(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 684 090**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 14683**

(51) Int Cl[5] : C 01 B 31/06, B 01 J 3/06

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 27.11.91.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 28.05.93 Bulletin 93/21.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Etablissement public dit : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** Nunez-Regueiro Manuel.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Cabinet Nony & Cie Conseils en Brevets d'Invention.

(54) Utilisation de fullerènes comme produits de départ dans la fabrication de diamant.

(57) Utilisation d'au moins un fullerène comme produit de départ dans la fabrication de diamant massif, par compression d'un échantillon dudit produit de départ à une pression suffisante.

En opérant dans des conditions non hydrostatiques, on peut obtenir notamment du diamant polycristallin à température ambiante.

FR 2 684 090 - A1

L'invention a pour objet l'utilisation de fullerènes comme produits de départ dans la fabrication de diamant massif.

On sait que le diamant est une forme allotropique du carbone, dont les caractéristiques uniques permettent de nombreuses applications industrielles : le diamant constitue le matériau le plus dur actuellement connu ; c'est également le matériau ayant, à température ambiante, la conductivité thermique la plus élevée ; il résiste à la chaleur et aux agents chimiques comme les acides ; c'est un bon isolant, mais il peut aussi être dopé pour produire des semi-conducteurs de type p ou n ; il a une faible constante diélectrique ; et il est transparent à la lumière visible et à l'infrarouge.

Actuellement on prépare de façon industrielle des diamants synthétiques destinés à la réalisation d'outils de coupe, de broyage ou de polissage. Le diamant est fabriqué par conversion à partir du graphite, dans des conditions de température et de pression suffisantes. On utilise actuellement, pour la production industrielle, la conversion du graphite dissous dans le nickel fondu, à des pressions supérieures à 5 GPa et à des températures dépassant 1500 K ; voir par exemple F.P. Bundy et al. Nature 176, 51 (1955).

On a décrit récemment une nouvelle famille d'allotropes du carbone : les fullerènes. Il s'agit de molécules dans lesquelles les atomes de carbone sont assemblés de façon à former une sorte de cage. Les molécules de fullerène peuvent être théoriquement conçues comme étant obtenues à partir du pliage de plans graphitiques hexagonaux, mais pour que cette structure puisse se refermer sur elle-même, il faut remplacer certains hexagones par des pentagones. Le plus petit constituant stable de la série fullerénique C_{2n} connu est le C_{32}. Le plus abondant est le C_{60}, dont les atomes de carbone sont inscrits dans une sphère.

On connait maintenant des procédés permettant de préparer des fullerènes de façon industrielle : voir par exemple K. Kraetschmer et al. Nature 347, 354 (1990). Certains fullerènes ou mélange de fullerènes sont actuellement disponibles dans le commerce.

Des essais de compression du fullerène C_{60} ont été décrits par S.J. Duclos et al. Nature, 351, 380-382 (1991).

Ces auteurs ont observé que le C_{60} est stable jusqu'à une pression d'au moins 20 GPa, en opérant dans des conditions hydrostatiques, c'est-à-dire avec une pression sensiblement uniforme en tout point du volume de la cellule de compression. En opérant dans des conditions non hydrostatiques (c'est-à-dire en l'absence d'un milieu liquide transmetteur de pression), les mêmes auteurs ont observé, par diffraction des rayons X,

une faible modification des raies résultant apparemment d'une légère transformation critallographique.

D'autres auteurs ont fait l'hypothèse, sur la base de considérations théoriques, de l'existence possible d'une transformation de fullerène, par compression, en un matériau plus dur que le diamant, conservant la structure moléculaire en cage ; voir R. S. Ruoff et A. L. Ruoff, Appl. Phys. Lett. 59 (13) 1553-1555 (1991).

En étudiant la compression de fullerène, les auteurs de la présente invention ont observé, de façon inattendue, l'obtention de cristaux de diamant dans une expérience dans laquelle, de façon accidentelle, les enclumes de l'appareil à haute pression utilisé n'avaient pas été montées parallèles.

