de masse continue au-dessus de $1000^\circ C$. Par conséquent, on peut suggérer que l'incorporation de Ti dans la structure de l'AHPCS augmente le degré de réticulation de ce dernier (réduit la mobilité de la chaîne polymère) et réduit assez sensiblement la perte d'oligomère à basse température. Par contre, à un certain rapport $Si/Ti (<5)$, le degré de réticulation des polymères modifiés par du titane n'évolue plus mais on incorpore plus de groupements de fin de chaîne ($N-Ti(N(CH_3)_2)_3$) qui se décomposent au cours de l'élévation de la température (probablement autour de $300^\circ C$ comme l'identifient les analyses TGD qui montre un signal (à gauche du signal principal) qui tend à augmenter en intensité avec la diminution du rapport Si/Ti) et font diminuer le rendement céramique.

Afin d'identifier les espèces gazeuses qui sont éliminées au cours de la décomposition des polymères, les ATG ont été couplées à une analyse des gaz par spectroscopie de masse (SM). A travers cette technique, chaque molécule se décompose par ionisation en plusieurs ions avec des rapports masse/charge (m/z) caractéristiques. La détection de ces rapports de masse est, ici, limitée à $m/z=50$. La Figure III-7 reporte les rapports m/z des principales molécules chargées identifiées au cours des expériences ATG. Tout d'abord, le couplage ATG-SM a permis d'identifier un maximum de dégagement de gaz entre 400 et $500^\circ C$ en accord avec le maximum de vitesse de perte de masse identifié sur les courbes TGD. Ensuite, le couplage a permis de détecter principalement six molécules chargées avec des rapports $m/z = 2, 15, 16, 17, 27$ et 44 . Ainsi, nous avons proposé le dihydrogène ($m/z=2$), des composés aliphatiques (méthane ($m/z=15$ et 16) et éthylène ($m/z=27$), bien que ce rapport m/z peut aussi être attribué à l'éthane), ainsi que des amines (ammoniac ($m/z=17$), bien que la détection peut être altérée par la présence de CO_2 voire des traces d'humidité, et diméthylamine ($m/z=44$, non présent pour l'AHPCS)). Toutefois, on peut aussi attribuer certains de ces rapports m/z au propylène ($m/z = 44$) voire à des méthylsilanes ($m/z = 44$) [1,18,19] ce qui démontre la difficulté d'interpréter les courbes obtenues. Bien que ces mesures couplées avec les courbes

de perte de masse permettent de séquencer la pyrolyse en plusieurs étapes, on voit que les réarrangements structuraux impliquant une libération importante de molécules des polymères ont lieu à températures intermédiaires entre 200 et 700°C. Ces réarrangements sont dus aux nombreuses réactions de condensation (ex. $Ti-N(CH_3)-CH_3 + H-Si \rightarrow Ti-N(CH_3)-Si + CH_4$) et radicalaires (ex. $Si-H \rightarrow Si^\cdot + H^\cdot$ et $Si-CH_2CH_2CH_3 \rightarrow Si-CH_2CH_2^\cdot + \cdot CH_3$; $\cdot CH_3 + H^\cdot \rightarrow CH_4$) qui se produisent au sein du polymère [3]. Alors que peu de molécules sont identifiables en-dessous de 200°C (rendant compte d'une perte de masse limitée comme confirmé par ATG), seul le dihydrogène ($m/z=2$) est identifié au-dessus de 700°C. Les dernières recombinaisons, et notamment la rupture des dernières liaisons Si-H, semblent être l'origine de ce dégagement gazeux ($Si-H + Si-H \rightarrow Si-Si + H_2$) [19].

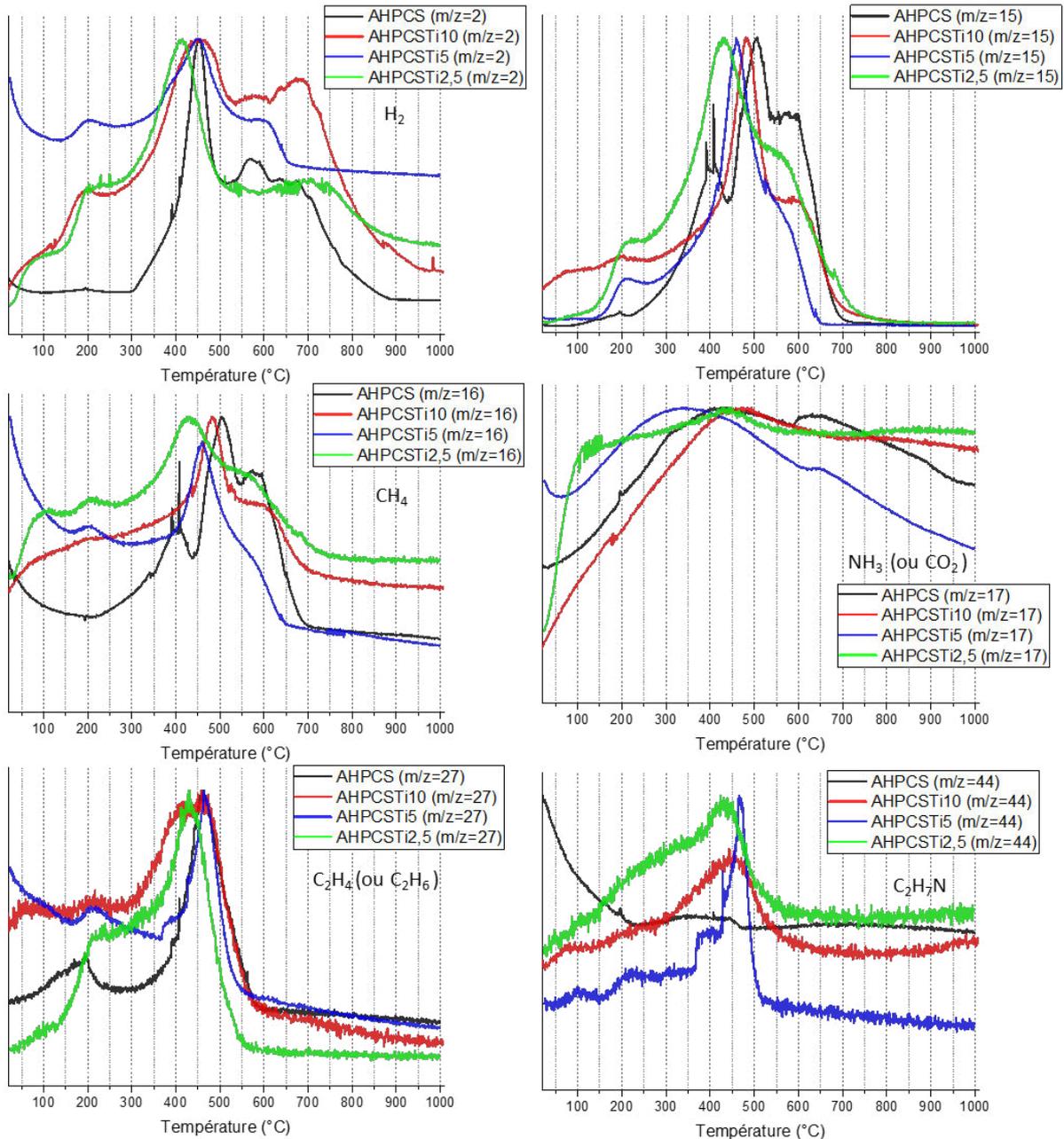


Figure III-7 : Courbes d'évolution des molécules chargées identifiées par spectrométrie de masse au cours des ATG des polymères AHPCS et des polymères AHCSTIX (X = 2,5, 5, 10)

Les expériences précédentes permettent d'avoir une bonne vue d'ensemble des différences de comportement thermique entre les échantillons. En outre, cela confirme le rôle du titane dans la réduction de la mobilité de la chaîne de l'AHCSTI jusqu'à un certain rapport atomique Si/Ti = 5 en-dessous duquel le degré de réticulation n'évolue plus alors que la proportion de groupements de fin de chaîne à base de Ti augmente. Cependant, seules des spéculations peuvent être faites à ce stade sur les mécanismes régissant la conversion du polymère en céramique. Dans ce contexte, des analyses spectroscopiques dites *ex-situ* (IRTF et RMN à l'état solide) d'intermédiaires isolés au cours de la pyrolyse ont été réalisées pour en savoir

plus sur la chimie impliquée derrière chaque étape liée à la conversion polymère-céramique et pour définir les paramètres de procédure de pyrolyse. Ceci est discuté en détails ci-dessous.

II.2.2. Spectroscopie IRTF et RMN à l'état solide des intermédiaires de pyrolyse

Des traitements thermiques de l'**AHPCSTi5** ont été réalisées à 200°C (**AHPCSTi5_2**), 450°C (**AHPCSTi5_4**), 700°C (**AHPCSTi5_7**) et 1000°C (**AHPCSTi5_10**) sous argon avec un palier de 2h à chaque température afin d'analyser les produits issus de ces pyrolyses par spectroscopie infrarouge (IRTF) (Figure III-8) et RMN à l'état solide (Figure III-9 Figure III-10). Les intermédiaires de pyrolyse sont dénotés **AHPCSTi5_T** (T étant le premier chiffre de la température à laquelle l'échantillon a été exposé : T = 2 pour 200°C et 10 pour 1000°C).

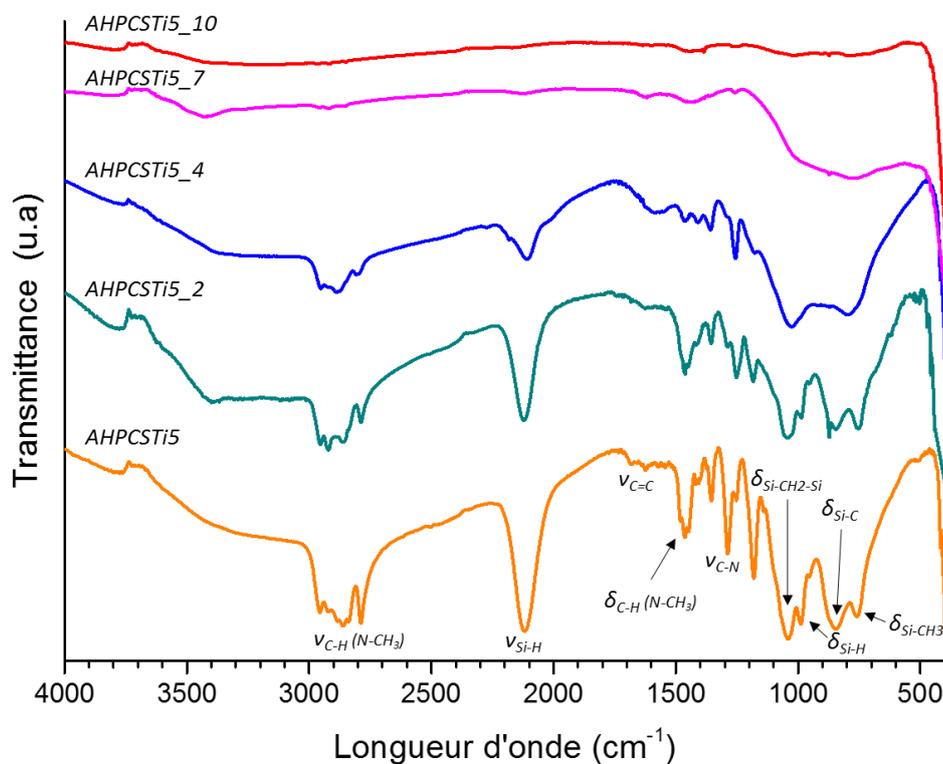


Figure III-8 : Spectres IRTF des intermédiaires de pyrolyse dérivés de l'**AHPCSTi5** et isolés entre 200 et 1000°C

Comme attendu, il est observé une disparition progressive de l'ensemble des bandes impliquant une liaison avec l'hydrogène avec l'élévation de la température de pyrolyse comme les bandes relatives aux liaisons C-H dans les groupements CH_2 , CH_3 et NCH_3 (δ_{C-H} entre 2700 cm^{-1} et 3000 cm^{-1}), et $-CH_3$ ($\delta_{N-CH_3} = 1475\text{ cm}^{-1}$) et $Si-H$ ($\nu_{Si-H} = 2100\text{ cm}^{-1}$). Ces observations convergent avec celles faites sur l'évolution des gaz par spectrométrie de masse puisque cette disparition est à relier avec le dégagement d'hydrogène, d'alcane et d'amines des polymères. Peu de variations structurales sont observées en dessous de 200°C (**AHPCSTi5_2**) et au-dessus de 700°C (**AHPCSTi5_7**) ce qui confirme la bonne stabilité des polymères à basse température et la formation d'un réseau céramique (probablement entouré

d'hydrogène) à 700°C . Dans les spectres des composés **AHPCSTi5_7** et **AHPCSTi5_10**, les signaux deviennent très larges dans la région des nombres d'onde $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, indiquant la formation d'un réseau de céramique amorphe. Les spectres ne présentent que des bandes de vibration typiques du SiC à environ 790 cm^{-1} .

La spectroscopie RMN multinucléaire à l'état solide est un autre outil extrêmement utile pour étudier les réarrangements structuraux des intermédiaires de pyrolyse à l'échelle atomique lors de la transformation du polymère en céramique, en sondant l'environnement local des différents noyaux actifs en RMN. Pour compléter cette étude, nous proposons donc une description détaillée des modifications structurales intervenant dans les échantillons **AHPCSTi5_2**, **AHPCSTi5_4**, **AHPCSTi5_7** et **AHPCSTi5_10** par RMN à l'état solide autour des noyaux ^{13}C et ^{29}Si (Figure III-9). Les spectres ^{13}C ont été enregistrés en utilisant la technique CP (polarisation croisée) pour améliorer le rapport signal sur bruit des spectres. Cependant, le manque de protons dans les échantillons traités thermiquement au-delà de 700°C a empêché l'utilisation de cette technologie.

La RMN à l'état solide confirme la faible évolution structurale du polymère **AHPCSTi5** en-dessous de 200°C (**AHPCSTi5_2**) puisque les signaux relatifs aux environnements autour du carbone et du silicium sont identiques. En particulier, les spectres RMN MAS ^{29}Si montrent deux signaux principaux à environ -4 ppm et -10 ppm attribués aux environnements SiN_2C_2 et SiHC_3 , respectivement. Ils sont entourés de trois autres contributions (SiNC_3 , SiHNC_2 et SiH_2C_2). Comme l'a suggéré la spectrométrie de masse, l'évolution structurale associée à une libération de gaz de pyrolyse est significative à température intermédiaire entre 200 et 700°C . Le spectre RMN ^{13}C de l'échantillon **AHPCSTi5_4** montre une forte disparition des environnements $-\text{NCH}_3$ et la formation d'unités $-\text{C}-\text{C}-$ alors que le spectre RMN ^{29}Si de ce même échantillon montre un enrichissement en azote du silicium et tend vers des environnements azotés de type SiNC_3 et SiN_2C_2 associés à une diminution notable des signaux relatifs aux environnements contenant de l'hydrogène. Ceci confirme la formation de liaison $-\text{Si}-\text{N}-$ dans le matériau qui évolue d'un polymère vers une céramique. Ces observations sont confirmées dans les spectres des échantillons **AHPCSTi5_7** et **AHPCSTi5_10** : alors qu'il apparaît clairement un signal attribué à la formation de carbone sp^2 dans le matériau (Figure III-9a), les traitements thermiques à 700°C (**AHPCSTi5_7**) et 1000°C (**AHPCSTi5_10**) modifient les spectres RMN ^{29}Si puisqu'on identifie un signal très large indiquant le caractère amorphe de la céramique constituées d'environnements $\text{SiC}_x\text{N}_{4-x}$ ($0 \leq x \leq 4$).

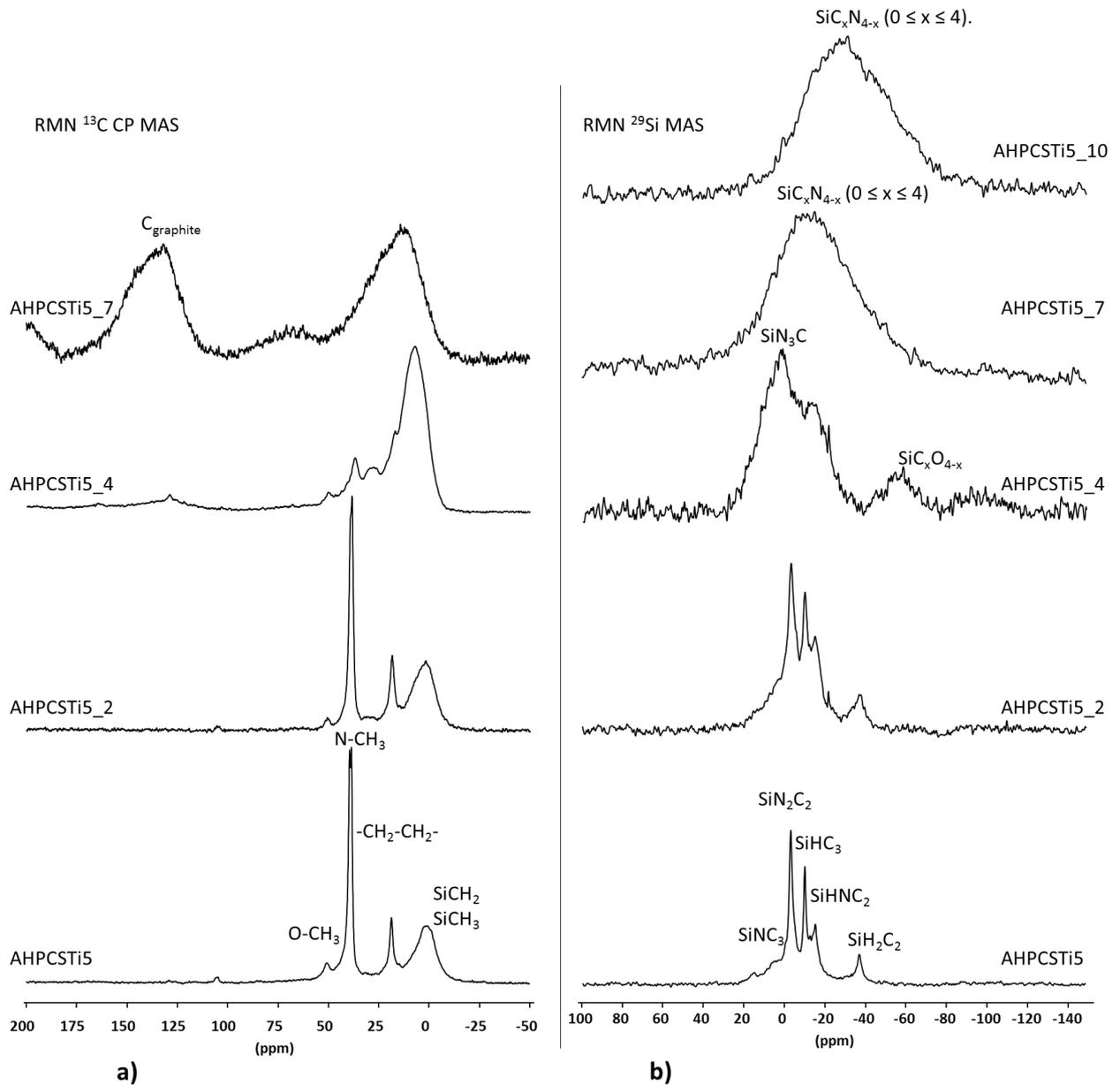


Figure III-9 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone ^{13}C (a) et silicium ^{29}Si (b) des intermédiaires de pyrolyse dérivés de l'**AHPCSTi5** et isolés entre 200 et 1000°C

Si on analyse l'effet du rapport atomique Si/Ti sur les spectres RMN ^{29}Si (Figure III-10) de tous les échantillons préparés à 1000°C, on voit clairement que les proportions initiales de réactifs chimiques, TDMATi et AHPCS, influent directement sur l'environnement proche du silicium après pyrolyse à 1000°C : on passe d'un environnement SiC_4 dans l'**AHPCSTi10_10** à un environnement SiN_4 dans l'**AHPCSTi2.5_10**. Cette observation confirme les réarrangements structuraux précédemment identifiés : alors que l'AHPCS est un précurseur de SiC , il semble qu'il y ait majoritairement des réactions radicalaires qui provoquent la rupture des liaisons Si-C pour former des liaisons Si-N à faible rapport atomique Si/Ti. Il est ainsi possible de contrôler

l'environnement autour du silicium, et probablement la teneur en azote et carbone des matériaux, en fixant le rapport atomique Si/Ti en amont au niveau du polymère.

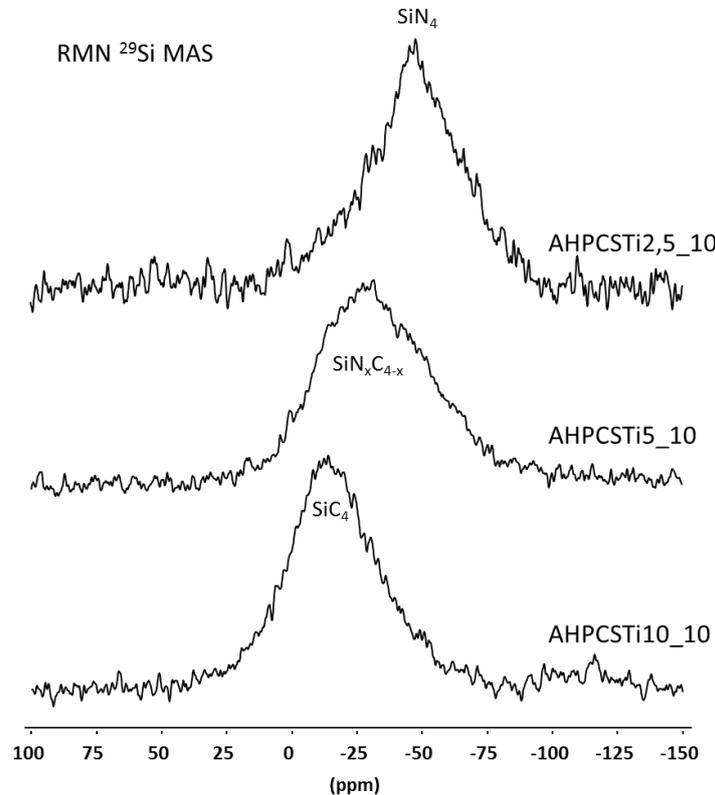


Figure III-10 : Spectres RMN solide autour du noyau silicium (^{29}Si) des céramiques dérivées d'**AHPCSTiX** ($X = 2,5, 5, 10$) après pyrolyse à $1000^\circ C$ sous argon

Tenant compte des résultats de spectroscopie, on peut donc affirmer qu'une céramique amorphe base SiC_xN_{4-x} ($0 \leq x \leq 4$) se forme après pyrolyse à $1000^\circ C$ des polymères et que celle-ci s'enrichit en azote (x diminue) avec la diminution du rapport Si/Ti. Il faut préciser que nous avons réalisé de la RMN autour du titane. Il s'agit d'un noyau assez compliqué car on enregistre systématiquement deux isotopes en même temps, le Ti-47 et le Ti-49 puisqu'ils ont des fréquences de résonance très proches. De plus, ce sont des noyaux quadripolaires donc il y a un élargissement de signal non négligeable. Enfin, il y a souvent des couplages avec les électrons (les matériaux étant conducteurs) qui sont aussi une source d'élargissement. Les spectres sont par conséquent très larges ce qui ne nous a pas permis de les enregistrer dans des bonnes conditions pour le manuscrit. Toutefois, cela indique que nous sommes aussi en présence d'une phase à base de titane avec un environnement azote et carbone dans les matériaux préparés à $1000^\circ C$.

La composition de ces céramiques est contrôlée par le rapport atomique Si/Ti fixé dans le polymère. Les teneurs en azote et carbone des matériaux préparés à $1000^\circ C$ ont été mesurées. Cette étude est complétée par une caractérisation structurale par diffraction des

rayons X, spectroscopie Raman et mesure des masses volumiques dans la suite de cette partie.

II.2.3. Caractérisation des céramiques obtenues après pyrolyse à 1000°C

Afin de déterminer la composition des céramiques préparées à 1000°C, une analyse élémentaire de ces poudres céramiques a été effectuée en première approximation par Microscopie Électronique à Balayage et Analyse Dispersive en Énergie (MEB-EDX). Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 pointées de composition par EDX (Tableau III-1). La céramique issue de la pyrolyse de l'AHPCS à 1000°C est nommée AHPCS_10.

Tableau III-1 : Analyse élémentaire par MEB-EDX des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon

| Échantillons | Ti (m%) | Si (m%) | C (m%) | N (m%) | O (m%) | Si/Ti |
|---------------|---------|---------|--------|--------|--------|-------|
| AHPCS_10 | 0 | 56 | 40 | 0 | 4 | |
| AHPCSTi10_10 | 9 | 44 | 35 | 6 | 6 | 8,3 |
| AHPCSTi5_10 | 16 | 37 | 27 | 12 | 7 | 3,9 |
| AHPCSTi2.5_10 | 24 | 31 | 25 | 15 | 5 | 2,2 |

Les analyses EDX confirment bien la présence d'azote dans les polymères modifiés par du titane et mettent en évidence une teneur en titane qui augmente logiquement avec la diminution du rapport atomique Si/Ti. Concernant ce dernier, il diminue logiquement entre **AHPCSTi10_10** et **AHPCSTi2.5_10** et il existe même un faible écart entre le rapport Si/Ti fixé dans les polymères et celui calculé dans les céramiques. Cela démontre que l'évaporation de silanes est très limitée durant la pyrolyse (alors qu'elle s'observe régulièrement avec l'AHPCS) confirmant ainsi l'augmentation du degré de réticulation des polymères avec l'introduction de titane. La teneur en carbone diminue (et la teneur en azote augmente) avec la diminution du rapport atomique Si/Ti ce qui tend à former des environnements SiN_4 comme identifié par RMN. Toutefois, l'EDX reste une technique peu fiable sur les éléments légers tels que le carbone, l'azote et l'oxygène. Nous avons donc procédé à des mesures des teneurs en azote, oxygène, hydrogène et carbone des céramiques à l'aide d'un analyseur de gaz de combustion (Tableau III-2) alors que les teneurs en Si et Ti ont été réalisées par ICP-OES sur l'échantillon **AHPCSTi5_10**.

Les valeurs tirées de ces analyses complémentaires suivent la tendance générale observée avec l'EDX : Le taux de carbone diminue quand celui d'azote augmente avec la diminution du rapport atomique Si/Ti bien que l'on note une différence nette dans le dosage du carbone par rapport à l'EDX qui ne varie que très peu d'un échantillon à l'autre. La teneur en oxygène est

plus faible en général et n'augmente que très peu par rapport à la teneur en oxygène de la céramique dérivée de l'AHPCS. Cet oxygène vient par conséquent du précurseur AHPCS et montre le bon contrôle de la synthèse des polymères. On note enfin la présence d'hydrogène résiduel ce qui tend à montrer que la conversion des polymères en céramiques n'est pas achevée à 1000°C.

Tableau III-2 : Analyse élémentaire par analyseur NOH et ICP des céramiques dérivées des polymères AHPCS et **AHPCSTiX** (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon

| | Ti (m%) | Si (m%) | C (m%) | N (m%) | O (m%) | H (m%) | Si/Ti |
|----------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| AHPCS_10 | 0 | 56,1 | 34,8 | 0 | 3,4 | 0,9 | |
| AHPCSTi5_10 | 15,0 | 33,8 | 32,9 | 14,0 | 3,5 | 0,4 | 3,9 |
| AHPCSTi2.5_10 | * | * | 32,7 | 17,7 | 4,4 | 0,2 | |

*Valeurs non déterminées

Le rapport Si/Ti calculé pour l'échantillon **AHPCSTi5_10** de formule chimique $Si_{1,0}Ti_{0,3}C_{2,3}N_{0,8}H_{0,3}O_{0,2}$ est de 3,9 confirmant les données EDX et la discussion qui s'en suivait. A titre de comparaison, la formule chimique déterminée pour l'échantillon AHPCS_10 est $Si_{1,0}C_{1,5}H_{0,5}O_{0,1}$. Il semble que la teneur en carbone libre soit assez sensiblement augmentée dans les matériaux contenant du titane. On peut donc conclure que la céramique élaborée à 1000°C est composée de carbone libre type sp^2 , d'une phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) et d'une phase de type SiC_yN_{4-y} ($0 \leq y \leq 4$) dont la composition en carbone et azote et la fraction massique en TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) sont contrôlées par le rapport atomique Si/Ti fixé dans le polymère. Pour confirmer cela, la structure des poudres céramiques obtenues a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et par spectrométrie Raman (Figure III-11).

Les larges pics de diffraction confirment bien que les céramiques formées à 1000°C sont très peu cristallisées. Dans l'échantillon AHPCS_10 ($2\theta = 36^\circ, 61^\circ$ et 72°), ces pics correspondent à la phase 3C (β -SiC), (Fiche PDF : 00-029-1129) [3]. Les pics de diffraction apparaissent encore plus diffus sur les diffractogrammes des échantillons modifiés par du titane et semblent même se décaler vers de plus hauts degrés. La position de ces pics rend compte de la présence d'une phase à base de carbure de titane (TiC) et/ou nitrure de titane (TiN) et pourrait plus particulièrement témoigner de la formation d'une phase de carbonitrure de titane $TiC_{0,3}N_{0,7}$ (Fiche PDF : 00-042-1488) à $2\theta \sim 42^\circ$ (200) et à $2\theta \sim 75^\circ$ (311). Étant donné la difficulté d'attribuer précisément une phase à ces pics en raison de leur grande largeur, nous indiquerons TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) qui désigne la solution solide complète existante entre TiN (Fiche PDF 00-038-1420) et TiC (Fiche PDF : 00-032-1383) [20]. Il existe une infinité de

possibilité de composition de type TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) avec une interchangeabilité totale et continue des deux non-métaux.

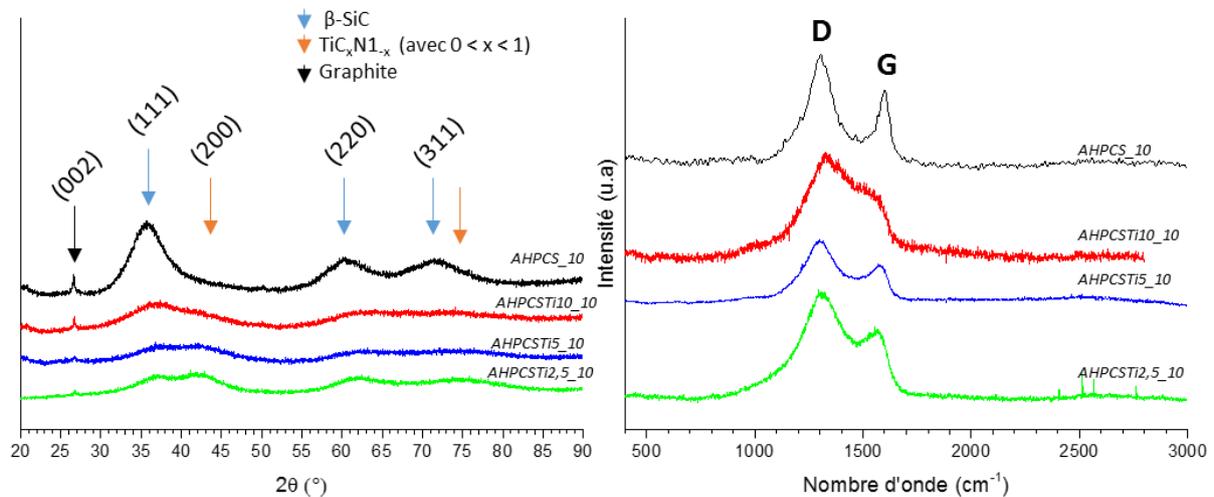


Figure III-11 : Diffractogrammes RX et spectres Raman des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon

Le pic (002) à $2\theta \sim 26^\circ$ est caractéristique du carbone sp^2 . Sa position rend compte d'une distance inter-planaire importante et donc d'une phase turbostratique. Il tend à diminuer en intensité avec l'augmentation du rapport atomique Si/Ti. Ce carbone libre est confirmé par la présence des bandes D induites par les défauts (provenant du mode A_{1g}) et G (résultant du mode d'étirement E_{2g}) du carbone dans les spectres Raman de ces mêmes échantillons à 1355 et 1590 cm^{-1} , respectivement. La présence de carbone libre et la nature amorphe des céramiques sont confirmées de nouveau à travers les mesures de masse volumique par pycnométrie He effectuées sur ces matériaux (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Masse volumique des céramiques dérivées des polymères AHPCS et AHPCSTiX (X = 2,5, 5, 10) après pyrolyse à 1000°C sous argon

| | Masse volumique (g/cm ³) |
|---------------|--------------------------------------|
| AHPCS_10 | 2,40 |
| AHPCSTi10_10 | 2,26 |
| AHPCSTi5_10 | 2,31 |
| AHPCSTi2.5_10 | 2,38 |

Toutes les céramiques ont une masse volumique nettement inférieure au SiC ($3,21\text{ g/cm}^3$), à Si_3N_4 ($3,17\text{ g/cm}^3$), à TiN ($5,4\text{ g/cm}^3$) et à TiC ($4,93\text{ g/cm}^3$). Cette masse volumique augmente avec la diminution du rapport atomique Si/Ti ce qui confirme une augmentation de la teneur en TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) dans les céramiques. Par contre, elles restent systématiquement

inférieures à celle de l'échantillon AHPCS_10 ce qui tend à confirmer que les céramiques modifiées par du titane retiennent une plus forte quantité de carbone libre.

La partie suivante est consacrée à l'évolution de la nano/microstructure de ces céramiques amorphes lors de traitements thermiques à plus haute température (1000-1800°C). Les résultats issus de plusieurs techniques complémentaires, à savoir les ATG haute température (ATG-HT), la DRX, la spectroscopie Raman et la microscopie électronique à transmission (MET) sont présentés et discutés. Nous avons également réalisé des mesures EDX et de dosage N et O.

II.3. Vers des nanocomposites TiC/SiC (1000°C→1800°C)

II.3.1. Stabilité thermique par ATG à haute température (ATG-HT)

Le comportement thermique des céramiques obtenues à 1000°C et étudiées précédemment a été suivi par ATG à haute température (ATG-HT) jusqu'à 1800°C sous argon (Figure III-12).