Cette découverte, et les études qui l'ont suivie, montrent pour la première fois qu'il est possible d'obtenir du diamant massif à partir de fullerène, cette conversion pouvant être effectuée de façon rapide à température ambiante à des pressions accessibles industriellement. Il est possible d'abaisser la pression soit en opérant dans des conditions non hydrostatiques, soit en chauffant à une température suffisante.

L'invention a donc pour objet l'utilisation d'au moins un fullerène comme produit de départ dans la fabrication de diamant massif, notamment polycristallin, par compression d'un échantillon dudit produit de départ à une pression suffisante.

Dans la présente demande, l'expression "diamant" désigne aussi bien le diamant que du diamant dopé ou un carbone dur amorphe transparent qui sera décrit ci-après.

Pour mettre en oeuvre cette nouvelle utilisation des fullerènes, on opère dans des appareils générateurs de hautes pressions (HP) ou générateurs de hautes pressions et hautes températures (HP-HT). De tels appareils sont connus. Les cellules de traitement HP ou HP-HT sont généralement constituées d'une enveloppe annulaire (ou joint annulaire) d'un matériau transmettant la pression, déposée sur une enclume en matériau très dur (carbure de tungstène ou diamant). Le matériau à comprimer, disposé ou non dans une capsule métallique, est introduit dans la partie évidée de ladite enveloppe annulaire. La compression est assurée par une seconde enclume actionnée par un piston dans une direction parallèle à l'axe de l'enveloppe annulaire. Dans d'autres appareils, les deux enclumes sont actionnées l'une vers l'autre par un piston. Dans les appareils HP-HT, la cellule de traitement comporte en outre un four permettant de chauffer l'échantillon.

On a donc découvert qu'en opérant à une pression suffisante, il est possible d'obtenir une conversion des fullerènes en diamant, et que la pression de conversion peut être abaissée notamment en opérant dans des conditions non hydrostatiques. Pour cela, il faut en particulier opérer sans mettre l'échantillon à comprimer au sein d'un milieu (type stéatite) transmetteur de pression. En fait, pour permettre un abaissement notable de la pression de conversion en diamant cristallin, il est nécessaire d'opérer dans des conditions de non-hydrostaticité suffisantes. Ces conditions peuvent être déterminées aisément dans chaque cas, par de simples expériences de routine.

On opérera donc de préférence en effectuant la compression de façon à créer au sein de l'échantillon un gradient de pression suffisant pour abaisser la pression à appliquer jusqu'à une valeur prédéterminée. Les conditions pour créer ce gradient de pression peuvent être facilement déterminée expérimentalement dans chaque cas. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il est généralement nécessaire de créer au sein de l'échantillon un gradient de pression supérieur à 1 GPa/mm. De préférence, on établira un gradient de pression au moins égal à 1,5 GPa/mm et en particulier au moins égal à 2 GPa/mm. Les gradients de pression peuvent être déterminés, notamment dans un plan perpendiculaire à l'axe de la poussée, selon les méthodes connues.

Pour obtenir de tels gradients, on peut par exemple placer l'échantillon de façon excentrée, en remplaçant le joint annulaire de pyrophyllite par un joint dissymétrique de forme convenable (avec partie évidée excentrée). On peut également interposer entre au moins l'une des enclumes et l'échantillon une pièce en matériau dur, par exemple en carbure de tungstène, en forme de coin, ayant une première face coïncidant avec la surface de l'enclume tandis que la face opposée, en contact avec l'échantillon, n'est pas parallèle à la première face et fait avec elle par exemple un angle de 1 à 5°.

L'invention permet donc la mise en oeuvre d'un procédé de fabrication de diamant massif. Pour effectuer la montée en pression, on peut opérer sans précautions particulières, à la vitesse d'augmentation de la pression permise par l'appareil.