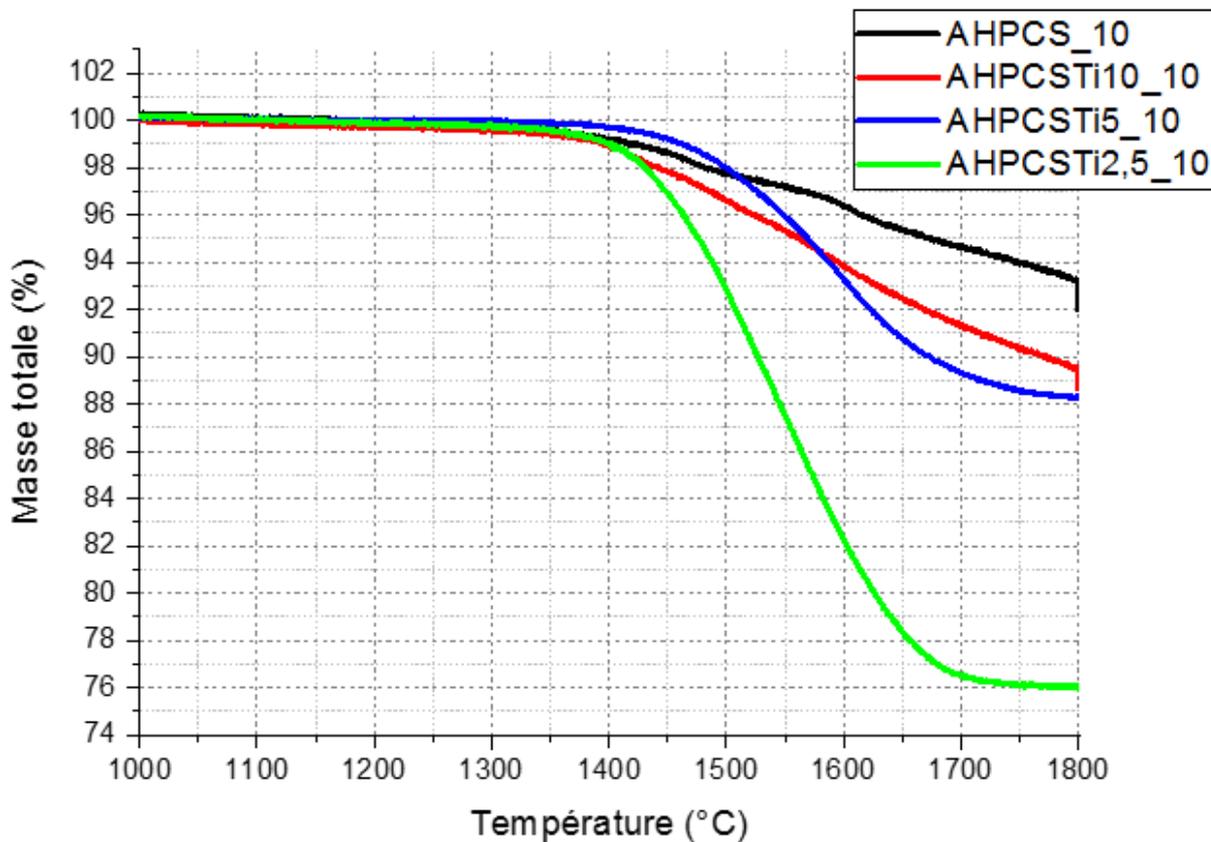


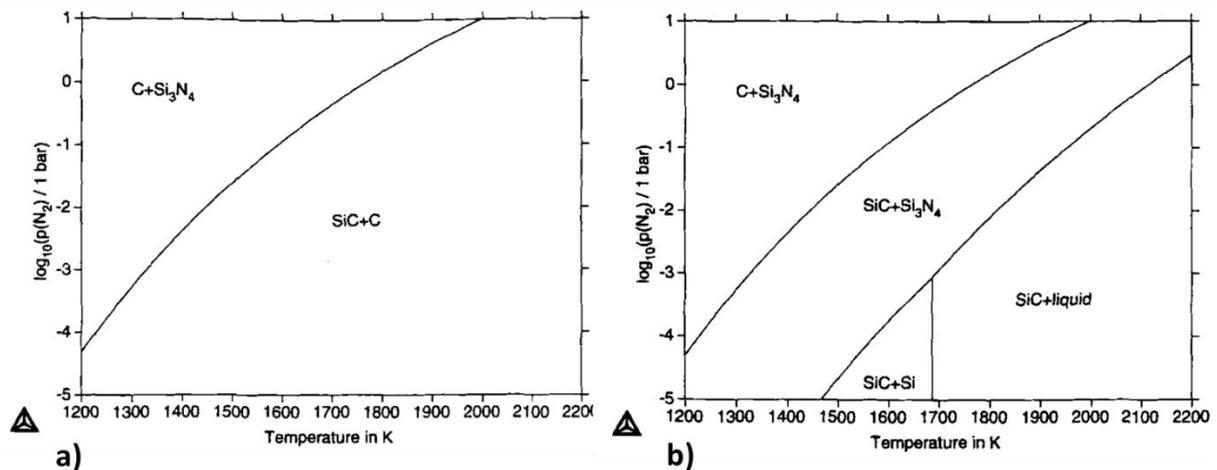
Figure III-12 : Courbes ATG-HT des échantillons AHPCS_10 et AHCSTiX_10 (X = 2,5, 5, 10)

D'après les courbes ATG-HT enregistrées, on peut considérer que toutes les céramiques préparées à 1000°C sont stables jusqu'à 1400°C ; température à partir de laquelle une perte de masse en une étape et continue jusqu'à 1800°C est identifiée. Cette perte de masse

dépend du rapport Si/Ti fixé à l'échelle du polymère puisque la perte de masse mesurée à 1800°C augmente avec la quantité de titane incorporé dans la structure de la céramique.

La perte de masse observée sur l'AHPCS_10 peut être attribuée à l'évolution d'espèces gazeuses contenant de l'oxygène, telles que CO et SiO [16,21–22]. Ce dernier réagit facilement avec le carbone libre pour former du SiC stœchiométrique par des réactions de carbo-réduction à une température plus élevée, impliquant du CO. Étant donné une teneur proche en oxygène, ces réactions sont aussi à l'origine de la décomposition des céramiques modifiées par Ti au-dessus de 1400°C. Cependant, elles sont minoritaires. Pour ces céramiques, des phases nitrures ou carbonitrures ont été identifiées par RMN solide et DRX et elles contiennent une teneur en carbone libre assez importante comme discuté précédemment. La RMN solide ^{29}Si a même montré que l'environnement autour de Si était principalement composé d'azote pour le rapport atomique Si/Ti=2.5 dans les céramiques formées à 1000°C.

Seifert *et al.* ont étudié le système ternaire Si-C-N fait de 4 phases: SiC, Si_3N_4 , graphite et Si [23]. A partir de ce système, les auteurs ont défini des diagrammes de phase à deux dimensions selon le rapport C/Si (Figure III-13).



Étant donné que nous travaillons sous argon et que nous sommes plutôt dans les conditions du diagramme a) ($C/Si > 1$), on peut voir que la phase Si_3N_4 , en présence de carbone, n'est pas stable dans le domaine de température auquel nous travaillons. On peut ainsi comprendre que la carboréduction de Si_3N_4 ($Si_3N_4 + 3C \rightarrow 3SiC + 2N_2$) est l'une des réactions de décomposition guidant le comportement haute température des céramiques modifiées par du titane. Comme la présence de carbone libre (C) et d'environnements ' SiN_4 ' augmentent avec la diminution du rapport Si/Ti, cette réaction induit un départ d'azote qui tend donc à augmenter avec la diminution du rapport Si/Ti. Par conséquent la perte de masse des céramiques testées

à haute température augmente de AHPCS_10 (pas d'environnements 'SiN₄') à **AHPCSTi2.5_10** (environnements 'SiN₄' majoritaire). Par ailleurs, on ne peut pas omettre la réaction de carbo-réduction des phases de nitrures voire carbonitrures de titane (ex. $2TiN + 2C \rightarrow 2TiC + N_2$) ainsi que la décomposition de Si₃N₄ en ses éléments ($Si_3N_4 \rightarrow 3Si + 2N_2$) qui libèrent des produits gazeux tels que N₂. Ces réactions doivent donc conduire à la formation de SiC et TiC. Afin de confirmer la formation de ces phases, nous avons suivi l'évolution structurale ainsi que celle de l'environnement chimique autour de Si d'intermédiaires de pyrolyse isolés entre 1000 et 1800°C. Les résultats sont présentés et discutés ci-dessous.

II.3.2. Caractérisation microstructurale des matériaux isolés entre 1000 et 1800°C

L'évolution de la structure proche autour du silicium par RMN solide ²⁹Si des intermédiaires de pyrolyse isolés à 1400 et 1800°C et dérivés de l'échantillon **AHPCSTi5_10** est présentée sur la Figure III-14.

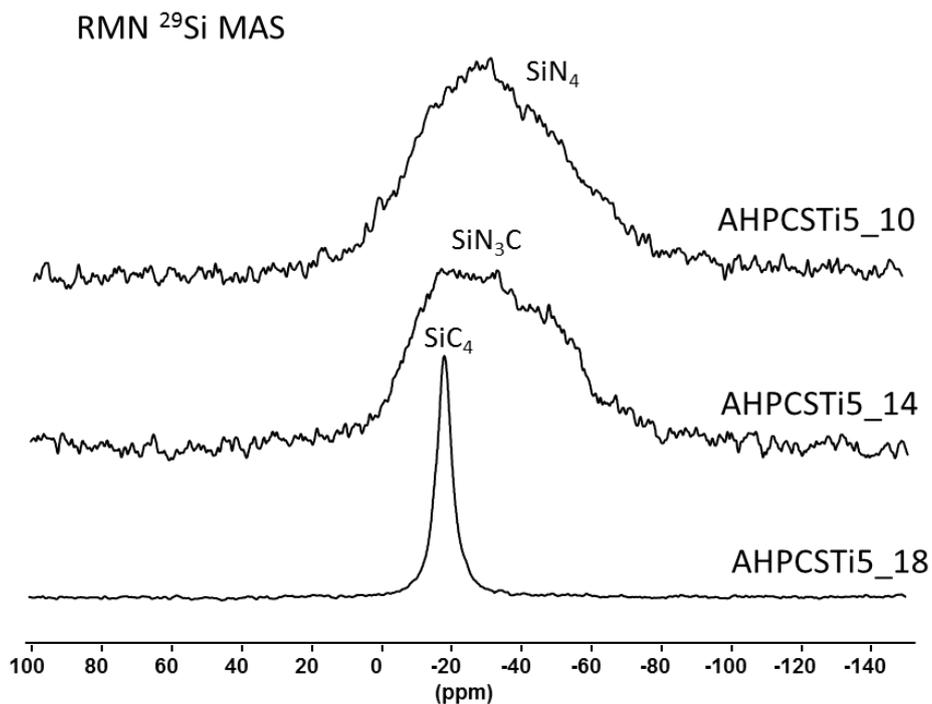


Figure III-14 : Spectres RMN solide du ²⁹Si des échantillons AHPCSTi5_T (T = 10, 14, 18)

La RMN solide ²⁹Si confirme les données ATG-HT et les discussions des résultats : l'environnement autour du Si de l'échantillon **AHPCSTi5_10** n'évolue pas (ou très peu) après traitement thermique à 1400°C (**AHPCSTi5_14**) confirmant la stabilité des céramiques jusqu'à 1400°C sous argon. Au-dessus de cette température, l'environnement autour du Si se détérioré et les unités **SiC₄** sont les seules identifiées après traitement thermique à 1800°C (**AHPCSTi5_18**) en raison des réactions de carbo-réduction de la phase Si₃N₄ ($Si_3N_4 + 3C \rightarrow 3SiC + 2N_2$) [14] proposées pour expliquer la perte de masse des échantillons identifiée en

ATG-HT. Pour compléter cette étude, des intermédiaires isolés tous les 100°C entre 1400 et 1800°C ont été caractérisés par DRX (Figure III-15, Figure III-16, Figure III-17 & Figure III-18) et spectroscopie Raman (Figure III-19).

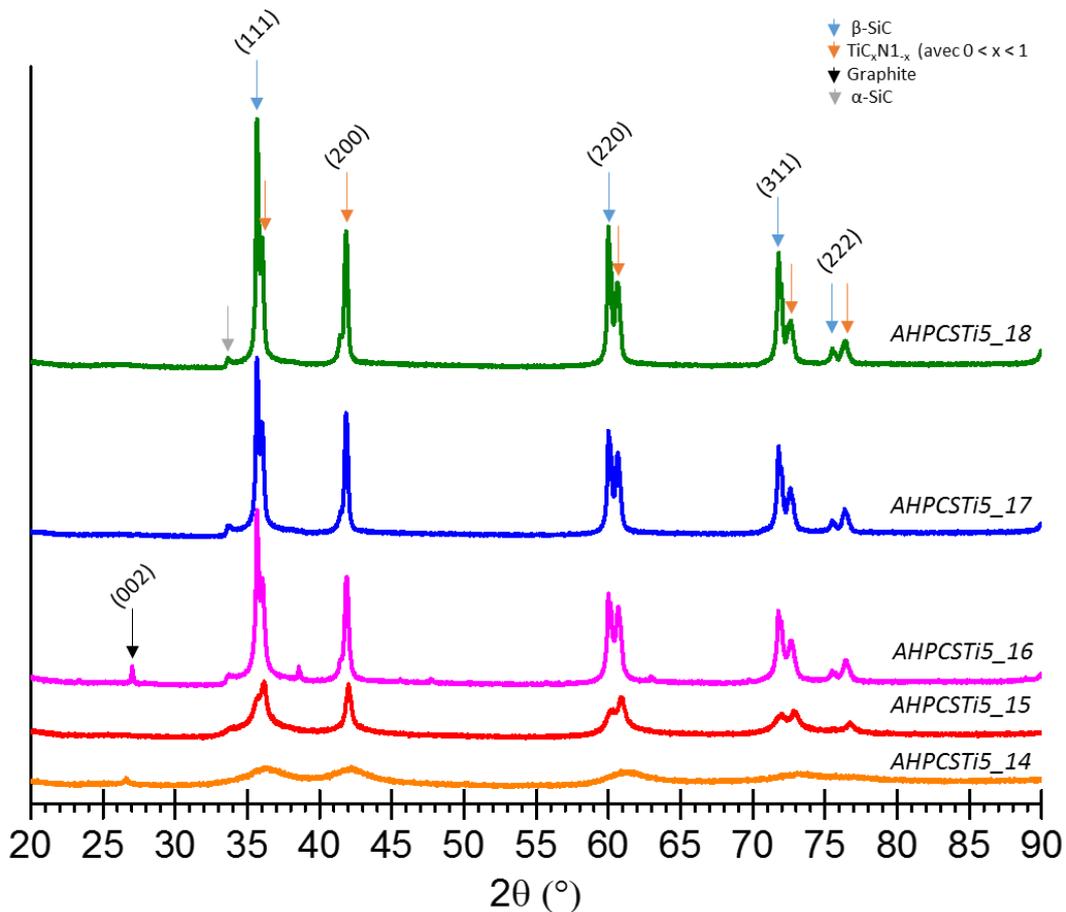


Figure III-15 : Diffractogrammes RX des échantillons **AHCSTi5_T** ($T = 10, 14, 15, 16, 17, 18$)

L'augmentation de la température à 1400°C (**AHCSTi5_14**) permet de distinguer un peu plus précisément les pics de diffraction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) mais il faut atteindre une température de pyrolyse de 1500°C (**AHCSTi5_15**) pour révéler les pics de diffraction des phases β -SiC à $2\theta = 35,7^\circ$ (111), $60,1^\circ$ (220), et $71,9^\circ$ (311) et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) à $2\theta = 36,0^\circ$ (111), $41,9^\circ$ (200) $60,9^\circ$ (220), $73,0^\circ$ (311) et $76,8^\circ$ (222). Comme la RMN ^{29}Si identifiait des environnements azotés autour de Si dans l'échantillon **AHCSTi5_14**, on pourrait attribuer certains des pics de diffraction à $2\theta = 36^\circ$ (210) et 41° (201) à la phase β - Si_3N_4 (Fiche PDF : 00-033-1160) bien que sa décomposition soit sans doute bien avancée à 1500°C. A 1600°C (**AHCSTi5_16**) et 1700°C (**AHCSTi5_17**), deux phases supplémentaires sont également visibles : le pic à $2\theta \sim 26^\circ$ attribué aux plans (002) du carbone sp^2 et le pic à $2\theta = 34^\circ$ (101) et $2\theta = 38^\circ$ (103) de la phase α -SiC (ici 4H, Fiche PDF : 00-022-1317). Il s'agit de l'un des polytypes hexagonaux du SiC, formé uniquement à hautes températures. Après traitement thermique à 1800°C (**AHCSTi5_18**), deux phases cristallines

majoritaires sont observées: β -SiC (3C) et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$). Ces phases possèdent le même système cristallin cubique. Les positions de leurs pics caractéristiques des mêmes plans cristallins sont donc proches et mêmes parfois confondues aux basses valeurs d'angles. Afin de se rendre compte de la difficulté de définir précisément la nature de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$), nous avons zoomé la zone 2θ située entre $41,2$ et $42,6^\circ$ et définissant le pic (200) de cette phase (Figure III-16). On peut ainsi suivre l'évolution de la position du pic (200) en fonction de la température de traitements thermiques. Les positions théoriques de ce pic pour les phases TiN (Fiche PDF : 00-038-1420) et TiC (Fiche PDF : 00-032-1383) sont indiquées.

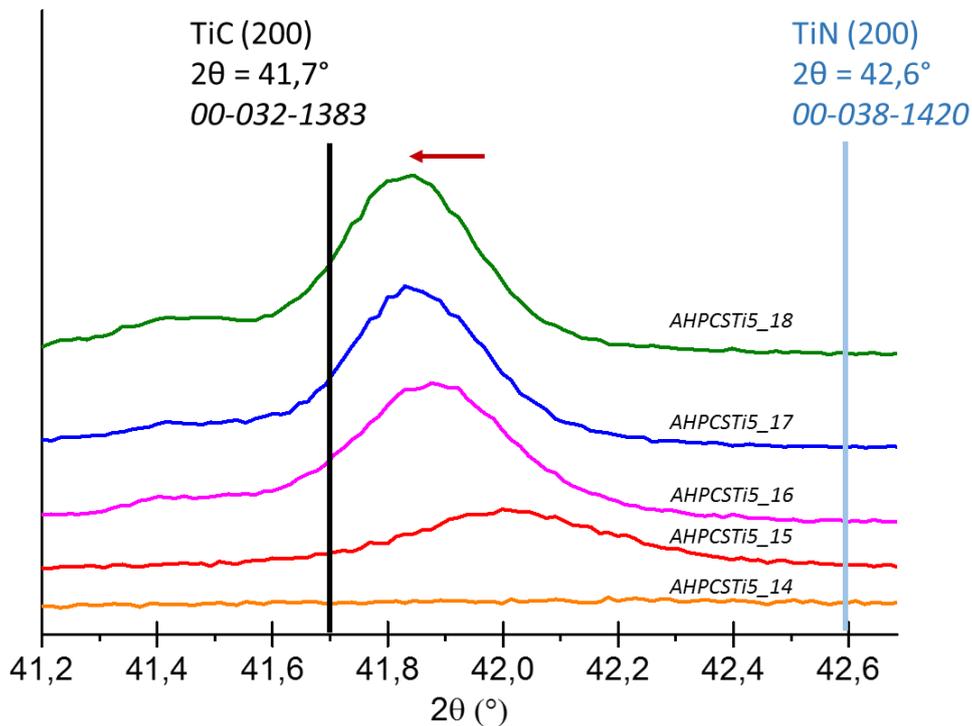


Figure III-16 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons AHCSTi5_T (T = 14, 15, 16, 17, 18)

L'évolution du paramètre de maille a est linéaire et est régit par la loi de Vegard [24] de type $a(TiC_xN_{1-x}) = (1-x)a_{TiN} + xa_{TiC}$. La position du pic (200) est caractéristique de cette variation (Figure III-16). Quantitativement, d'après la loi de Vegard, une solution solide $TiC_{0,67}N_{0,33}$ est obtenue à $1500^\circ C$ (AHCSTi5_15) et celle-ci évolue vers une solution solide $TiC_{0,87}N_{0,13}$ à $1800^\circ C$ (AHCSTi5_18) avec par conséquent un départ de diazote (N_2) dû à des réactions de carbo-réduction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) qui contribuent donc également (en plus du départ de diazote lié à la carbo-réduction de Si_3N_4) à l'importante perte de masse observée en ATG-HT pour ces matériaux. On peut donc affirmer que nous obtenons un composite composé d'une phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) riche en azote distribuée dans une matrice

amorphe SiC_yN_{4-y} ($0 \leq y \leq 4$) qu'on nommera Si(N)C (dont l'environnement en azote augmente avec la diminution du rapport Si/Ti) après pyrolyse à 1400°C. Celle-ci évolue progressivement vers un composite à matrice β -SiC dans laquelle la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) se délite en azote pour tendre vers un composite TiC/SiC avec une faible teneur en azote (liée à Ti) d'après la DRX.

Nous avons ensuite comparé les diffractogrammes RX des échantillons obtenus à 1800°C en fonction du rapport atomique Si/Ti (Figure III-17). On note que les phases en présence après traitement thermique à 1800°C sont identiques pour l'ensemble des trois échantillons, à savoir un composite TiC (avec une faible teneur en azote)/SiC. Quand on compare les trois clichés de diffraction, on constate la diminution du rapport des intensités intégrales (= surface nette des pics) des pics relatifs au SiC par rapport aux pics de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) - visible principalement sur les deux pics à $2\theta \sim 60^\circ$ - avec la diminution du rapport Si/Ti ce qui rend bien compte d'une augmentation de la proportion de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) dans le matériau.

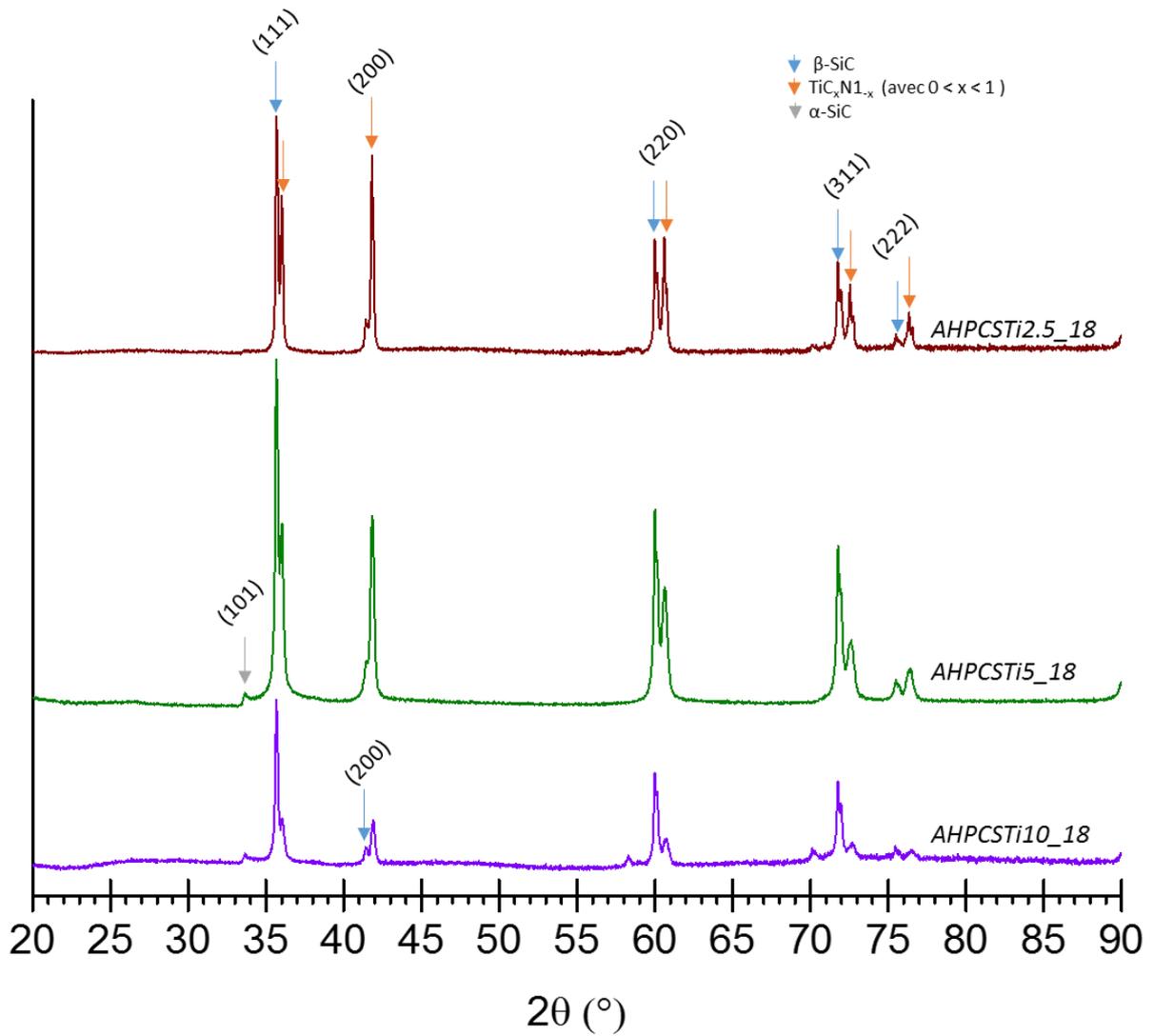


Figure III-17 : Diffractogrammes RX des céramiques AHPCSTi_X_18 (X = 2.5, 5 et 10)

Nous avons représenté sur la Figure III-18, l'évolution de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 < x < 1$) en fonction du rapport Si/Ti en indiquant les positions théoriques de ce pic pour les phases TiN et TiC.

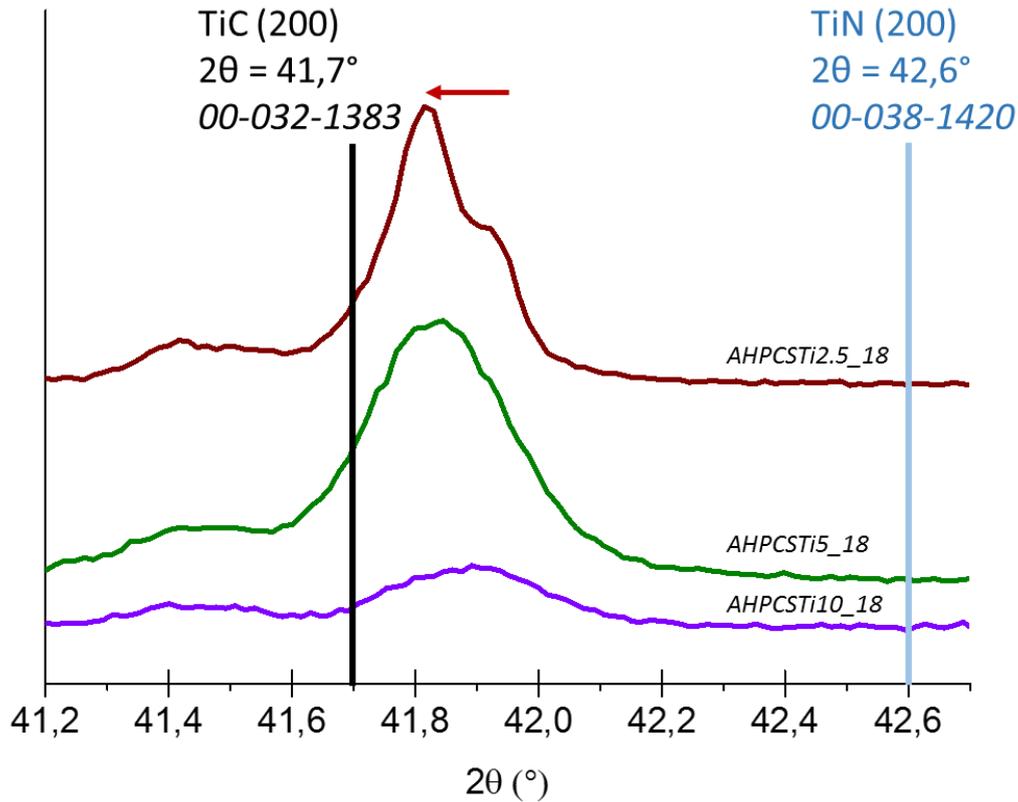


Figure III-18 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons **AHCSTi5-X_18** ($X = 2.5, 5$ et 10)

Il apparaît que les proportions de quantités de réactifs à l'étape de synthèse, ont un impact jusqu'à la composition de la phase cristalline TiC_xN_{1-x} (avec $0 < x < 1$) à 1800°C. L'incorporation croissante de titane, et donc d'azote, dans la structure du polymère précurseur favorise la carboréduction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$). Par ailleurs, il semble que l'augmentation de la teneur en titane favorise la cristallisation des deux phases, β -SiC et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) (Tableau III-4).

Tableau III-4 : Tailles de cristallites SiC et TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) dans les échantillons **AHCSTi5-X_18** ($X = 2.5, 5$ et 10)

| | Taille de cristallites (β -SiC ; (220)) (nm) | Taille de cristallites (TiC_xN_{1-x} ; (220)) (nm) |
|---------------------|---|---|
| AHCSTi2.5_18 | 33,2 | 33,1 |
| AHCSTi5_18 | 29,2 | 20,3 |
| AHCSTi10_18 | 28,9 | 18,5 |

La spectrométrie Raman identifie la présence de carbone libre dans les échantillons **AHCSTi5_T** (avec $T = 10, 14, 15, 16, 17$ et 18) quelle que soit la température de traitement thermique (Figure III-19a).

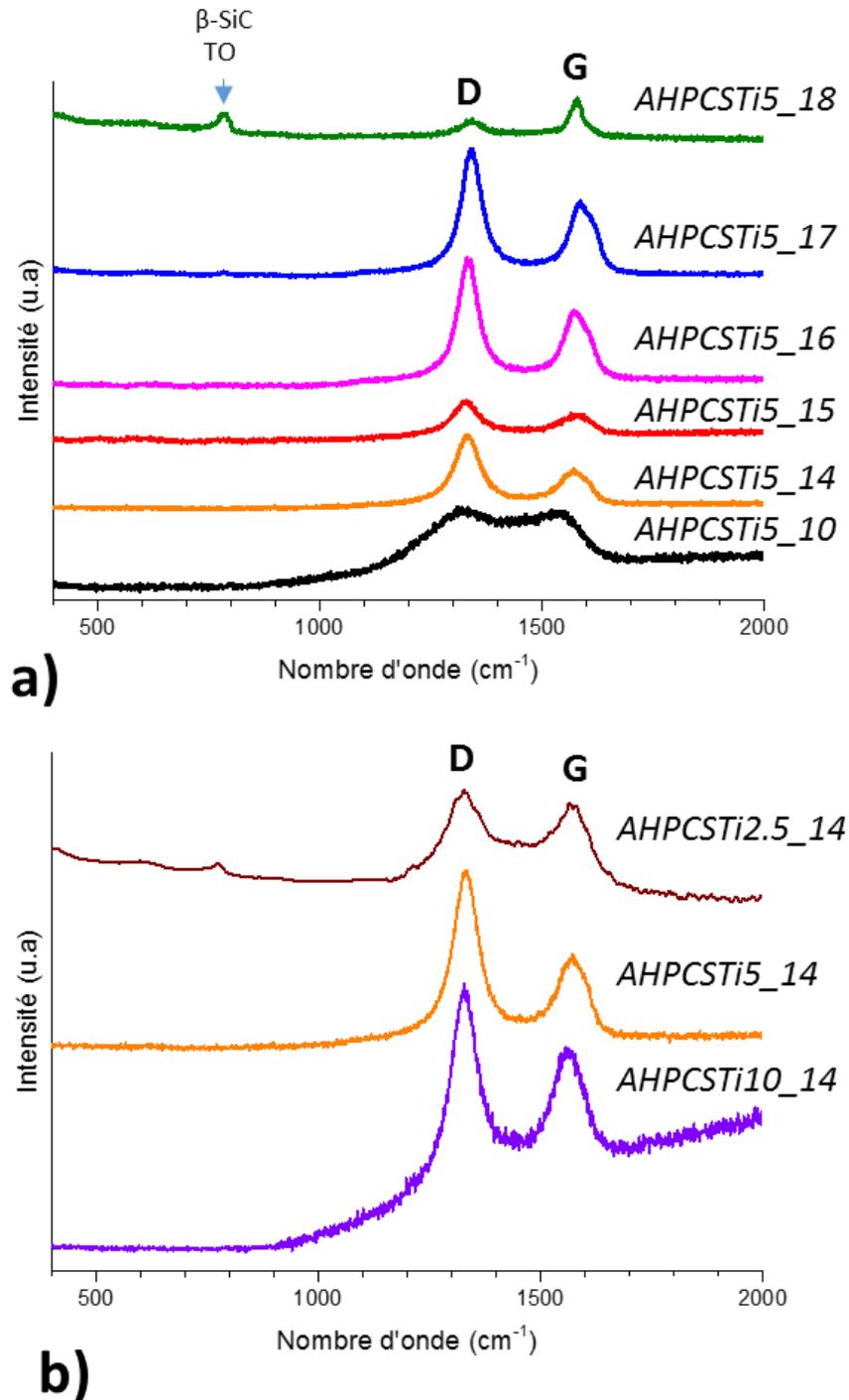


Figure III-19 : Spectres Raman des échantillons AHPCSTi5_T ($T = 10, 14, 15, 16, 17, 18$) (a) et des échantillons AHPCSTiX_{14} ($X = 2.5, 5$ et 10) (b)

Les spectres des échantillons reportent les bandes D et G à 1355 et 1590 cm^{-1} , respectivement. Le mode D est causé par une structure désordonnée dans les systèmes carbonés hybrides sp^2 . Par conséquent, les échantillons plus désordonnés devraient présenter des intensités de bande D plus élevées. Considérant que la bande G est caractéristique du carbone hautement ordonné (= graphite), le rapport de l'intensité intégrée de la bande D à

celle de la bande G ($I(D)/I(G)$) est un bon indicateur de la cristallinité de l'échantillon. On voit clairement sur la Figure III-19a que ce rapport diminue avec l'augmentation de la température confirmant que le carbone s'organise dans le matériau avec l'augmentation de la température. Après pyrolyse à $1800^\circ C$, on observe l'apparition d'une (β -SiC ; TO 792 cm^{-1}) des deux (β -SiC ; TO 792 cm^{-1} et LO : 970 cm^{-1}) bandes caractéristiques du SiC [25]. Lorsqu'on trace les spectres Raman pour les échantillons **AHPCSTi10_14** et **AHPCSTi2.5_14**, cette bande apparaît déjà dans le spectre Raman de l'échantillon **AHPCSTi2.5_14** ce qui tend à confirmer que l'augmentation de la fraction volumique de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) favorise la cristallisation de la phase β -SiC. Par ailleurs, le rapport de l'intensité intégrée de la bande D par rapport à celle de la bande G ($I(D)/I(G)$) tend à diminuer avec la diminution du rapport Si/Ti ce qui montre que le carbone libre présent dans le matériau est de plus en plus ordonné avec la diminution du rapport Si/Ti. Les bandes caractéristiques des phases TiN (TO = 450 cm^{-1}) et TiC (TO = 585 cm^{-1}) [26] ont des intensités trop faibles en comparaison de bandes D et G du carbone libre et sont donc difficilement observables ici.

Cette étude structurale a mis en évidence l'évolution structurale des céramiques amorphes formées à $1000^\circ C$ vers un système composite à matrice amorphe puis cristallisée au sein duquel la composition des phases évolue de façon significative pour tendre vers des composites carbures. Cela nous a conduits à réaliser des analyses élémentaires des matériaux afin de notamment suivre l'évolution des teneurs en azote et carbone des matériaux au cours de l'élévation de la température de traitement thermique entre 1000 et $1800^\circ C$.