On augmente ainsi la pression jusqu'à une valeur suffisante, pouvant être déterminée par des expériences de routine, généralement comprise entre 15 et 25 GPa. Selon l'expérience des inventeurs, il suffit d'augmenter la pression jusqu'à l'émission d'un léger bruit ressemblant à celui d'une faible explosion. On peut ainsi obtenir du diamant à température ambiante.

On peut également opérer en effectuant la compression dans des conditions hydrostatiques, mais il faut appliquer des pressions plus élevées, ou utiliser un flux ou catalyseur.

Dans le cas ou l'on opère de façon suffisamment non-hydrostatique, on obtient du diamant polycristallin. Dans le cas d'une compression hydrostatique ou faiblement non-hydrostatique, on obtient du carbone dur amorphe transparent, comme cela sera précisé ci-après.

Dans tous les cas, on peut abaisser la pression de conversion des fullerènes en diamant en chauffant l'échantillon à une température suffisante. De préférence, on opère à une température inférieure à 1000°C environ.

Le produit de départ est choisi parmi les fullerènes dopés ou non, substitués ou non, ou leurs mélanges. Parmi les fullerènes utilisables, on citera notamment les fullerènes C_{32}, C_{44}, C_{50}, C_{58}, C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{84}, C_{90} et C_{94}, ainsi que lesdits fullerènes à l'état dopé, et/ou substitués, qui peuvent être obtenus notamment comme décrit par R.F. Curl et R.E. Smalley, Scientific American, Octobre 1991, pp 32-41. Les fullerènes dopés sont par exemple du type M_xC_{2n}, avec n étant un entier au moins égal à 16, x étant un nombre supérieur à zéro représentant le nombre moyen d'atomes d'agent dopant par molécule de fullerène, M étant l'agent dopant, notamment un métal tel que les alcalins ou les alcalino-terreux, ou un métalloïde tel que l'iode. De tels produits de départ dopés sont connus. Ils permettent de préparer éventuellement un diamant dopé.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une variété de carbone dur amorphe et transparent, caractérisé par le fait que l'on comprime, dans un appareil générateur de hautes pressions, une poudre constituée d'au moins un fullerène, dans des conditions sensiblement hydrostatiques (c'est-à-dire sans utiliser des conditions opératoires particulières permettant de favoriser la non-hydrostaticité), à une pression suffisante, facilement d2terminable expérimentalement.

Par exemple, dans le cas du C_{60}, on obtient cette transformation en carbone dur amorphe et transparent à une pression de 20 ± 5 GPa environ.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLE 1 :

On opère dans un appareil générateur de hautes pressions décrit par B. Bellarbi, thèse intitulée "Appareillage de très haute pression pour les mesures de transport à basse température", présentée le 9 Décembre 1983 à l'Université Scientifique et Médicale et l'Institut National Polytechnique de Grenoble (France). On utilise comme produit de départ une poudre de fullerène C_{60} purifiée par chromatographie selon les méthodes connues. On a utilisé également comme produit de départ une poudre constituée principalement par un mélange de C_{60} et de C_{70}, à 2-12 % de C_{70}, commercialisée par Strem Chemicals.

La poudre est introduite dans le creux central d'un joint de pyrophyllite placé sur l'enclume de l'appareil et maintenu à l'aide d'un joint de colle époxy (marque Araldite). Dans cette expérience, le disque en alliage Cu-Be servant à supporter l'enclume de diamant fritté, s'était déplacé pendant le montage, de sorte que l'enclume qu'il supportait n'était pas exactement parallèle à la seconde enclume. Après montée en pression à une vitesse de 1 GPa/min environ, jusqu'à une pression de 20 $\pm$ 5 GPa. On a arrêté de comprimer, en pratique, après avoir entendu le léger bruit analogue à celui d'une très faible explosion.