II.3.3. Évolution de la composition chimique des matériaux entre 1000 et $1800^\circ C$

Comme précédemment, l'analyse élémentaire de ces poudres céramiques est effectuée en première approximation par EDX. Les valeurs obtenues en fonction de la température pour les céramiques uniquement issues de l'échantillon **AHPCSTi5**, sont moyennées à partir de 3 pointées de composition par EDX (Tableau III-5). Tout d'abord, ces mesures confirment nos observations basées sur les données d'ATG-HT, de RMN solides, et de DRX. L'azote disparaît progressivement des matériaux avec l'élévation de la température entre $1400^\circ C$ et $1800^\circ C$. Il apparaît même que la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) que nous avons défini précédemment s'assimile plutôt à une phase TiC après pyrolyse à $1800^\circ C$ puisque la teneur en azote de l'échantillon **AHPCSTi5_18** est nulle. On a donc obtention d'un composite TiC/SiC d'après les mesures EDX même si ces dernières semblent sous-évaluer la teneur en carbone puisqu'une composition chimique $Si_{1.0}Ti_{0.4}C_{1.1}$ est calculée.

Tableau III-5 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons **AHPCSTi5_T** (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18)

| Échantillons | Ti (m%) | Si (m%) | C (m%) | N (m%) | O (m%) | Si/Ti |
|--------------------|---------|---------|--------|--------|--------|-------|
| AHPCSTi5_10 | 16 | 37 | 27 | 12 | 7 | 3,9 |
| AHPCSTi5_14 | 16 | 38 | 31 | 11 | 4 | 4,1 |
| AHPCSTi5_15 | 22 | 44 | 29 | 3 | 3 | 3,4 |
| AHPCSTi5_16 | 33 | 46 | 20 | 0 | 1 | 2,4 |
| AHPCSTi5_18 | 36 | 44 | 20 | 0 | 1 | 2,0 |

Des mesures des teneurs en azote et en oxygène de ces matériaux ont été réalisées à l'aide d'un analyseur N, O et H (Tableau III-6).

Tableau III-6 : Analyses élémentaires par analyseur NOH des échantillons **AHPCSTi5_T** (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18)

| Échantillons | N (m%) | O (m%) |
|--------------------|--------|--------|
| AHPCSTi5_10 | 14,0 | 3,6 |
| AHPCSTi5_14 | 14,4 | 2,8 |
| AHPCSTi5_15 | 9,4 | 2,0 |
| AHPCSTi5_16 | 1,3 | 0,7 |
| AHPCSTi5_17 | 0,9 | 0,4 |
| AHPCSTi5_18 | 0,6 | 0,1 |

Bien que des différences plus ou moins importantes existent dans le dosage de l'azote, on observe une stabilité de la teneur en azote des matériaux jusqu'à 1400°C ce qui confirme les données d'ATG-HT et de RMN à l'état solide. Au-dessus de 1400°C (**AHPCSTi5_14**), un appauvrissement brutal en azote est alors observé quand les composites sont soumis à une température de 1600°C (**AHPCSTi5_16**) conformément aux prédictions faites précédemment. On peut donc affirmer que l'on forme des nanocomposites TiC/SiC avec une très faible teneur en azote après traitement thermique à 1800°C (**AHPCSTi5_18**). Bien que le dosage du carbone n'ait pas été réalisé, ces matériaux contiennent du carbone libre. Ce changement compositionnel au-dessus de 1400°C influe sur la masse volumique des matériaux obtenus à 1600 (**AHPCSTi5_16**) et 1800°C (**AHPCSTi5_18**) comme le montre le Tableau III-7. En raison de la présence de carbone libre, nous n'avons pas déterminé la fraction volumique de TiC dans la matrice SiC.

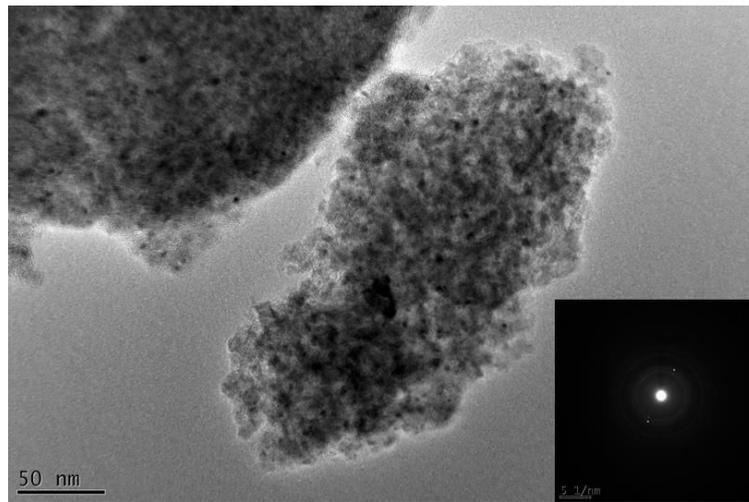
Tableau III-7 : Évolution des masses volumiques des échantillons **AHPCSTi5_T** ($T = 10, 14, 15, 16, 17, 18$)

| Échantillons | Masse volumique (g/cm ³) |
|--------------------|--------------------------------------|
| AHPCSTi5_10 | 2,31 |
| AHPCSTi5_14 | 2,54 |
| AHPCSTi5_16 | 3,24 |
| AHPCSTi5_18 | 3,35 |

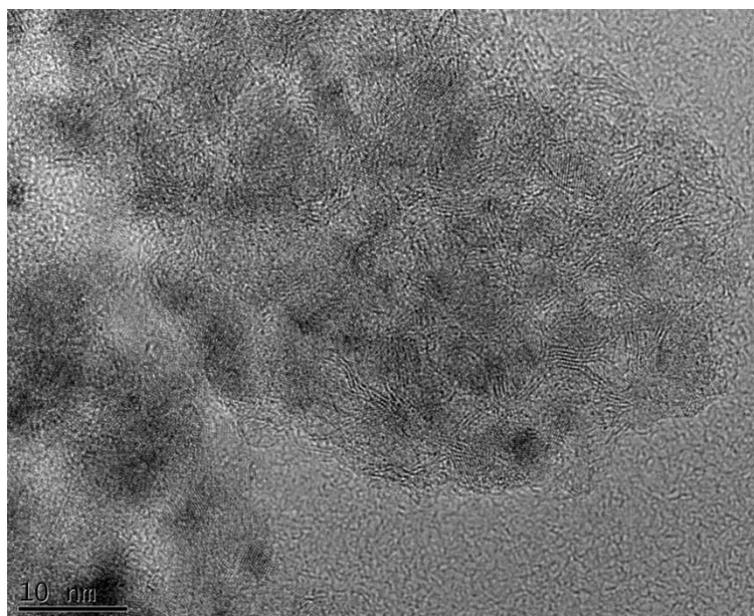
II.3.4. Observation locale de la structure des matériaux par microscopie électronique en transmission (MET)

Nous avons vu précédemment que des changements structuraux et compositionnels importants s'opéraient au-dessus de 1400°C. Nous avons donc réalisé des observations des échantillons **AHPCSTi5_14** (Figure III-20), **AHPCSTi5_15** (Figure III-21) et **AHPCSTi5_18** (Figure III-22) par microscopie électronique à transmission (MET) afin d'obtenir des informations structurales à l'échelle de quelques nanomètres et d'accéder à des informations sur les défauts, déformations, limites des grains, inclusions, précipités et germes de nouvelles phases.

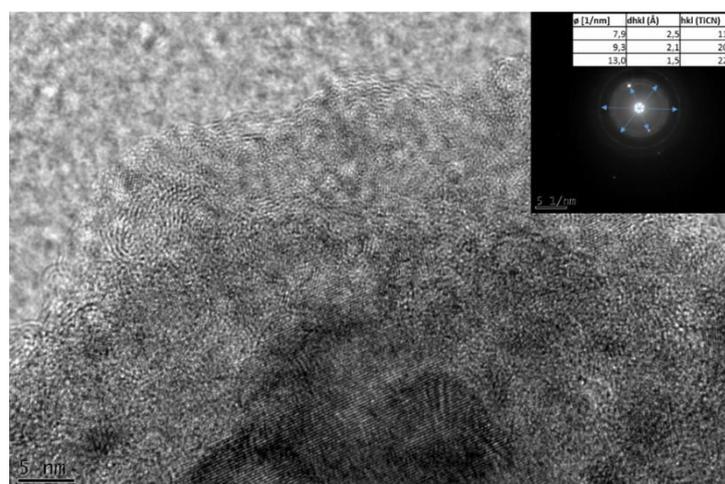
L'échantillon **AHPCSTi5_14** présente une structure très contrastée constituée d'inclusions nanométriques distribuées de façon assez homogène dans une matrice sans organisation particulière (Figure III-20a). L'analyse structurale par diffraction des électrons en aire sélectionnée (DEAS) de la zone sélectionnée présente majoritairement des anneaux diffus caractéristiques d'une structure peu cristallisée. Cette structure est caractéristique d'une structure nanocomposite. L'analyse structurale à plus fort grossissement (Figure III-20 b et c) montre la coexistence de nanocristaux et d'empilement de couches généralement appelées unités structurales de base (USB) dans les matériaux carbonés et qui sont par conséquent caractéristiques de carbone sp^2 turbostratique avec une distance interfrange (002) de 3,4 Å. Ces nanocristaux et USB sont distribués dans une matrice amorphe. L'analyse structurale par DEAS de la zone sélectionnée sur la Figure III-20c met en évidence principalement des anneaux diffus confirmant le faible degré de cristallinité des nanocristaux bien qu'il permette tout de même d'indexer les plans (111), (200) et (220) d'une phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$).



(a)



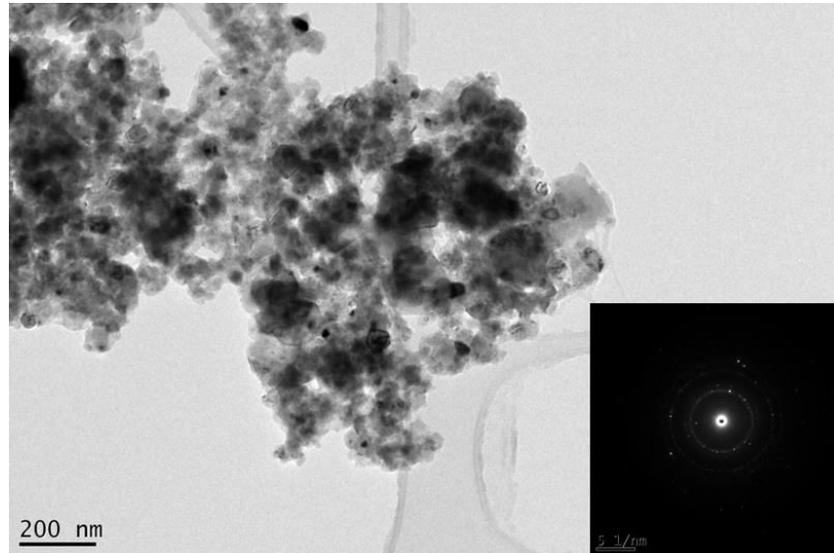
(b)



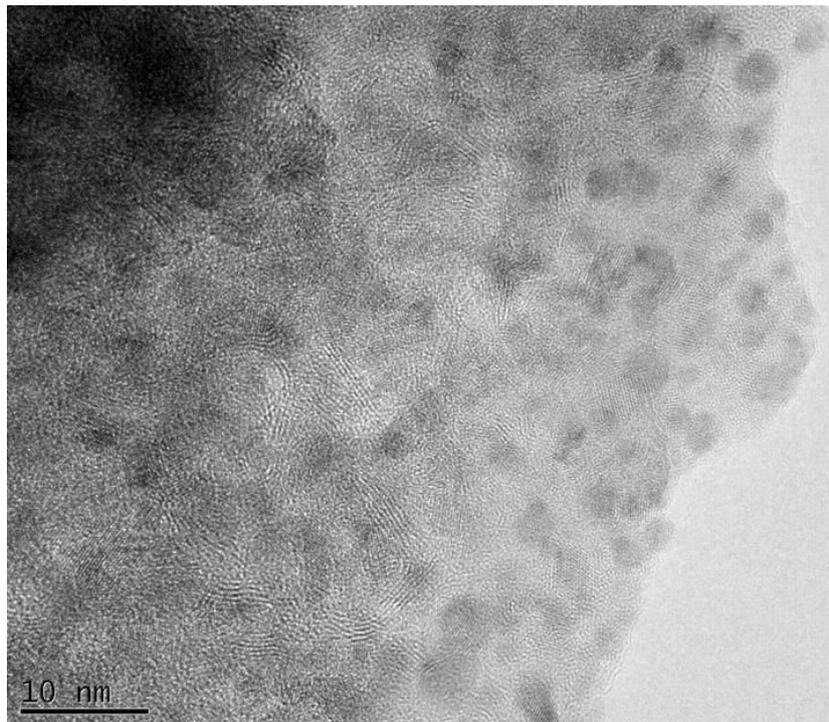
(c)

Figure III-20 : Images MET de la céramique dérivée de l'**AHPCSTI5** pyrolysé à 1400°C sous argon et clichés de diffraction électronique associés de la zone étudiée dans les figures (a) et (b)

Après un traitement thermique à 1500°C (**AHPCSTi5_15**), l'image MET à faible grossissement (Figure III-21a) montre une structure assez similaire à celle identifiée dans l'échantillon **AHPCSTi5_14** mais le cliché de diffraction électronique associé met en évidence une cristallinité plus prononcée de l'échantillon comme démontré par DRX.



(a)



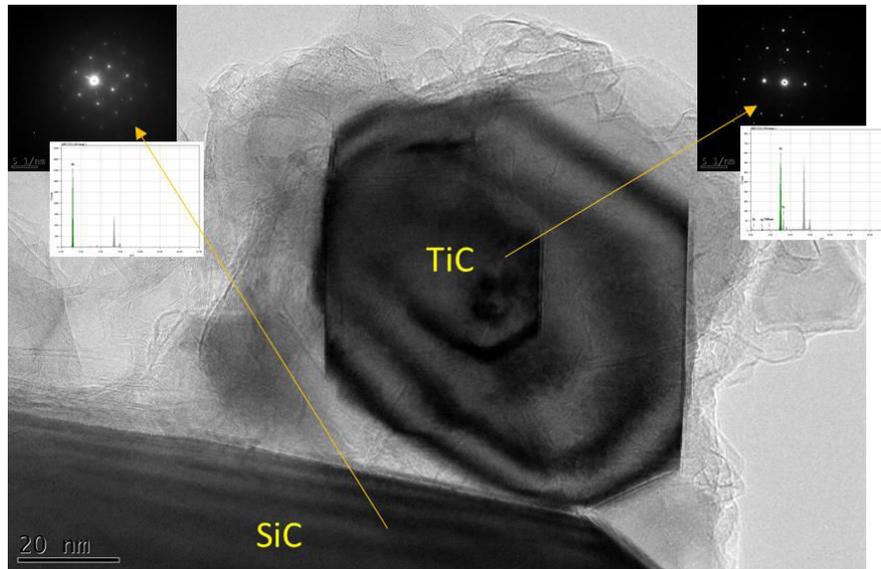
(b)

Figure III-21 : Images MET de la céramique dérivée de l'**AHPCSTi5** pyrolysé à 1500°C sous argon et cliché de diffraction électronique associé de la zone étudiée dans la figure (a)

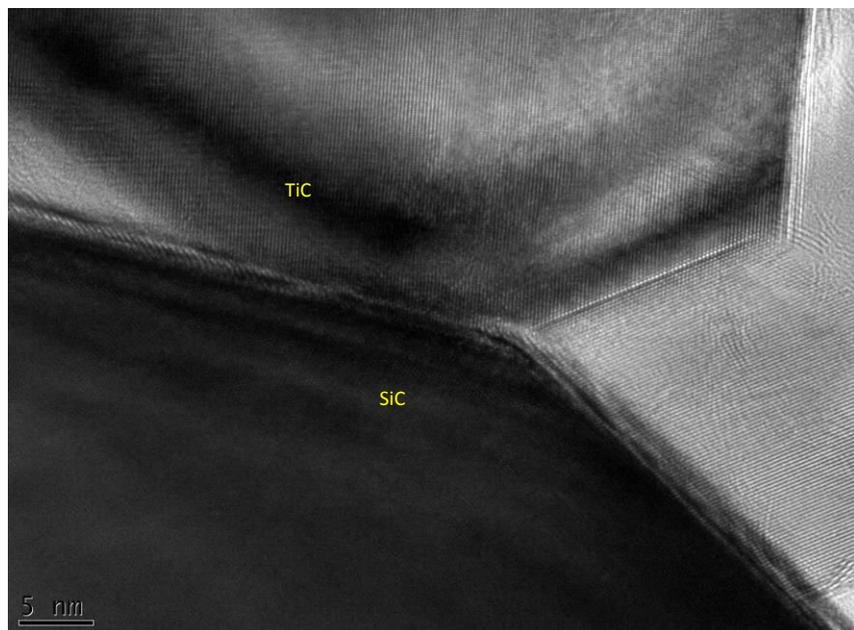
L'image à fort grossissement (Figure III-21b) montre des nanocristaux de taille moyenne de 5-8 nm et des USB qui semblent plus continues et contenir plus de plans (002) empilés. Ces

nanocristaux sont toujours répartis de façon homogène dans une matrice qui est localement amorphe contrairement à ce qu'indiquait la DRX.

Confirmant les changements observés à l'aide des techniques de caractérisation précédentes à partir d'un traitement thermique à $1600^\circ C$, l'analyse MET de l'échantillon **AHPCSTi5_18** met en lumière la cristallinité prononcée du matériau (Figure III-22)



(a)



(b)

Figure III-22 : Image MET de la céramique dérivée de l'AHPCSTi5 pyrolysé à $1800^\circ C$ sous argon et cliché de diffraction électronique associé de la zone étudiée dans la figure (a)

Les clichés de diffraction électronique (Figure III-22a) mettent en évidence la présence de 'spots' très distincts et la co-existence de nanocristaux de TiC d'un diamètre moyen de 80 nm et de cristaux de SiC qui peuvent atteindre localement 200 nm. On est donc toujours en

présence d'une structure type nanocomposite, mais cette fois fait d'une nanophase et d'une matrice cristallisés, dans laquelle des nanocristaux de TiC sont entourés de cristaux de SiC. La présence de rubans de carbone est observée.

II.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C

La modification d'un polycarbosilane commercial (AHPCS) par le TDMATi a été étudiée en vue d'élaborer des nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C en suivant la stratégie de synthèse mise en œuvre lors de nos travaux conduits sur les nanocomposites TiN/Si₃N₄ par modification de polysilazane par ce même TDMATi [2,27,28]. La réaction entre l'AHPCS et le TDMATi entraîne la formation de ponts $SiR_2-N(CH_3)-TiN_3$ ($R = H, -Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si-$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$) et d'unités $-Si-CH_2-CH_2-CH_2-Si$ et/ou $-Si-CH_2-CH(Si-)-CH_3$ qui tendent à augmenter le degré de réticulation des polymères obtenus jusqu'à un certain rapport atomique Si/Ti ($Si/Ti = 5$) à partir duquel la proportion de groupements de fin de chaîne $Ti(N(CH_3)_2)_x$ augmente dans la structure du polymère. L'étude de la pyrolyse des polymères synthétisés selon différents rapports atomiques Si/Ti et du comportement à haute température des céramiques dérivées de ces polymères a montré que ce rapport influençait le rendement céramique des polymères ainsi que la structure et la composition (environnement chimique autour de Si notamment) des composites jusqu'à 1400°C. A cette température, des nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C (avec une faible présence d'oxygène) sont obtenus. L'élévation de la température au-dessus de 1400°C impose des changements compositionnels et structuraux en raison de réactions de carbo-réduction des phases oxydes (minoritaires) et nitrures/carbonitrures (majoritaires) présents dans les nanocomposites. Ces réactions conduisent à une décomposition thermique des nanocomposites par libération de différentes espèces gazeuses telles que le diazote pour conduire à des nanocomposites TiC/SiC contenant du carbone libre et une faible teneur en azote après pyrolyse à 1800°C.

Comme précisé dans l'introduction générale et en introduction de ce chapitre, l'objectif final de notre travail est de préparer ces nanocomposites sous forme d'objets massifs. Deux stratégies s'offrent à nous :

- 1) Pressage des polymères puis pyrolyse aux températures définies dans ce chapitre
- 2) Pyrolyse des polymères directement sous forme de poudres céramiques amorphes puis frittage

Les travaux mettant en œuvre ces deux stratégies sont décrits dans le chapitre 5. Cependant, nous devons préciser que la stratégie 1 n'a pu être appliquée sur les polymères présentés précédemment. En effet, le pressage de polymères impose que ceux-ci soient solides ce qui n'est pas le cas des échantillons **AHPCSTi10**, **AHPCSTi5** et **AHPCSTi2.5** (bien que nous

ayons pu, pour certains d'entre-eux, entreprendre de la RMN à l'état solide). Ceci est dû à un degré de réticulation insuffisamment important et/ou la présence de groupements de fin de chaîne dans la structure des polymères qui jouent le rôle de plastifiants. Dans ce contexte, la seconde partie de ce chapitre étudie l'ajout de bore aux polymères synthétisés précédemment à l'aide d'un borane pour former des polymères au degré de réticulation adapté au procédé de pressage à chaud. Lors d'une étude précédente [3] nous avons en effet démontré que ce borane, par réaction avec les groupements allyles de l'AHPCS (= hydroboration), augmentait assez sensiblement le degré de réticulation de ce dernier par formation de liaisons pontées à base de carbone entre le silicium de l'AHPCS et le bore du borane. Ce choix a été dicté également par le fait que le bore soit un agent de frittage du SiC [29] que nous obtenons à haute température et qu'il devrait de surcroît améliorer la consolidation de nos matériaux par frittage.

III. Nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C

L'incorporation de bore à l'échelle moléculaire dans des polycarbosilanes voire même des polysilazanes via leur réaction avec un complexe (acide-base) de Lewis tel que le diméthylsulfure de borane (BDMS) permet d'améliorer leurs degrés de réticulation à travers des réactions d'hydroboration. C'est ce que notre groupe a démontré récemment [3,14,30].

En général, l'hydroboration est une réaction chimique consistant à faire réagir un alcène avec du borane et est souvent suivie d'une oxydation afin de former un composé alcool anti-Markovnikov [31]. Le borane se trouve sous sa forme dimérique, le diborane, lui permettant ainsi de réduire son électrophilie. Cependant, le borane peut se trouver à l'état de complexe dans un solvant ; un doublet non liant est alors créé entre une espèce donneuse d'électron (oxygène, azote) et la lacune du bore. Même complexé, le borane reste un puissant acide de Lewis du fait de son orbitale p vacante. Ce type de complexe est généralement utilisé pour les synthèses chimiques avec les alcènes. Dans un premier temps s'effectue la dissociation du complexe borane/base de Lewis [32]. Le borane est capable de mettre en jeu toutes ses liaisons B-H et peut donc réagir trois fois. La sélectivité du borane lors de la première addition peut être faible, les additions suivantes sont en revanche plus fortes par l'encombrement stérique plus important. L'hydroboration de simples alcènes mène majoritairement à l'obtention de produits anti-Markovnikov. La création des liaisons C-H et B-C se produit sur la même face de l'alcène, en passant par un état de transition comme indiqué dans la Figure III-23 .

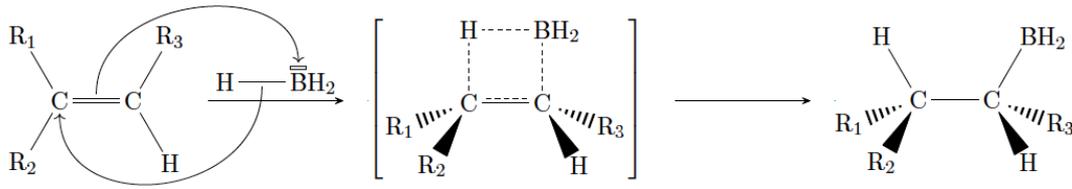


Figure III-23 : Réaction d'un alcène asymétrique avec du borane menant à la formation de liaisons C-H et B-C, le borane se fixant sur le carbone le moins substitué.

Dans l'état de transition, le bore présente une légère charge négative, tandis que le carbone supporte une légère charge positive. Cette charge positive partielle est mieux supportée par le carbone le plus substitué et le borane préfère se fixer sur le carbone le moins substitué, mais ceci n'est pas une règle absolue. En effet, les alcènes comportant des groupes accepteurs d'électrons peuvent mener à l'obtention d'une grande proportion de produits Markovnikov [33].

Dans le cas de la préparation de précurseurs de la phase Si-B-C-N, Riedel *et al.* se sont intéressés à cette réaction d'hydroboration sur le dichloro(méthyl)(vinyl)silane, en utilisant le BDMS dans le toluène [34]. Il apparaît que les deux premières additions se font sur le carbone en position α par rapport au silicium pour les raisons explicitées précédemment, mais que la troisième addition se fait préférentiellement sur le carbone en position β pour des raisons d'encombrements stériques autour du bore.

Dans la présente étude, deux séquences sont envisageables pour additionner le bore sur les polymères précédemment étudiés :

- 1) Additionner le BDMS sur l'AHPCS ayant déjà réagi avec TDMATi (polymères étudiés dans la 1^{ère} partie).
- 2) Additionner le BDMS d'abord sur l'AHPCS puis modifier le polymère obtenu avec TDMATi.

Nous avons vu dans la première partie que le TDMATi catalysait les réaction d'hydrosilylation ce qui transforme les unités $Si-CH_2-CH=CH_2$ en motifs $-CH_2-CH_2-CH_2-Si$ et/ou $-CH_2-CH(Si)-CH_3$ selon que l'hydrosilylation se fait en position β ou γ du Si de l'AHPCS. Dans ces conditions, le borane n'a plus aucune possibilité de réagir si l'hydroboration se fait sur les polymères **AHPCSTiX** (avec $X = 2,5, 5$ et 10) étudiés précédemment (voie 1)). La seconde stratégie (voie 2)) a donc été privilégiée. Dans cette étude, nous avons d'abord fixé un rapport Si/B de 30 qui rend compte d'une hydroboration 'théoriquement' totale et qui permet d'aboutir à un polymère solide jaune pâle dénommé **AHPCSB30** [3]. Ensuite, nous avons mis en œuvre la synthèse des polymères décrite précédemment en fixant un rapport atomique Si/Ti de 5. Le polymère **AHPCSB30Ti5** est alors synthétisé. Les matériaux ont été caractérisés à chaque étape de leur élaboration : au niveau du polymère, de la céramique amorphe et du nanocomposite.

III.1. Synthèse et caractérisation des polymères

Une caractérisation par spectroscopie IRTF a tout d'abord été réalisée et comparée au polymère de référence (Figure III-24).

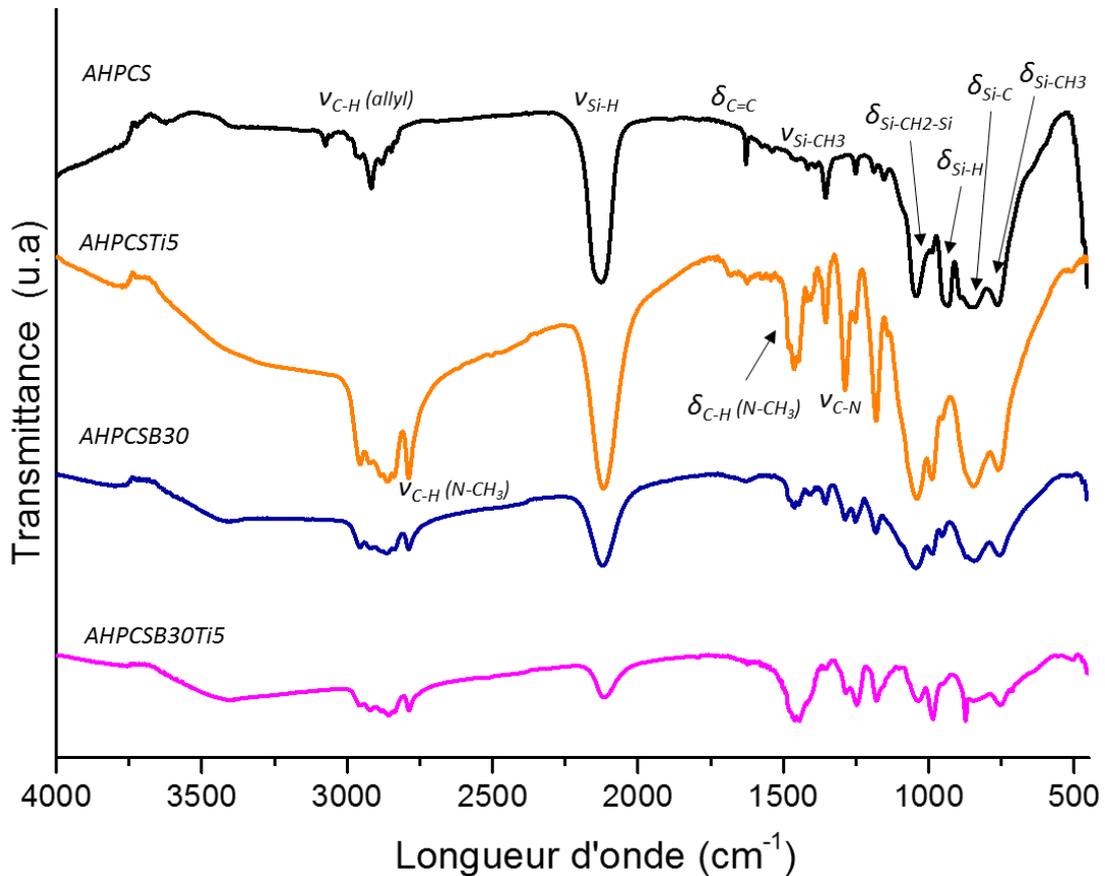


Figure III-24 : Spectres IRTF des échantillons AHPCS, AHPCSB30, AHPCSTi5 et AHPCSB30Ti5

Tout d'abord, l'incorporation de bore dans l'AHPCS pour former le polymère **AHPCSB30** entraîne, comme attendu, la disparition des bandes associées à la double liaison du groupement allyle de l'AHPCS (1630 cm^{-1} et 3080 cm^{-1}) via des réactions d'hydroboration. Il est toutefois difficile d'identifier les bandes attribuées aux unités $SiCH_2C$ résultant de l'hydroboration et la signature d'une coordination planaire trigonale du bore lié à trois atomes de carbone, attendue à 1181 cm^{-1} , est aussi difficile à identifier en raison d'une bande déjà présente dans l'AHPCS, qui correspond à cette position. Après incorporation du titane pour former le polymère **AHPCSB30Ti5**, le spectre IRTF est très proche de celui de l'échantillon **AHPCSTi5** et une discussion identique peut être tenue (voir première partie). En effet, dans les deux échantillons, nous devons observer une disparition des groupements allyles par hydroboration (**AHPCSB30Ti5**) et par hydrosilylation (**AHPCSTi5**) et donc formation d'unités $-CH_2-CH_2-CH_2-$ et/ou $-CH_2-CH-CH_3$. En outre, des fonctions amines sont introduites dans les deux échantillons en raison de l'ajout de TDMATI sur l'**AHPCSB30** (**AHPCSB30Ti5**) et

l'**AHPCS (AHPCSTi5)**. Dans ce contexte, les deux spectres présentent deux bandes à 2800 cm⁻¹ et à 1630 cm⁻¹ caractéristiques de l'incorporation de fonctions amines dans le polymère. Pour compléter notre étude et bien que nous nous attendions à des réponses similaires, des analyses par spectroscopie RMN ²⁹Si et du ¹³C à l'état solide ont été réalisées sur l'échantillon **AHPCSB30Ti5** (Figure III-25).

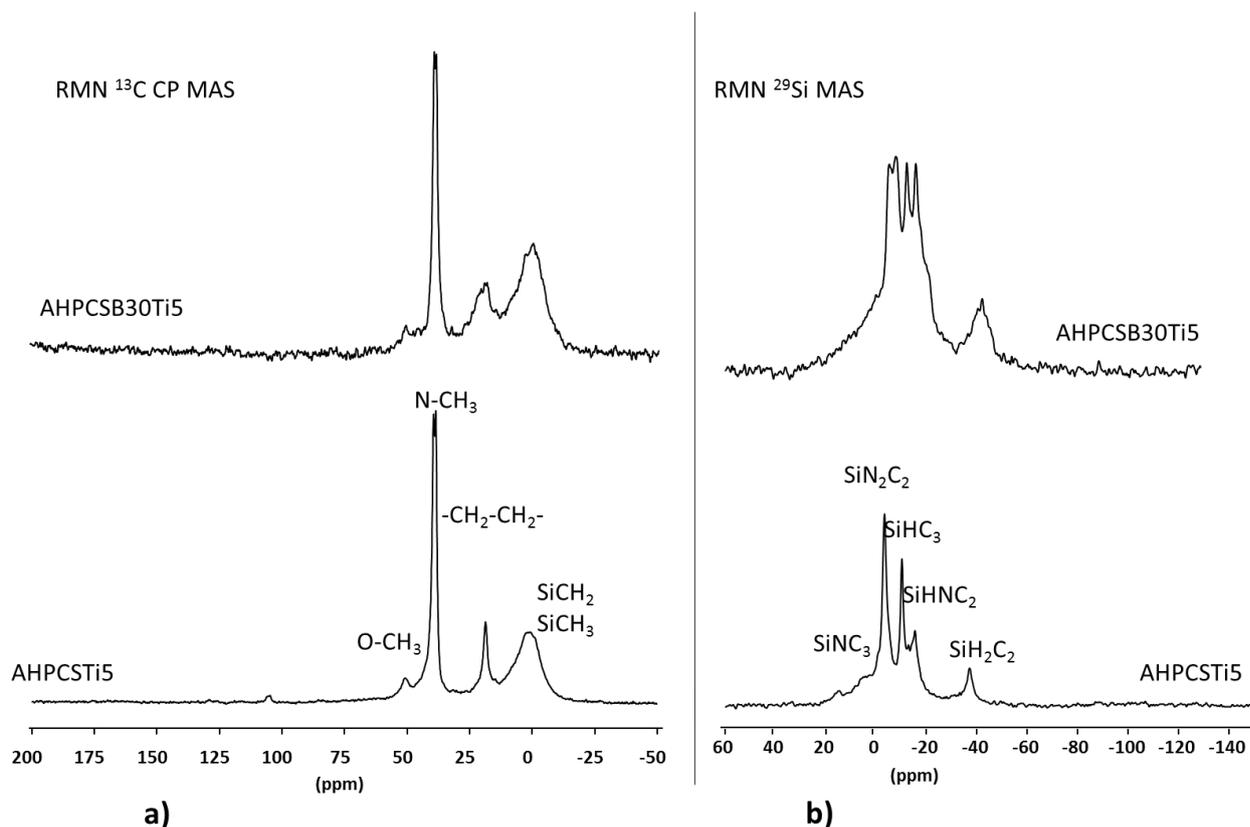


Figure III-25 : Spectres RMN solide autour des noyaux carbone et silicium (¹³C et ²⁹Si) des échantillons **AHPCSTi5** et **AHPCSB30Ti5**

En RMN ¹³C, peu de différences sont observables entre les spectres des échantillons **AHPCSB30Ti5** et **AHPCSTi5** étudié dans la première partie et rappelé ici: les signaux des groupes allyles (-CH₂-CH=CH₂) attendus autour de 135 et 115 ppm ne sont plus observés confirmant les réactions d'hydroboration (ces signaux ne sont plus visibles dans le polymère **AHPCSB30**, voir Figure III-26) tandis que ceux correspondant au carbone dans -Si-CH₂-CH(B)-CH₃ et -Si-CH₂-CH₂-CH₂B apparaissent probablement dans le large signal de 15 à 30 ppm [3]. Le large signal principal de -10 à 8 ppm peut être attribué aux environnements Si-CH₃ et Si-CH₂- alors que le signal à 50 ppm attribué à -OCH₃ est toujours présent. Le signal à 39 ppm correspond aux unités NCH₃ pontant le silicium dans la chaîne AHPCS et le titane selon la réaction impliquant les groupements SiH de l'**AHPCS** et N(CH₃)₂ du TDMATi comme déjà discuté pour l'**AHPCSTi5**. Il faut cependant préciser que la proportion d'environnements Si-

$CH_3/Si-CH_2$ -et $-Si-CH_2-CH(B \text{ ou } Si)-CH_3$ et $-Si-CH_2-CH_2-CH_2B$ (ou Si) a l'air plus importante en présence de bore ce qui est sans doute un effet d'une réticulation plus importante (transfert CP plus efficace). Le spectre RMN ^{29}Si de l'**AHPCSB30Ti5** présente des signaux sensiblement plus larges que pour l'échantillon **AHPCSTi5** ce qui confirme une réticulation plus importante.

La Figure III-26 reporte les spectres RMN de l'**AHPCSB30** à l'état solide ^{13}C et ^{29}Si pour illustrer les discussions précédentes [3].

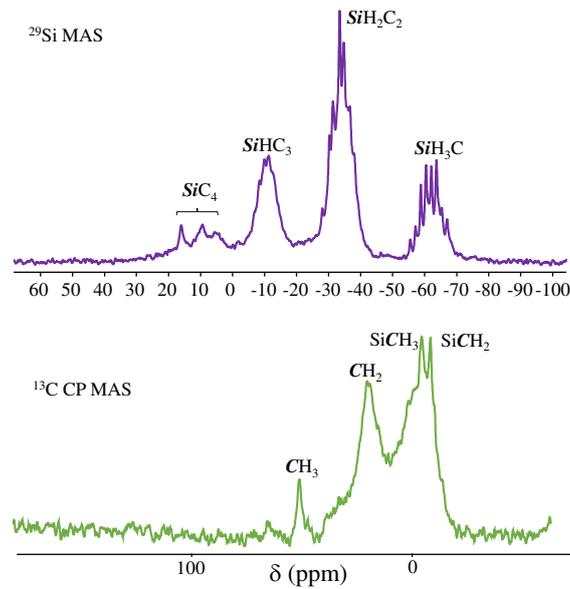


Figure III-26 : Spectres RMN solide du ^{29}Si et ^{13}C d'**AHPCSB30** [3]

Une analyse complémentaire a été réalisée par RMN solide du bore ^{11}B (Figure III-27).

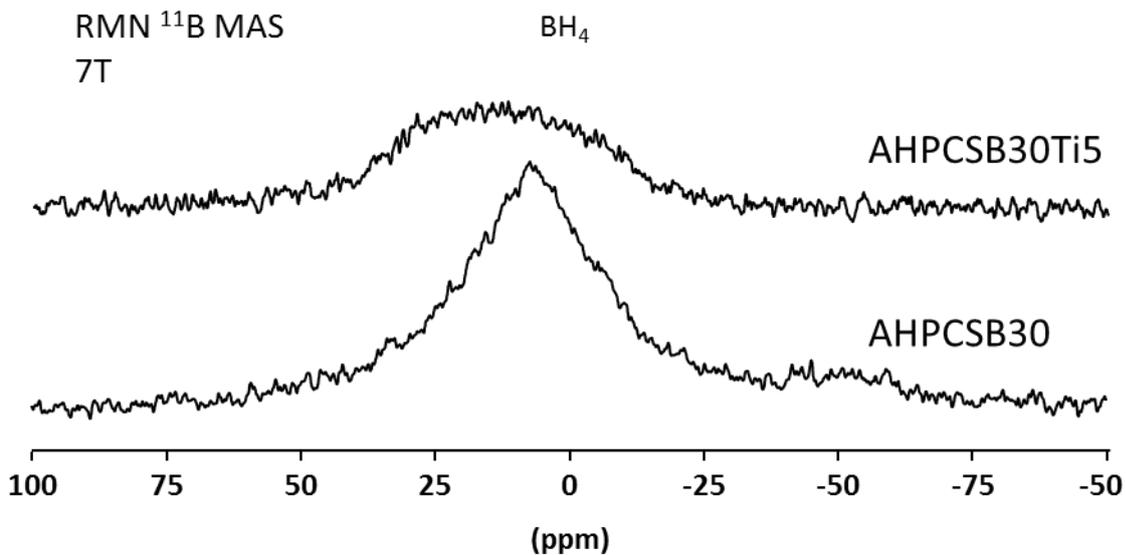


Figure III-27 : Spectres RMN solide autour du noyau bore (^{11}B) des échantillons **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5**

Tout d'abord, les signaux sont larges en raison de l'hétérogénéité dans l'environnement chimique local autour du noyau du bore et les formes des lignes sont en outre perturbées par les interactions quadripolaires puisque ^{11}B est au spin 3/2. Dans notre précédente étude sur l'addition de bore sur l'AHPCS [3], nous avons suggéré, à travers le large signal centré à 5 ppm (spectre reproduit dans la Figure III-27), la présence de groupes BO_3 ($\delta_{iso} = 19$ ppm) et de groupes BO_4 ($\delta_{iso} = 0$ ppm) dans l'**AHPCSB30** bien que les analyses élémentaires aient montré que la teneur en oxygène était faible dans ce polymère (1,9 m%). Ceci est dû au fait que la teneur en bore soit également très basse (0,7 m%) dans ce polymère. Ce signal est encore plus large dans le polymère **AHPCSB30Ti5** (entre -20 ppm et 45 ppm) et est centré vers 11 ppm. Même si nous n'avons pas réalisé de déconvolution de signal, ce pic large rend également compte de la présence de groupes BO_3 et BO_4 . Il intègre d'autres signaux mais sa position ne correspond pas au déplacement chimique des environnements BC_3 , éventuellement dérivés des unités allyles, dont on sait qu'ils apparaissent dans la plage de 60 à 80 ppm dans les polysilazanes modifiés par le bore [35–36]. Les signaux liés aux environnements C_2BH ou CBH_2 , sont généralement observés entre 70 et 80 ppm [37–38]. Ce déplacement majoritaire vers 11 ppm pourrait être attribué à des liaisons BH_3C [3,39].

Au cours de leurs recherches sur un poly-(allylméthylsilazane) modifié au bore par RMN ^{11}B , Berger *et al.* observaient des signaux entre 5 et 30 ppm attribués à des unités de bore BN_3 à coordination trigonale et indiquaient que la présence de liaisons B-C est improbable [10]. On pourrait ainsi suggérer une distribution d'environnement BC_xN_{3-x} [9,10,35,40,41]. Dans une étude récente sur l'addition de bore sur des polysilazanes, nous avons montré que les simulations des spectres ^{11}B suggéraient la présence d'unités BN_3 ($\delta_{iso} = 31$ ppm, $C_Q = 2,9$ MHz), BCN_2 ($\delta_{iso} = 40$ ppm, $C_Q = 3,5$ MHz) et BC_2N ($\delta_{iso} = 55$ ppm, $C_Q = 4,0$ MHz) [38,42,43]. Par ailleurs, des déplacements chimiques d'unités telles que BN_2H , BNH_2 ou $BCNH$ ont été signalés comme se déplaçant respectivement à 28-31 ppm, 37-38 ppm et 39-43 ppm [38]. Nous ne pouvons donc pas exclure la présence d'environnements azotés autour du bore qui pourraient être formés suite à l'addition du TDMATi (qui contient des unités $N(CH_3)_2$) et la réaction de ces groupements avec les liaisons B-H qui pourraient subsister après addition du BDMS. De la diméthylamine serait alors libérée. Toutefois, la très faible proportion de bore - si on se réfère à la composition élémentaire de l'**AHPCSB30** (B = 0,7 m%) - indiquerait que la proportion d'azote autour du bore reste très limitée dans le polymère **AHPCSB30Ti5**.

Bien que les analyses élémentaires n'aient pas été réalisées pour ce polymère (la composition chimique de l'**AHPCSB30** est $Si_{1,0}B_{0,03}C_{1,6}H_{4,7}O_{0,3}$ ce qui correspond à 52,3 m% Si ; 0,7 m% B ; 35,2 m% C ; 8,8% H et 1,9 m% O), on peut considérer que l'addition préalable de bore sur l'AHPCS n'a pas perturbé la réactivité de l'AHPCS avec le TDMATi même si la présence de

bore semble offrir un moyen supplémentaire pour intégrer l'azote dans la structure du polymère.

III.2. Conversion polymère-céramique ($T_{amb} \rightarrow 1000^\circ C$)

Nous avons ensuite étudié le comportement à la pyrolyse du polymère par ATG sous argon (Figure III-28).

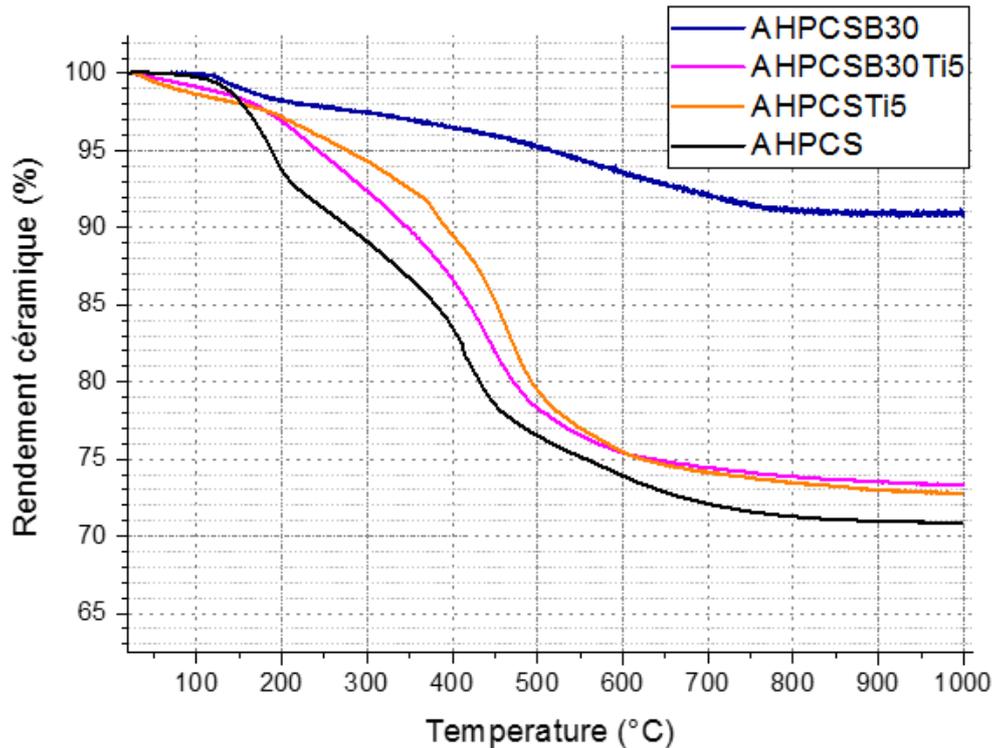


Figure III-28 : Courbes ATG de l'AHPCS et des polymères AHPCSB30, AHPCSTi5 et AHPCSB30Ti5

L'intérêt principal de l'ajout de bore à l'échelle moléculaire dans l'AHPCS via sa réaction avec le BDMS est l'augmentation du degré de réticulation du polymère obtenu et par conséquent, l'amélioration nette de son rendement céramique [39]. Dans la Figure III-28, on voit que le rendement céramique de l'AHPCSB30 a augmenté de 20% par rapport à l'AHPCS ce qui démontre la grande réactivité du BDMS avec l'AHPCS. Lorsqu'on additionne le TDMATi sur le polymère AHPCSB30 pour former le polymère AHPCSB30Ti5, le rendement céramique chute de façon significative (-18%). Son comportement thermique est même proche de celui de l'AHPCSTi5. Par ailleurs, les principaux gaz de sortie identifiés par spectrométrie de masse sont identiques, à savoir le dihydrogène, le méthane, l'éthane et la diméthylamine. Comme dans le cas du polymère AHPCSTi5, on peut dire que le facteur limitant le rendement céramique dans le polymère AHPCSB30Ti5 est la proportion de groupements de fin de chaîne de type $Ti(N(CH_3)_2)_x$. Il en ressort que l'hydroboration dans le polymère AHPCSB30Ti5 a une efficacité similaire à l'hydrosilylation dans le polymère AHPCSTi5 pour augmenter le degré de

réticulation et que le titane est principalement présent sous forme de groupements de fin de chaîne. Après pyrolyse à $1000^\circ C$, l'étude par RMN à l'état solide autour des noyaux B (^{11}B) et Si (^{29}Si) met en évidence un environnement autour du silicium identique entre les échantillons **AHPCSB30Ti5_10** (polymère **AHPCSB30Ti5** pyrolysé à $1000^\circ C$) et **AHPCSTi5_10** (polymère **AHPCSB30Ti5** pyrolysé à $1000^\circ C$) (Figure III-29). Il y a par contre des différences notables autour du bore si on compare les échantillons **AHPCSB30Ti5_10** et **AHPCSB30_10** (polymère **AHPCSB30** pyrolysé à $1000^\circ C$). Alors que le spectre de l'**AHPCSB30_10** présente une signature typique des environnements BC_x [3], le spectre de l'**AHPCSB30Ti5_10** est plutôt caractéristiques d'environnements BN_x [14], et/ou BO_x [3].

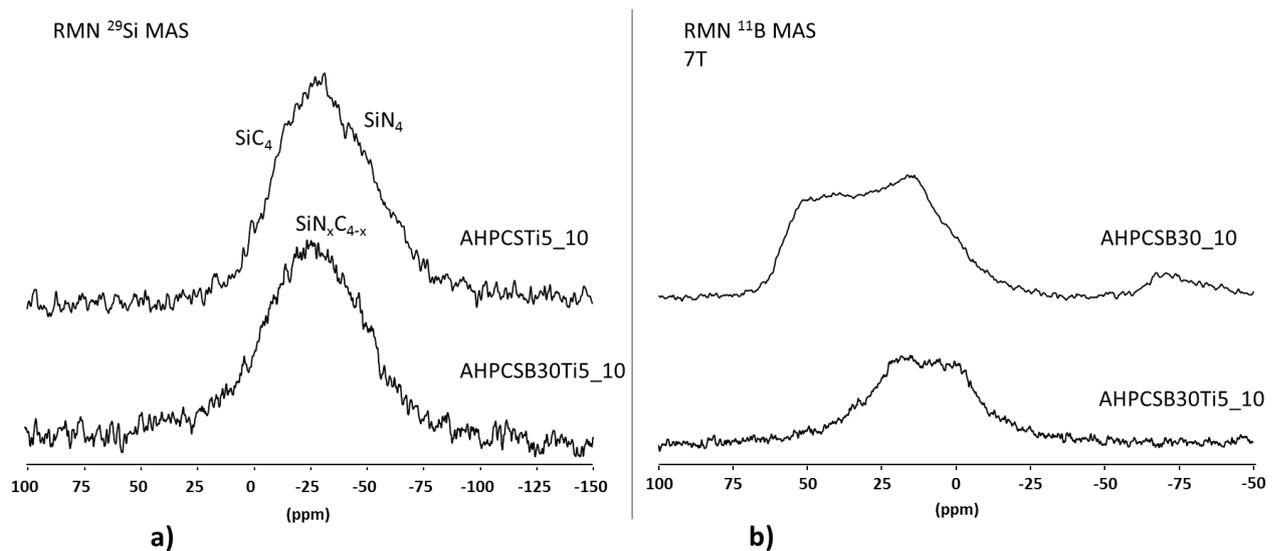


Figure III-29 : Spectres RMN solide autour des noyaux bore (a) et silicium (b) (^{11}B et ^{29}Si) des céramiques dérivées des échantillons **AHPCSTi5**, **AHPCSB30** et **AHPCSB30Ti5** après pyrolyse à $1000^\circ C$ sous argon

Les analyses EDX de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_10** ont permis de déterminer une formule chimique $Si_{1.0}Ti_{0.3}C_{3.3}N_{1.6}B_{0.3}O_{0.2}$ et confirment la plus grande teneur en azote de cet échantillon comparativement à **AHPCSTi5_10** de formule chimique $Si_{1.0}Ti_{0.3}C_{1.7}N_{0.7}O_{0.3}$. Ce dernier a également une teneur en carbone nettement inférieure alors que le rapport atomique Si/Ti est identique dans les deux cas et proche de 5 comme fixé à l'échelle du polymère. Cette différence qui doit être confirmée par des analyses élémentaires plus précises de dosage de carbone et d'azote, difficile à expliquer tenant compte de la faible teneur en bore, aura des conséquences sur le comportement thermique à haute température qui est étudié dans la partie suivante.

III.3. Comportement haute température des matériaux ($1000 \rightarrow 1800^\circ C$)

Le comportement thermique de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_10** a été suivi par ATG à haute température (ATG-HT) jusqu'à $1800^\circ C$ sous argon (Figure III-30). Il est comparé aux

comportements thermiques des échantillons déjà étudiés précédemment (AHPCS_10 et **AHPCSTi5_10**) et à celui de l'échantillon **AHPCSB30_10**. Tous les échantillons sont stables jusqu'à 1400°C puis, comme attendu précédemment en considérant les résultats d'analyse élémentaire par EDX, la forte proportion de carbone et d'azote dans l'échantillon **AHPCSB30Ti5_10** induit des réactions de carbo-réduction qui provoquent une perte de masse entre 1400 et 1800°C très importante par rapport à tous les autres échantillons étudiés ici et en particulier, par rapport à l'échantillon **AHPCSTi5_10**.

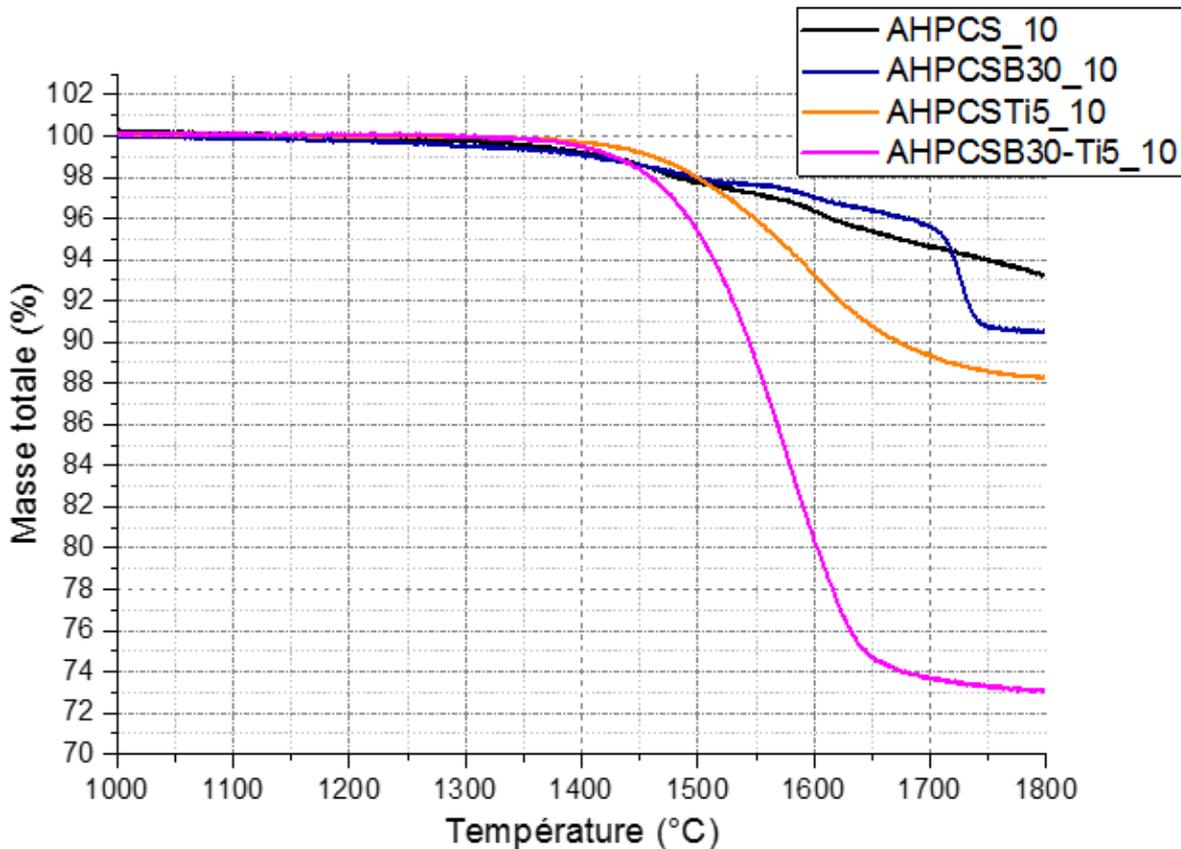


Figure III-30 : Courbes ATG-HT des échantillons AHPCS_10, AHPCSB30_10, AHPCSTi5_10 et AHPCSB30Ti5_10

Nous avons alors suivi l'évolution structurale de ce matériau dans la gamme de température 1000-1800°C par DRX et spectroscopie Raman (Figure III-31).

On observe sensiblement les mêmes phénomènes avec ou sans l'insertion de bore par DRX (Figure III-31a). On note en particulier une cristallisation prononcée du matériau à partir de 1500°C (**AHPCSB30Ti5_15**) qui permet de distinguer un peu plus précisément les pics de diffraction de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) (Fiche PDF : 00-042-1488) que dans le diffractogramme de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_14**. On identifie également les pics de diffraction de la phase β -SiC (Fiche PDF : 00-029-1129). A partir de 1600°C (**AHPCSB30Ti5_16**), le pic à $2\theta = 34.1^\circ$ (101) rend compte de la présence de la phase α -SiC (Fiche PDF : 00-022-1317). Après traitement thermique à 1800°C (**AHPCSB30Ti5_18**), deux

phases cristallines majoritaires sont observées: β -SiC (3C) et $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ (avec $0 \leq x \leq 1$). Il faut noter qu'aucune phase à base de bore n'est identifiée bien qu'il soit difficile de distinguer les pics DRX du carbure de bore B_4C de ceux du SiC. Contrairement aux échantillons dérivés de l'**AHPCSTi5** pyrolysés aux mêmes températures, le pic à $2\theta \sim 26^\circ$ attribué aux plans (002) du carbone sp^2 est absent ce qui tendrait à dire qu'il y a moins de carbone libre, en contradiction avec notre discussion précédente. Cependant, la spectroscopie Raman met bien en évidence la présence de carbone libre jusqu'à 1800°C (Figure III-31b). On observe également dans l'échantillon **AHPCSB30Ti5_18** la bande TO à 792 cm^{-1} caractéristique du β -SiC comme observé dans l'échantillon **AHPCSTi5_18**.

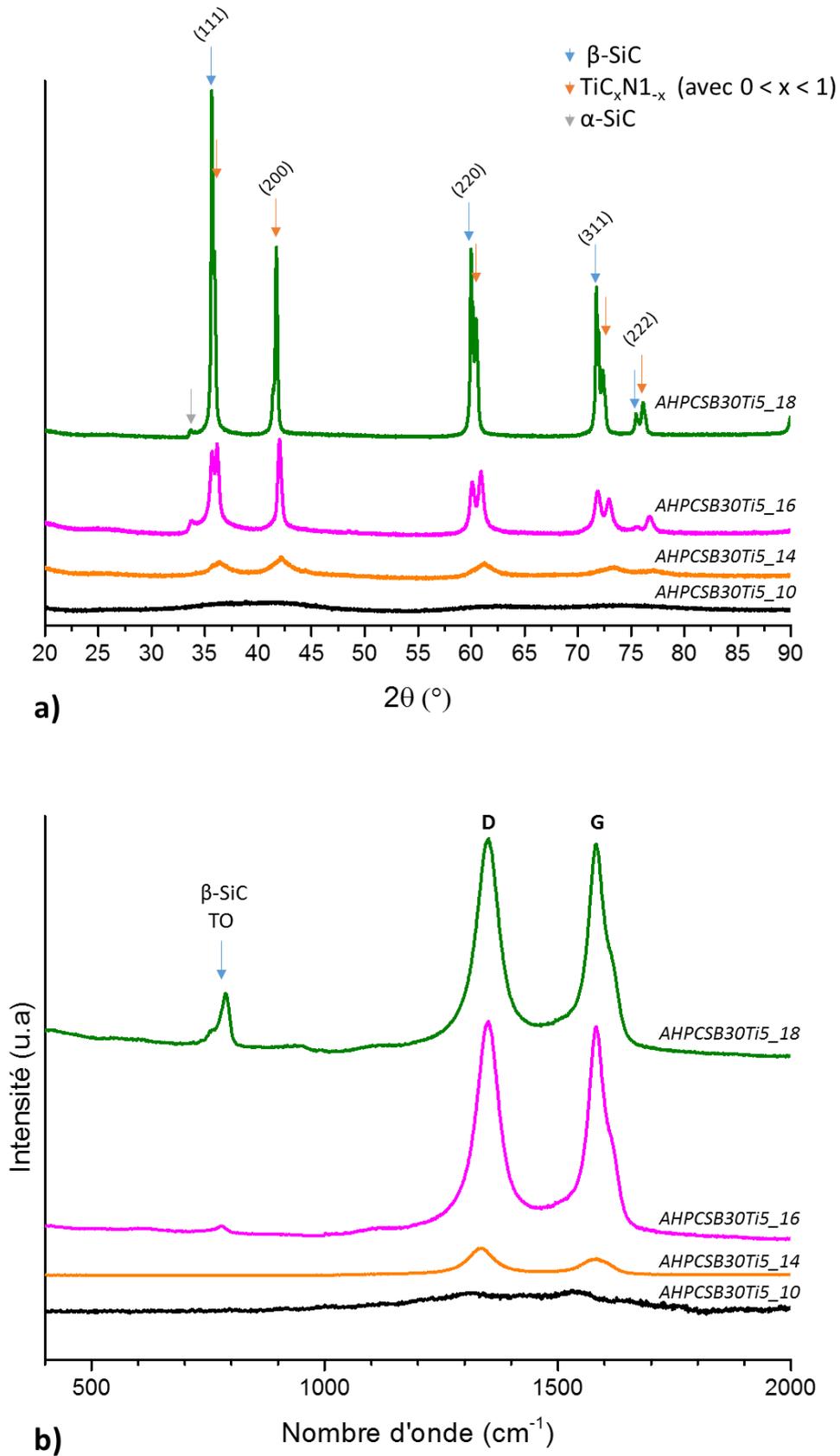


Figure III-31 : Diffractogrammes RX (a) et Raman (b) des échantillons AHPCSTi5B30_T (T = 10, 14, 15, 16, 17, 18)

Nous avons représenté sur la Figure III-32, l'évolution de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) en fonction de la température de traitements thermiques en indiquant les positions théoriques de ce pic pour les phases TiN et TiC.

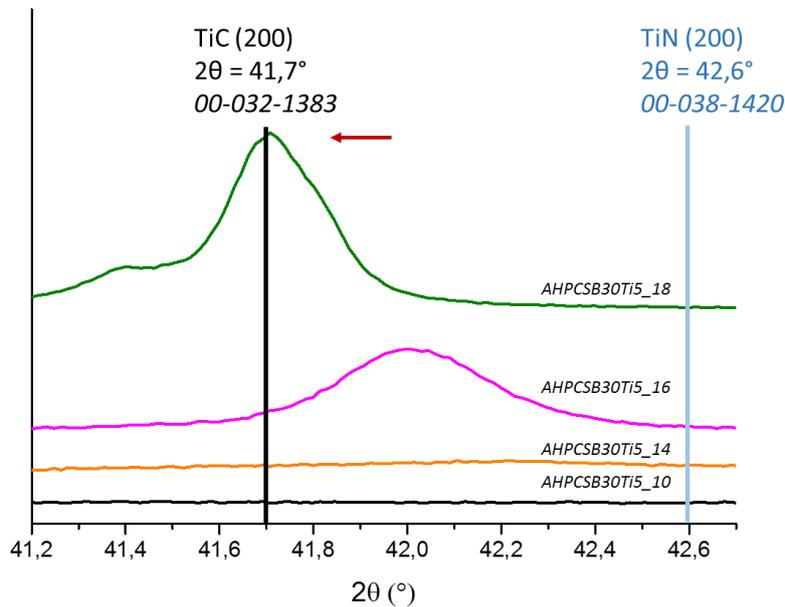


Figure III-32 : Évolution en température de la position du pic (200) de la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) par DRX dans les échantillons **AHPCSTi5B30_T** ($T = 10, 14, 16, 18$)

On observe ici que la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$) est caractéristique de la signature de la phase TiC dans l'échantillon **AHPCSB30Ti5_18** conduisant ainsi à un matériau exempt d'azote et composé des phases TiC et SiC. Les échantillons caractérisés par DRX et spectroscopie Raman ont donc été étudiés par spectroscopie EDX. Les valeurs obtenues sont moyennées à partir de 3 pointées de composition (Tableau III-8).

Tableau III-8 : Analyses élémentaires par EDX des échantillons **AHPCSTi5_T** ($T = 10, 14, 16, 18$)

| Echantillons | Ti (m%) | Si (m%) | C (m%) | N (m%) | O (m%) | B (m%) | Si/Ti |
|-----------------------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| AHPCSB30Ti5_10 | 12 | 26 | 36 | 20 | 3 | 3 | 3,7 |
| AHPCSB30Ti5_14 | 14 | 29 | 35 | 16 | 3 | 3 | 3,5 |
| AHPCSB30Ti5_16 | 15 | 32 | 36 | 11 | 3 | 3 | 3,6 |
| AHPCSB30Ti5_18 | 10 | 49 | 38 | 0 | 0 | 3 | 8,4 |

La principale observation concerne l'importante perte d'azote entre 1400°C et 1800°C alors que le taux de carbone est stable. On peut confirmer que la phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)

s'assimile plutôt à une phase TiC après pyrolyse à 1800°C puisque la teneur en azote de l'échantillon **AHPCSB30Ti5_18** est nulle. Comme attendu le taux d'oxygène diminue également avec l'élévation de la température de traitement thermique. A l'inverse, le taux de bore reste constant alors que la proportion de titane diminue assez nettement entre 1400 et 1800°C. Un nanocomposite TiC/SiC composé de phases secondaires carbone et bore est obtenu après pyrolyse à 1800°C. Sa formule chimique calculé à partir des résultats d'EDX est $Si_{1.0}Ti_{0.1}C_{1.8}B_{0.2}$ ce qui donne 70,8 m% de SiC, 10,6 m% de TiC, 14,8 m% de C libre et 3.8 m% de bore. Néanmoins, ces résultats doivent être confirmés plus précisément à l'aide des analyseurs NOH et C et de la technique ICP-OES.

III.4. Conclusions des travaux menés sur le système TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C

La réaction entre l'AHPCS et le BDMS favorise les réactions d'hydroboration tandis que l'ajout de TDMATi tend plutôt à introduire des groupements de fin de chaîne $Ti(N(CH_3)_2)_x$. Le comportement thermique de ce polymère jusqu'à 1000°C est très proche de celui sans bore (1^{ère} partie du chapitre) et une céramique amorphe de formule $Si_{1.0}Ti_{0.3}C_{3.3}N_{1.6}B_{0.3}O_{0.2}$ est obtenue. Sa composition indique une forte teneur en azote et en carbone par rapport au même échantillon sans bore sans que nous puissions en donner les raisons pour l'azote bien qu'il semble qu'une certaine proportion d'azote soit liée au bore. La céramique est stable jusqu'à 1400°C, température à laquelle elle forme un nanocomposite TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(B,N)C qui se décompose par perte d'espèces azotés pour former un nanocomposite TiC/SiC composé de phases secondaires carbone et bore à 1800°C .

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, l'incorporation chimique de titane et de bore dans un polycarbosilane commercial a été étudiée pour conduire à la formation de nanocomposites $TiC/Si(B,N)C$ pouvant répondre aux problématiques de développement actuelles des absorbeurs solaires.

La première partie de ce chapitre a concerné la synthèse d'un précurseur de ces nanocomposites par réaction entre l'AHPCS (précurseur SiC) et le TDMATi (précurseur phase TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)). L'importante réactivité des deux composés permet d'incorporer à façon des quantités contrôlées d'azote, de carbone et de titane dans le précurseur à travers le rapport molaire AHPCS/TDMATi (et donc le rapport atomique Si/Ti). Des précurseurs avec différents rapports atomique Si/Ti ont été caractérisés par spectroscopie IRTF et RMN à l'état solide. Leur conversion en céramiques amorphes jusqu'à $1000^\circ C$ a été étudiée par ATG couplée à la spectrométrie de masse et des intermédiaires de pyrolyse ont été isolés à certaines températures et caractérisés par spectroscopie IRTF et RMN à l'état solide. Le rapport atomique Si/Ti influence le rendement céramique des polymères ainsi que la structure et la composition (environnement chimique autour de Si notamment) des céramiques générées à $1000^\circ C$. Celles-ci sont amorphes et reste stables jusqu'à une température de $1400^\circ C$ où des nanocomposites TiC_xN_{1-x} (avec $0 \leq x \leq 1$)/Si(N)C sont obtenus. L'élévation de la température au-dessus de $1400^\circ C$ impose des changements compositionnels et structuraux en raison de réactions de carbo-réduction des phases oxydes (minoritaires) et nitrures/carbonitrures (majoritaires) présentent dans les nanocomposites. Ces réactions conduisent à une décomposition thermique des nanocomposites par libération de différentes espèces gazeuses telles que le diazote pour conduire à des nanocomposites TiC/SiC contenant du carbone libre et des traces d'azote après pyrolyse à $1800^\circ C$. Ces nanocomposites doivent être préparés sous forme d'objets massifs pour leur application ce qui n'est pas envisageable par pressage à chaud des polymères en raison d'un trop faible degré de réticulation. Dans ce contexte, la seconde partie a consisté à introduire du bore via la réaction de l'AHPCS avec le BDMS préalablement à la réaction avec le TDMATi. Peu de changements sont observés dans la chimie et le comportement thermique de ces précurseurs. On note cependant que les nanocomposites générés à $1400^\circ C$ sont beaucoup moins stables en température en raison notamment d'une teneur en azote très élevée (dont une partie semble liée au bore) et des nanocomposites TiC/SiC composés de phases secondaires carbone et bore sont obtenus après traitement thermique à $1800^\circ C$. Cette approche présente toutefois un avantage clair par rapport à celle développée dans la première partie de ce chapitre : les précurseurs sont solides et semblent présenter les propriétés requises pour être mise en forme par pressage à chaud. C'est ce que nous détaillerons dans la première partie

du chapitre 5 qui se consacre à l'élaboration d'objets massifs à partir des polymères présentés dans ce chapitre.