Après avoir ramené la pression à la pression atmosphérique, et ouvert l'appareil, on observe, à l'intérieur du joint de pyrophyllite, une masse brillante et transparente dont l'analyse par diffraction des rayons X montre qu'il s'agit de diamant polycristallin.

EXEMPLE 2 :

Dans une autre expérience, on a introduit dans la cellule, entre l'enclume et la poudre à comprimer, un "coin" constitué par un fragment de lame de rasoir. Ici encore, après compression à 20 GPa environ, on a obtenu une conversion en diamant polycristallin.

EXEMPLE 3 :

Dans une autre expérience, on a opéré dans des conditions modérément non-hydrostatiques, c'est-à-dire avec enclumes parallèles, sans interposition d'un coin, et sans adjonction de milieu transmetteur de pression. Dans ce cas, après compression jusqu'à 20 $\pm$ 5 GPa, environ, on a également entendu un bruit de faible explosion. Après retour à la pression ambiante, on a observé que la cellule contenait une variété de carbone très

dure, transparente et amorphe. L'étude aux rayons X ne permet pas d'observer de diffraction.

Alors que, par la méthode de diffraction d'électrons, les échantillons de diamant polycristallin, préparés selon les exemples précédents, se caractérisent par trois anneaux de diffraction, avec le carbone dur amorphe transparent obtenu ici, on n'observe que l'anneau principal et un deuxième anneau, de faible intensité.

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un fullerène comme produit de départ dans la fabrication de diamant massif, par compression d'un échantillon dudit produit de départ à une pression suffisante.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'on effectue ladite compression dans des conditions non hydrostatiques.

3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'on effectue ladite compression de façon à créer au sein de l'échantillon un gradient de pression suffisant pour abaisser la pression de conversion du fullerène en diamant jusqu'à une valeur prédéterminée.

4. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit gradient de pression est supérieur à 1 GPa/mm.

5. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit gradient de pression au moins égal à 1,5 GPa/mm.

6. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit gradient de pression au moins égal à 2GPa/mm.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que l'on opère à une pression de 15-25 GPa.

8. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que l'on effectue ladite compression dans des conditions hydrostatiques.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'on opère à température suffisante pour abaisser la pression de conversion du produit de départ en diamant jusqu'à une valeur prédéterminée.

10. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que l'on opère à une température inférieure à 1000°C environ.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que ledit produit de départ est choisi parmi les fullerènes dopés ou non, substitués ou non.

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que lesdits fullerènes sont choisis parmi ceux de formule C_{2n}, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 16.

13. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée par le fait que ledit fullerène est choisi parmi les fullerènes C_{32}, C_{44}, C_{50}, C_{58}, C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{84}, C_{90} et C_{94}, ainsi que lesdits fullerènes à l'état dopé, et/ou substitués.

2684090

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FR 9114683
FA 465034

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
D,A	NATURE. vol. 351, 30 Mai 1991, LONDON GB pages 380 - 382; S.J.DUCLOS ET AL.: '"Effects of pressure and stress on C60 fullerite to 20 GPa"'	
A	SCIENCE. vol. 252, 31 Mai 1991, LANCASTER, PA US pages 1288 - 1290; J.E.FISCHER ET AL.: '" Compressibility of solid C60 "'	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 8, 24 Février 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 67878Z, Y. WANG ET AL.: '" Stiffness of a solid composed of carbon (C60) clusters "' page 557 ; * abrégé * & PHYS. REV. B: CONDENS. MATTER vol. 44, no. 12, 1991, pages 6562 - 6565;	
D,A	APPLIED PHYSICS LETTERS. vol. 59, no. 13, 23 Septembre 1991, NEW YORK US pages 1553 - 1555; R.S.RUOFF ET AL.: '" The bulk modulus of C60 molecules and crystals: A molecular mechanics approach "'	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)

B01J

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
11 AOUT 1992	BREBION J.C.

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant